

Die Eindeutigkeit und Empfindlichkeit analytischer Methoden in Abhängigkeit von komplexchemischen Faktoren.

Von Dr. FR. FEIGL.

II. Chemisches Universitäts-Institut Wien.

Vorgetragen im Berliner Bezirksverein am 12. Januar 1926.

(Eingeg. 29. Jan. 1926.)

Die Koordinationslehre hat sämtliche Gebiete der Chemie mehr oder weniger weitgehend und nachhaltig beeinflusst, indem sie neue Ideen und Vorstellungen entwickeln konnte, die geeignet waren, vielfachen Untersuchungen neue Richtungen zu weisen und neue Erklärungsmöglichkeiten zu bieten. Auch die analytische Chemie hat sich diesem Einfluß nicht entzogen, und wenn wir auch erst in neuerer Zeit von einer bewußten Beziehung zwischen der Koordinationslehre und der analytischen Arbeits- und Forschungsmethodik sprechen können, so dürfen wir nicht übersehen, daß koordinationschemische oder komplexchemische Reaktionen, d. h. Reaktionen, bei denen die Betätigung von Nebenvalenzwirkungen im Sinne A. Werners eine Rolle spielen, bei zahlreichen klassischen Methoden schon vielfach verwendet werden. Um nur ein Beispiel von vielen anzuführen, sei darauf hingewiesen, daß sämtliche jodometrisch-maßanalytischen Methoden infolge der geringen Wasserlöslichkeit des Jods unmöglich wären, wenn nicht die nebenvalenzmäßige Koordination des elementaren Jods an das Jodion bestünde ($J + J_2 \rightarrow [J \cdots J_2]$), die es uns erlaubt, Jod-(Jodkali)-Lösungen von wechselnder Stärke herzustellen. Aber nicht bloß im Bereiche der praktischen Anwendung, auch für die Erklärung des Chemismus zahlreicher, analytisch wichtiger Vorgänge, insbesondere im Hinblick auf sogenannte anormale Reaktionen hat die Koordinationslehre so Wertvolles geleistet, daß sie auch für die theoretischen Grundlagen der analytischen Chemie eine Bedeutung besitzt, die jener der Ionenlehre kaum nachstehen dürfte.

Viel wichtiger als die Aufzeigung dessen, was die Koordinationslehre in der klassischen analytischen Chemie bedeutet, erscheint die Feststellung, was sie für die weitere Entwicklung dieser Wissenschaft zu leisten vermag, und dies läßt sich am besten an den Hilfsmitteln erkennen, die sie uns für die Bearbeitung aktueller analytischer Probleme an die Hand gibt. Die chemische Analyse hat ja nur das eine Ziel zu verfolgen: Für den Nachweis und die Bestimmung von Stoffen die denkbar einfachste Möglichkeit zu bieten, bei völliger Exaktheit der Ergebnisse. Von der Erreichung dieses Ziels sind wir heute, trotz der vielfältigen Reaktionen, die wir in der chemischen Analyse verwenden, noch weit entfernt; wir kommen demselben aber näher, wenn wir neue und analytisch auswertbare Reaktionen aufsuchen und an diese die Forderung nach höchster Eindeutigkeit und höchster Empfindlichkeit stellen.

Die Notwendigkeit, zu spezifischen Reaktionen zu gelangen, erhellt aus der Fülle von Methoden und Arbeitsvorschriften, die für den Nachweis und die Bestimmung von Stoffen in der anorganischen Analyse angegeben wurden. Sie ist dadurch bedingt, daß ja nur höchst selten ein Stoff isoliert vorliegt, sondern wir es in der Regel mit einem Gemisch zu tun haben, wobei auf mitgelöste Körper Rücksicht zu nehmen ist. Eine Vereinfachung und ein Abbau von Vorschriften ist wohl

nur dadurch herbeizuführen, daß die derzeit noch geringe Zahl von Reaktionen, die nur einem Stoff eigentümlich sind („Spezialreaktionen“) und solche, deren gleichzeitige Wirksamkeit sich auf möglichst wenig Stoffe beschränkt („spezifische Reaktionen“) eine wesentliche Vermehrung erlährt.

Es ist aber auch die eindeutigste Reaktion von geringem Wert, wenn sie nicht gleichzeitig empfindlich ist; denn das Vorliegen eines Stoffes in höherer Konzentration kann als Ausnahmefall gelten, viel häufiger handelt es sich darum, kleine und kleinste Mengen eines Stoffes neben größeren Mengen eines anderen zu bestimmen; auch verlangen, ganz abgesehen von Gründen der Zeit- und Materialersparnis, zahlreiche Wissensgebiete, denen die analytische Chemie als Helferin zu dienen hat, bei der Wichtigkeit kleiner Stoffmengen im Getriebe der Natur, immer dringender den Ausbau von analytischen Methoden im Sinne jener Arbeitsrichtung, die sich von der Quantität des Untersuchungsmaterials unabhängig macht — der Mikrochemie.

Die derzeit vornehmlich angewendeten klassischen Methoden der qualitativen Mikroanalyse werden diesen Anforderungen noch keineswegs stets und im vollen Umfang gerecht. Wohl gestatten sie durchweg den Nachweis absolut kleiner Substanzmengen, d. h. ihre „Mengenempfindlichkeit“ ist groß, aber wenn nicht übersehen wird, daß auch in einem Mikrotropfen bei einer Kristallfällung oder dgl. stets noch Wasser als Ballast zugegen ist, dann ergibt sich oft nur eine recht geringe „Konzentrationsempfindlichkeit“ (d. i. Empfindlichkeit im makrochemischen Sinne). Als ein Beispiel für diese häufig wiederkehrende Nichtübereinstimmung zwischen Mengen- und Konzentrationsempfindlichkeit sei der Aluminium-Nachweis mittels der Caesium-Alaunreaktion angeführt. Durch diese läßt sich in einem Mikrotropfen (1 cmm) noch $0,35 \mu\text{g}$ Aluminium erkennen; das ist absolut gewiß eine außerordentlich geringfügige Menge, im Verhältnis zur gleichzeitig vorhandenen Wassermenge von $999,65 \mu\text{g}$ entspricht dies jedoch lediglich einer Verdünnung von 1 : 2858. J. Donau¹⁾ gibt daher auch an, daß eine auf Aluminium zu prüfende Lösung nicht unter 0,2 % Aluminium enthalten darf, demnach eine recht beträchtliche Konzentration besitzen muß, falls obiger mikrochemischer Nachweis noch gelingen soll. Wenn es auch noch empfindlichere mikrochemische Reaktionen gibt als die eben angegebene, so führt in der Mehrzahl aller Fälle ein mikrochemischer Nachweis doch bloß dann zum Ziele, wenn, das Vorliegen von genügend Untersuchungsmaterial vorausgesetzt, auch ein makrochemischer Nachweis gelingt, und es handelt sich dann gewissermaßen lediglich um eine durch die Verfeinerung der Meß- und Beobachtungsmethoden bewirkte Parallelverschiebung der Makroanalyse ins „Mikrohafte“. Dies ist zweifellos ein Nachteil, auf den hinzuweisen jedoch umso notwendiger ist, weil er häufig übersehen wird und dann zu einer Überschätzung dessen führt, was die Mikroanalyse derzeit zu leisten vermag und auch auf welche Fälle sie jetzt vielfach noch beschränkt bleiben muß.

Dieser Nachteil kann nur durch die Anwendung außerordentlich empfindlicher Reaktionen überwunden werden, auch wird bei der Erfüllung der an die Mikroanalyse zu stellenden Forderung nach der Erfäßbarkeit

¹⁾ Die Arbeitsmethoden der Mikrochemie, 1913, S. 20.

absolut und relativ kleiner Substanzmengen die Durchführungstechnik einer Reaktion, die bisher vielfach als ein Kriterium der Mikroanalyse gegolten hat, durchaus gleichgültig, was sehr wesentlich ist, weil eine außerordentliche Vereinfachung in der Methodik der Mikroanalyse erzielt werden²⁾ kann, wenn von der Verwendung des Mikroskopes und der Verarbeitung kleiner Flüssigkeitsvolumina abgesehen werden darf.

Nach dem bisher Gesagten besitzen demnach die Spezifität und die Empfindlichkeit von Reaktionen für die chemische Analyse die allergrößte Wichtigkeit. Diese Eigenschaften stehen in engster Abhängigkeit von koordinationschemischen Faktoren, und darin ist die Bedeutung der Koordinationslehre für die analytische Chemie begründet.

Die Koordinationslehre hat zuerst die Möglichkeit geboten, eine einheitliche Systematik nahezu sämtlicher anorganischer und organischer Verbindungen zu schaffen (s. R. Weinland³⁾ und P. Pfeiffer⁴⁾). In die Klassen der Ein- und Anlagerungsverbindungen, sowie der Innerkomplexsalze lassen sich jetzt fast alle Verbindungen einfügen, die vordem, solange lediglich ein starres Hauptvalenzschema anzuwenden versucht wurde, strukturell nicht einheitlich gedeutet werden konnten. Die für solche Verbindungen heute schon selbstverständlichen Koordinationsformeln geben vielfach einen, früher nicht formelgemäß darstellbaren, Ausdruck für Eigenschaften von Verbindungen, darunter natürlich auch solcher, die analytisch auswertbar sind.

Wenn der Zusammenhang der Bestandteile einer Verbindung nicht bloß durch Haupt- sondern auch durch Nebenvalenzen herbeigeführt werden kann, so sagt das aus, daß die Möglichkeit bestehen müsse, zu einem Einbau eines zu erfassenden Stoffes in einen hochatomigen Verband zu gelangen. Das ist analytisch von großer Bedeutung, denn in der Regel setzt jede Analyse in der wässrigen Lösung ein, und die Bildung einer hochatomigen Verbindung kann, worauf F. Ephraïm hingewiesen hat, durch die Verstärkung der Unähnlichkeit zum Lösungsmittel Unlöslichkeit herbeiführen. Ist bei derartigen Fällungsreaktionen die Abscheidungsform auch zugleich eine Wägungsform, so ist darin ein geringer Prozentgehalt an zu bestimmendem Stoff von allergrößtem Vorteil, weil der Ballast durch die anderen Baubestandteile nicht nur ein Polster gegen unvermeidliche Analysenfehler darstellt, sondern auch ganz kleine Stoffmengen in hochgewichtige und damit wägbare Reaktionsprodukte überführen kann, was insbesondere für die quantitative Mikroanalyse von Wichtigkeit ist, da sie dann auch die gewichtsmäßige Erfassung kleiner Stoffmengen ermöglicht.

Wir dürfen heute nach dem Stand der Chemie komplexer Verbindungen annehmen, daß nahezu sämtliche Elemente befähigt sind, Nebenvalenzwirkungen zu entfalten; es kommt dann, wenn es sich darum handelt, dieselben analytisch auszuwerten, vornehmlich auf den jeweiligen Partner an, der eine solche Absättigung bewerkstelligen kann. Das hängt wahrscheinlich mit der Abstufung der Intensität derartiger Nebenvalenzwirkungen zusammen, die zweifellos auch vom Feinbau der Atome und Moleküle bedingt ist. Die meisten Reaktionen, die wir als spezifisch bezeichnen dürfen, führen zu Komplexverbindungen, was den Anschein erweckt, als ließen sich feinere Eigen-

schaftsunterschiede von Elementen analytisch überhaupt nur durch Nebenvalenzwirkungen erfassen; darin läge aber der engste Zusammenhang mit dem analytischen Problem der Spezifität. Wenn es sich nun darum handeln soll, Nebenvalenzwirkungen abzusättigen, dann spielt vor allem die Stellung nebenvalenzbegabter Atome im Molekülverband eine bedeutende Rolle, ganz besonders bei Innerkomplexsalzen, in denen die haupt- und nebenvalenzmäßige Atomverknüpfung zu Ringschlüssen führt, für deren Beständigkeit die Zahl der Ringglieder maßgebend ist; hier setzt nun die Bedeutung organischer Verbindungen für die chemische Analyse ein. Lediglich ihr Aufbau gibt für die Variation von nebenvalenzbegabten Atomen und Atomgruppen nach Art und Stellung den weitesten Spielraum, und dies neben dem schon früher begründeten Vorteil der Hochatomigkeit.

Es kommt bei der Verwendung von komplexen Verbindungen noch eine weitere Wirkungsmöglichkeit hinzu, die analytisch durch ihre Auswertbarkeit bedeutungsvoll ist, das ist das Auftreten von Farbeffekten, was vornehmlich in organischer Bindung erfolgen kann. Nicht nur um die Farbwirkung von in organischen Stoffen bereits vorhandenen chromophoren Gruppen handelt es sich, sondern um das Neuentstehen von Farbigkeit aus nichtfarbigen Komponenten. Wir gelangen so zu Farbreaktionen, in denen häufig die Paarung von Spezifität und Empfindlichkeit zu konstatieren ist. Hier sind es vor allem die Innerkomplexsalze, die solche Wirkung zeigen. Bei der Beteiligung organischer Komponenten am Aufbau von Komplexverbindungen kehren häufig die Eigenschaften organischer Verbindungen wieder, was begreiflich ist, wenn die anorganische Komponente gewissermaßen verdeckt ist. So kommt es dann zur Löslichkeit in organischen Flüssigkeiten, was die Ausschüttelung gefärbter Verbindungen erlaubt, die dadurch in einem kleinen Volumen anzureichern und deutlich sichtbar zu machen sind.

Noch ein Umstand ist bei Komplexverbindungen durch seine Auswertbarkeit analytisch bedeutungsvoll, und das ist die Möglichkeit einer Reaktionsverschiebung. Diese kann in einer Maskierung gegen ein normalerweise wirkendes Fällungsmittel bestehen, oder in einer erhöhten Reaktionsfähigkeit bestimmter Liganden in komplexer Bindung.

Die analytische Forschungsarbeit, die auf die Ermittlung neuer spezifisch wirksamer und empfindlicher Reagentien hinarbeitet, muß daher die Ergebnisse der Koordinationslehre sinngemäß beachten und verwerten; ihr eröffnet sich damit vor allem das ungeheuer Reservoir organischer Verbindungen, wenn auf das Vorhandensein oder auf die Einführung nebenvalenzbegabter Gruppen geachtet wird. Hierzu ist, um von rein empirischen Versuchen unabhängig zu werden, vor allem ein Einblick in die Beziehungen zwischen Atomgruppierung und spezifischer Affinität erforderlich, worüber systematische Untersuchungen bisher noch fehlen und die allein uns in den Stand setzen könnten, Reagentien von bestimmten analytischen Eigenschaften aufzubauen.

Es sei daher gestattet, über einige diesbezügliche Untersuchungen kurz zu berichten und an einigen Fällen sowohl die Berechtigung solcher Untersuchungen als auch die der Anwendung von Komplexreaktionen für den Ausbau der praktischen Analyse darzutun^{4a)}.

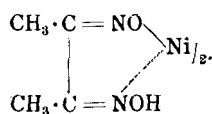
²⁾ F. Feigl, Tüpfel- und Farbreaktionen als mikrochemische Arbeitsmethoden, Mikrochemie I, 4 [1923].

³⁾ Einführung in die Chemie der Komplexverbindungen, 2. Aufl. 1 24, Stuttgart.

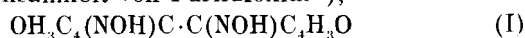
⁴⁾ Organische Molekülverbindungen, 1922, Stuttgart.

^{4a)} An dieser Stelle sei bemerkt, daß der Einladung des Bezirksvereins entsprechend, im Nachfolgenden fast durchweg über solche Untersuchungen berichtet wird, die der Vortragende im Laufe der letzten Jahre mit seinen Mitarbeitern durchgeführt hat. Es muß aber darauf hingewiesen werden, daß erfreulicherweise neuerlich auch von anderen Fachgenossen

Ein wertvolles Objekt für Betrachtungen über Beziehungen zwischen Atomgruppierung und spezifischer Affinität bieten die α -Dioxime, $R \cdot C(NO)C(NO) \cdot R$. Ein Repräsentant dieser Körperklasse, die auf lösliche Verbindungen von Elementen der 8. Gruppe des periodischen Systems spezifisch wirkt, ist das bekannte Dimethylglyoxim $CH_3C(NO)C(NO)CH_3$, welches, bereits von L. Tschugaeff und O. Brunck⁵⁾ als Reagens auf Nickel in die analytische Praxis eingeführt, allgemeine Verwendung findet. Der hierbei entstehende scharlachrote Niederschlag besitzt den Aufbau eines Innerkomplexsalzes gemäß der Formel



An den Nickel-Dioximen läßt sich nun die Frage studieren, ob die intensive Farbe und die Unlöslichkeit auf die gleiche Ursache, in diesem Falle auf die innermolekulare Atomverknüpfung zurückzuführen ist, oder ob nicht etwa lediglich die Farbe so erklärt werden darf, die Wasserunlöslichkeit hingegen von der Wasserunlöslichkeit der organischen Komponente herrührt. Die Beantwortung dieser Frage ist auch von praktischer Bedeutung, denn so gut brauchbar das Dimethylglyoxim als Nickel-Reagens auch ist, so besitzt es dennoch den Nachteil, nicht wasserlöslich und daher nur in verdünnter alkoholischer Lösung (1%) verwendbar zu sein, auch wäre noch eine Verbesserung des Nickel-Reagens zu erzielen, wenn es gelänge, durch ein hochatomigeres Dioxim den Nickel-Gehalt in der Wägungsform noch weiter herabzudrücken. Eine Bearbeitung der Dioxime (in den letzten Jahren von Ponzio⁶⁾ durchgeführt) hat ergeben, daß diese Verbindungen durchweg intensiv rot bis rotgelb gefärbte wasserunlösliche Nickel-Salze von der oben angegebenen Koordinationsformel liefern, so daß die Farbe wohl zweifellos auf die in allen Verbindungen vorliegende innerkomplexe Atomverknüpfung zurückgeführt werden darf. Daß aber die Löslichkeit der Dioxime selbst in gar keiner Beziehung zu der stets vorhandenen Unlöslichkeit ihrer innerkomplexen Nickel-Salze steht, das zeigt uns das Beispiel der Wirksamkeit von Furildioxim⁷⁾,



und von Cyclohexandiondioxim⁸⁾



Beide Verbindungen, insbesondere II sind in Wasser erheblich löslich, ihre Nickel-Salze, in Farbe und Zusammensetzung allen übrigen Nickel-Dioximen analog, sind jedoch noch schwerer wasserlöslich als das Nickel-Dimethylglyoxim, was auch in dem bedeutend empfindlicheren Nickel-Nachweis zum Ausdruck kommt, der sich mit den letztgenannten Dioximen bewerkstelligen läßt⁹⁾.

der Verwendung von Komplexreaktionen jene Beachtung zugewendet wird, auf welche weitere Kreise aufmerksam zu machen, der Zweck des Vortrages und der Veröffentlichung ist.

⁵⁾ B. 38, 2520 [1905]; Z. ang. Ch. 20, 1844 [1907].

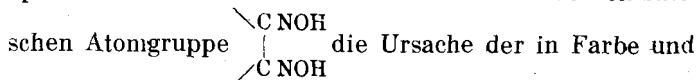
⁶⁾ S. letzte C. Bl. ab 1922.

⁷⁾ B. A. Soule, J. Am. Chem. Soc. 47, 981 [1925]; C. 1925, II, 222.

⁸⁾ O. Wallach, A. 437, 148 [1924].

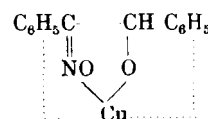
⁹⁾ Die Wirksamkeit des Furildioxims konnte ich schon vor drei Jahren mit einem Mitarbeiter feststellen; wir haben darüber nicht berichtet, weil die Darstellung des Furildioxims wohl nicht schwierig, jedoch nur mit außerordentlich geringen

Bemerkenswert dürfte noch sein, daß der Einbau von zwei orthoständigen NOH-Gruppen in den Benzol- oder Naphthalin-Ring kein Nickel-Reagens liefert, da die so entstehenden Verbindungen zweibasisch und nicht mehr innerkomplexbildend sind und dadurch auch gänzlich unspezifisch werden. Wir haben demnach in der einbasischen Atomgruppe



Unlöslichkeit zum Ausdruck kommenden Ni-Spezifität zu suchen, und das Ziel, ein wasserlösliches Nickel-Reagens herzustellen, das eine Verbindung mit geringem Nickel-Gehalt in der Wägungsform liefert, scheint jetzt nur noch eine Frage der Zeit zu sein.

Wenn wir die zu einer analytischen Auswertbarkeit führende Erzeugung von Komplexbindung und Unlöslichkeit auf die Wirksamkeit bestimmter Atomgruppen zurückführen wollen, die demnach gewissermaßen Träger analytischer „Funktionswerte“ sind, dann müssen wir nach dem Vorhergehenden annehmen, daß die Gruppe $> (CNOH)_2$ in den Dioximen einen zweifachen Funktionswert besitzt, nämlich den der Komplexierung und den der zur Unlöslichkeit führenden Beschwerung. In einer anderen organischen Körperklasse, den Acyloindioximen $RCH(OH) \cdot C(NO)H \cdot R'$ läßt sich zeigen, daß analytische Funktionswerte auch auf verschiedene Gruppen verteilt sein können. Im Benzoinoxim („Cupron“), $C_6H_5C(NO)CHOH \cdot C_6H_5$, liegt ein Spezialreagens auf Kupfer vor, das uns gestattet, dieses Element auch neben anderen in ammoniakalischer Lösung durch die Bildung eines sattgrünen Niederschlages (Versuch) nachzuweisen und quantitativ abzuscheiden¹⁰⁾. Die dabei entstehende Verbindung $[C_6H_5C(O) \cdot C(NO)C_6H_5]Cu$ stellt mit 22,02% Cu eine Wägungsform dar, welche einen weit geringeren Kupfer-Gehalt besitzt als sämtliche bisher gebräuchlichen Wägungsformen dieses Elementes und daher auch zur mikrochemischen Bestimmung dieses Elementes ausgezeichnet verwendbar ist¹¹⁾. Am bemerkenswertesten ist die Indifferenz dieser Kupfer-Verbindung gegenüber Ammoniak; wir wissen, daß die Koordination von Ammoniak-Molekülen an Kupfer-Salzen ganz besonders leicht erfolgt und zur Bildung von zumeist löslichen Cu-Amminsalzen führt, von welchen wir eine große Zahl kennen und eines derselben, das kornblumenblaue $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ ja auch analytisch verwenden. Die Ammoniak-Unlöslichkeit des Cu-Benzoinoximes wurde deshalb von mir auf die Bildung eines Innerkomplexsalzes von der Formel



zurückgeführt, in welchem das Gesamtaffinitätsfeld der Kohlenstoff-Doppelbindungen einer C_6H_5 -Gruppe je eine

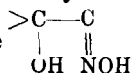
Ausbeuten möglich ist und dies natürlich der praktischen Einführung dieses Reagens im Wege steht. Inzwischen hat B. A. Soule (l. c.) das Furildioxim als Nickel-Reagens empfohlen. Das Cyclohexandiondioxim ist, wie aus Beleganalysen O. Wallachs (l. c.) hervorgeht und wie ich in mehrfachen Ni-Bestimmungen auch aus Gemischen feststellen konnte, dem Furildioxim weit überlegen. Jedoch ist auch hier die Darstellung des Präparates derzeit zu kostspielig und Versuche, das Reagens auf billige Weise herzustellen, haben bisher noch keinen Erfolg gehabt.

¹⁰⁾ F. Feigl, B. 56, 2032 [1923].

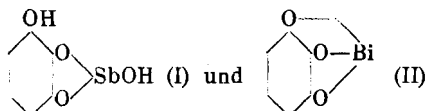
¹¹⁾ Über die diesbezügliche Anwendung des Cuprons vgl. R. Strebing, Mikrochemie 11, 8 [1924]; R. Strebing u. J. Pollak, Mikrochemie 2, 125 [1924]; M. Dreischulte, D. tierärztl. W. 33, 300 [1925].

Koordinationsstelle am Kupfer-Atom besetzt und daher in gleicher Weise wie eine NH_3 -Addition nebenvalenzab-sättigend wirkt. Durch die Untersuchung von 22 Acyloin-

oximen ließ sich zeigen¹²⁾, daß die Atomgruppe

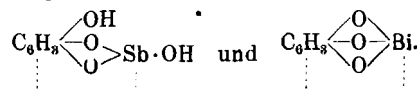


stets zur Bildung wasserunlöslicher grüner Cu-Salze von obiger Formel ausreicht, eine Ammoniak-Unlöslichkeit dieser Salze aber unbeschadet des Gewichtes der organischen Komponente nur dann erfolgt, wenn die an der Cu-spezifischen Atomgruppe gebundenen Radikale befähigt sind, je eine Koordinationsstelle am Kupfer-Atom zu besetzen. In den Acyloinoximen sind demnach bestimmte Atomgruppen die Träger ganz bestimmter analytischer Funktionswerte und das Benzoinoxim wird dadurch zu einem Spezialreagens, weil die Cu-affine Atomgruppe zusammen mit zwei zu Nebenvalenzwirkung begabten C_6H_5 -Gruppen zur Geltung kommt. Eine derartige Wirksamkeit des Benzolringes in der Klasse der Innerkomplexsalze¹³⁾ war bisher noch nicht bekannt, und es steht zu erwarten, daß die Komplexfunktion eingebauter C_6H_5 -Gruppen auch in anderen Fällen zu einer analytisch auswertbaren Komplexbildung führen werde¹⁴⁾. Dies ist vielleicht im Pyrogallol, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$, der Fall, das ein spezifisches Reagens auf Sb (III) und Wismut-Salze darstellt, mit denen es in salpetersaurer oder salzsaurer Lösung kristallinische Verbindungen (Versuch) von der Formel



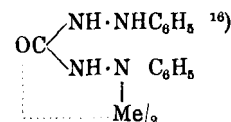
bildet, wodurch ein empfindlicher Nachweis und eine quantitative Bestimmung dieser Elemente auch neben andern (z. B. Arsen-Antimon- und Wismut-Blei-Trennung) ermöglicht wird¹⁵⁾. Auch hier sind die Abscheidungsformen zugleich Wägungsformen und übertreffen durch den geringen Gehalt an zu bestimmendem Metall (für I = 49,34 % Sb, für II = 62,84 % Bi) alle übrigen Wägungsformen für diese Elemente. Die spezifische Wirksamkeit des Pyrogallols ist auf die gleichzeitige Anwesenheit der drei benachbarten OH-Gruppen und des Benzolringes zurückzuführen. Das Glycerin, $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, mit drei OH-Gruppen in offener Kette ist gegen Antimon und Wismut unwirksam, was jedoch wohl nicht lediglich auf das Fehlen des acidifizierenden Ringes zurückzuführen ist, vielmehr weist die gelbe Farbe des Wismut-Salzes

nachdrücklich auf eine Komplexbindung hin, da bekannte Komplexverbindungen dieses Elementes durchweg diese Farbe besitzen. Die Koordinationsformeln der genannten Antimon- und Wismut-Verbindungen dürften demnach, wenn wir den Funktionswert des Benzolringes darstellen wollen, die folgenden sein:



Das Pyrogallol ist somit ein spezifisches Reagens, das in der 5. Gruppe des periodischen Systems, lediglich auf die Elemente mit ausgesprochen metallischem Charakter anspricht, wenn in saurer Lösung gearbeitet wird.

Ein Beispiel dafür, daß ein spezifisches Reagens mit allen Gliedern einer Gruppe des periodischen Systems wirken kann, wobei trotzdem gewisse Eigenschaftsunterschiede eine analytische Auswertung zulassen, bietet das Diphenylcarbaid ($\text{CO}(\text{NH} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5)_2$). Dieses Harnstoffderivat liefert mit allen Elementen der 2. Hauptgruppe des periodischen Systems gefärbte Komplexverbindungen und verweist durch diese auf die analytisch so bedeutungsvolle Tatsache, daß Nebenvalenzbetätigung aus farblosen Komponenten intensiv gefärbte Verbindungen zu schaffen vermag. Die entstehenden Verbindungen sind innerkomplexe Salze des Diphenylcarbaides zumeist von der Formel:



Bei ihrer Entstehung läßt sich die folgende Abhängigkeit von der Acidität analytisch auswerten:

Quecksilber-Salze reagieren mit Diphenylcarbaid¹⁷⁾ in schwach mineral-saurer Lösung

Cd } -Salze reagieren mit Diphenylcarbaid in acetatab-
 Zn } gestumpfter essigsaurer Lösung

Mg } -Salze reagieren mit Diphenylcarbaid nur, wenn
 Be } sie als Hydroxyde vorliegen.

Überraschend empfindlich (1:100 000) ist der Quecksilber-Nachweis, da die entstehende Quecksilber-Diphenylcarbaid-Verbindung sich mit Benzol oder Toluol ausschütteln läßt, was für die Anwendung dieses Quecksilber-Nachweises auch bei der Untersuchung von Körperflüssigkeiten (Blut, Harn, nach Zerstörung der organischen Verbindungen) gute Dienste leistet.

Ganz besonders wertvoll ist die Diphenylcarbaid-Reaktion für den Nachweis und für die Identifizierung von Magnesium. Zu diesem Zweck ist die auf Magnesium zu prüfende Lösung mit alkoholisch-alkalischer Diphenylcarbaid-Lösung zu versetzen, aufzukochen und zu filtrieren. Wird nun der am Filter befindliche Niederschlag mit heißem Wasser so lange gewaschen, bis ein farbloses Filtrat abläuft (das K-Salz des Dc*) ist rot gefärbt und leicht wasserlöslich), so hinterbleibt ein prächtig rot gefärbter Rückstand (Versuch). Auf diese Weise ist es noch möglich, ganz kleine Mengen von Mg, z. B. im Trink- und Nutzwasser eindeutig zu erkennen.

Auch zur Durchführung einer Identifizierungsreaktion auf Magnesium im systematischen Analysengang ist das Diphenylcarbaid gut brauchbar. Bekanntlich wird an der Stelle, wo Magnesium phosphatisch zu fällen ist,

¹⁶⁾ F. Feigl u. A. F. Lederer, *Mh. f. Ch.* 45, 115, 63 [1924].

¹⁷⁾ Bei Hg mag wohl auch die Bildung von HgCl_2 De eine Rolle spielen.

*) Dc = Diphenylcarbaid.

¹²⁾ F. Feigl, Gr. Sicher, O. Singer, *B.* 58, 2294 [1925].

¹³⁾ Die Betätigung einer Phenylgruppe als Ligand bei Innerkomplexsalzen war zu erwarten, da Anlagerungsverbindungen des Benzols, Furfurans und Thiophens in

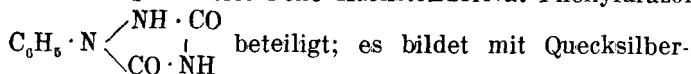
$\text{NiCy}_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$, $\text{NiCy}_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}$, $3 \text{NiCy}_2 \cdot 3 \text{NH}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ bereits vorliegen (K. A. Hofmann und F. Küspert, *Z. f. anorg. Ch.* 15, 204 [1897]; K. A. Hofmann und H. Arnoldi, *B.* 39, 339 [1906]). Auch die Verbindung $[\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4]_2 \text{Hg} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ (A. Schenk und A. Michaelis, *B.* 21, 1497 [1887]) ist wohl hierher zu zählen. Vgl. auch den Nachweis und die Bestimmung von C_6H_6 durch die Bildung der vorstehend angegebenen komplexen Nickel-Verbindungen im Benzin, Terpenlin und Handelsbenzol nach J. Pritzger u. B. Jungkurz (*Ch. Zt.* 48, 455 [1925]).

¹⁴⁾ Die Cu-Salze der Phenylazoaldehyde $\text{R} \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{N} \cdot \text{NC}_6\text{H}_5$ verhalten sich ganz ebenso wie die der Acyloinoxime. Unlöslichkeit in NH_3 durch Innerkomplexbildung erfolgt auch nur dann, wenn R als Komplexligand zu wirken vermag (Diss. D. Panker, Wien 1925).

¹⁵⁾ F. Feigl, *Z. analyt. Ch.* 64, 41 [1924]; F. Feigl u. H. Ordelt, *Z. analyt. Ch.* 65, 448 [1925].

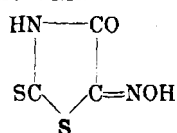
sehr häufig auch bei Abwesenheit von Mg ein Niederschlag erhalten, der von nichtentferntem Mangan, Calcium, Barium, Strontium herrühren kann. Wird nun ein magnesiumfreier Phosphatniederschlag mit alkalischer Diphenylcarbacid-Lösung übergossen und auf farbloses Filtrat gewaschen, so hinterbleibt ein weißer Rückstand, während bei Anwesenheit von Magnesium (als Phosphat) gefärbtes Magnesium-Diphenylcarbacid entsteht.

An einer für Quecksilber spezifischen Komplexreaktion ist das wasserlösliche Harnstoffderivat Phenylurazol



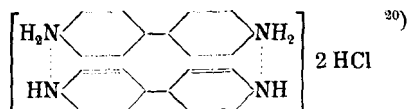
Salzen bei Gegenwart von festem Natriumacetat einen herrlich pfirsichblütenfarbenen Niederschlag (Versuch), der eine Additionsverbindung von basischem Quecksilber-Acetat mit Phenylurazol darstellt¹⁸⁾ und gleichfalls zeigt, daß aus farblosen Komponenten durch Nebenvalembetätigung intensiv gefärbte Verbindungen entstehen können. Diese Quecksilber-Reaktion ist 1 : 50 000 empfindlich.

Eine spezifische Reaktionsfähigkeit, die möglicherweise auf Schwefel-affine Wirksamkeit zurückzuführen ist, liegt im Isonitroso-Rhodanin



vor. Diese in warmem Wasser gut lösliche Verbindung liefert lediglich mit Quecksilber- und Silber-Salzen in salpetersaurer Lösung gelbe Niederschläge (Versuch); die Empfindlichkeit ist größer als die der AgCl- und HgS-Reaktion, und wir erhalten Niederschläge, die gute Wägungsformen für die genannten Elemente darzustellen versprechen, wobei wieder die organische Komponente den % -Gehalt an zu bestimmendem Metall weitgehend herabsetzen könnte. Die Anwendung dieses organischen Reagens gestattet die Abscheidung des Mercuri- und Silberions aus der sauren Lösung mit anderen Metallen und dürfte die Möglichkeit zu guten Silber-Blei-, Quecksilber-Wismut- und anderen sonst schwieriger zu bewerkstelligenden Metalltrennungen liefern¹⁹⁾.

Im nachfolgenden sei an einem Beispiel gezeigt, wie vorteilhaft sich die Farbreaktion einer organischen Verbindung analytisch auswerten läßt. Das farblose Benzidin ($\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$) ist bekanntlich eine leicht oxydable Verbindung, die zu einem Imin führt, das sich in der Art merichinoider Körper mit einem Mol unverändertem Amin und zwei Äquivalenten Säure verbindet, gemäß



Dieses Additionsprodukt ist von intensiv blauer Farbe, und in ihm ist wohl nicht nur die chinoide Bindung, sondern auch die nebenvalembmäßige Zuordnung der beiden aromatischen Basen-Moleküle für die starke Farbe verantwortlich. Diese gefärbte Verbindung entsteht auch, wenn Benzidin bei Autoxydationsvorgängen²¹⁾ zugegen ist, worauf ein überaus empfindlicher Mn-Nachweis beruht, der in Form einer Tüpfelreaktion durchgeführt werden kann. Ein Tropfen der auf Mangan zu prüfenden Lösung wird auf Papier mit Natronlauge versetzt, wobei $\text{Mn}(\text{OH})_2$ entsteht, das unter Sauerstoff-Aufnahme in $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

($\text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{O} = \text{MnO}(\text{OH})_2$) übergeht. Wird nun mit einer essigsäuren Benzidinlösung angetüpfelt (Versuch), so entsteht eine intensive Blaufärbung. Durch die Tüpfelreaktion lassen sich noch 0,000 000 15 g Mangan in 1 Tropfen (0,05 ccm) nachweisen, was einer Empfindlichkeit 1 : 333 000 entspricht. Werden 150 ccm einer auf Mangan zu prüfenden Lösung mit Kalilauge oder Natronlauge alkalisch gemacht, zum Sieden erhitzt, filtriert, einmal gewaschen und hierauf das Filter mit einem Tropfen Benzidinacetat angetüpfelt, so lassen sich in diesem Flüssigkeitsvolumen noch 0,00 000 012 g Mangan nachweisen (Versuch), was einer Empfindlichkeit 1 : 125 000 000 entspricht. Dies ist wohl die empfindlichste Reaktion, die wir kennen²²⁾. (Die bekannte Crumsche Reaktion auf Mangan durch Bleisuperoxyd und Salpetersäure besitzt bloß eine Empfindlichkeit von 1 : 2 800 000 in 10 ccm einer Lösung, wenn keine Chloride zugegen sind, da diese die Empfindlichkeit stark herabsetzen.)

Ganz ebenso wie Mangan läßt sich auch Cerium (z. B. in einem Gemisch seltener Erden) durch Benzidin erkennen. (Es ist wahrscheinlich, daß der Chemismus des Nachweises von Blut und der von Cyanwasserstoff in gewissen Glucosiden durch Autoxydation analog erklärt werden kann, wie der Mangan-Nachweis.)

Die Bildung von „Benzidinblau“ kann auch zu einem Nachweis von Phosphorsäure verwendet werden, dessen Chemismus sehr lehrreich ist, weil er uns zeigt, daß Komplexbindung einen ganz neuartigen und analytisch auswertbaren Reaktionsverlauf zu erzeugen vermag. Wird freies oder hydratisiertes Molybdäntrioxyd mit Benzidin behandelt (essigsäure oder alkalisch), so geschieht nichts, denn das Molybdäntrioxyd ist gänzlich unwirksam. Liegt hingegen das Molybdäntrioxyd in komplexer Bindung vor, z. B. als $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{MoO}_3$, so ist es sehr reaktionsfähig, es oxydiert Benzidin unter geeigneten Bedingungen zu „Benzidinblau“, indem es selbst zu „Molybdänblau“ reduziert wird. Diese gleichzeitige Bildung zweier gleichgefärbter Reaktionsprodukte ermöglicht einen sehr empfindlichen Nachweis von Phosphorsäure als Tüpfelreaktion, wenn man einen Tropfen der auf Phosphation zu prüfenden Lösung auf Filterpapier bringt, hierauf nacheinander je mit einem Tropfen salpetersaurer Ammoniummolybdat-Lösung und essigsäurem Benzidin tüpfelt und dann über eine offene Ammoniakflasche hält (Versuch). Je nach der Menge Phosphor-pentoxyd entsteht eine tief- bis hellblaue Färbung. In zwei Tropfen (= 0,1 ccm) lassen sich dadurch noch 0,000 002 g Phosphor-pentoxyd (Empfindlichkeit 1 : 50 000) nachweisen, während die gleiche Reaktion als mikrochemische Kristallfällung unter dem Mikroskop nur 1 : 3000 empfindlich ist. Diese Reaktion hat, ganz abgesehen von dem Vorteil der hohen Empfindlichkeit und des geringen Materialverbrauches als Tüpfelreaktion noch den, daß sie durch Anwesenheit von freiem oder hydratisiertem Molybdäntrioxyd nicht beeinträchtigt wird; bekanntlich entsteht letzteres sehr häufig bei dem Nachweis von Phosphorsäure mittels Ammoniummolybdat, wenn die Lösung zu stark salpetersauer war oder zu lange erhitzt wurde. Auch geben kleine Mengen von Phosphaten oft infolge von Übersättigung erst nach längerem Stehen einen Niederschlag, die Benzidinreaktion tritt aber schon ein, wenn noch gar keine Niederschlagsbildung bemerkbar ist. Es sei hier bemerkt, daß diese Phosphor-pentoxyd-Benzidinreaktion in der Glühlampenindustrie

¹⁸⁾ Nach unbeendeten Versuchen.

¹⁹⁾ Nach derzeit im Gange befindlichen Untersuchungen.

²⁰⁾ W. Schlenk, A. 363, 313 [1908].

²¹⁾ F. Feigl, Ch. Ztg. 44, 689 [1920].

²²⁾ W. Olszewski, (Ch. Ztg. 47, 273 [1923]) empfiehlt daher diese Reaktion zum Mn-Nachweis im Trinkwasser im Anschluß an die Ammoniak-Bestimmung.

bereits verwendet wird, um Molybdäntrioxyd auf Phosphorpentoxyd-Freiheit zu untersuchen.

Es war naheliegend, daß eine derartige Änderung der Reaktionsfähigkeit von Molybdäntrioxyd infolge der komplexen Bindung sich auch auf andere Weise werde analytisch auswerten lassen. Darauf hinzielende Versuche haben ergeben, daß die Reduktion von Molybdäntrioxyd durch das so energisch wirkende Stannochlorid durchaus verschieden verläuft, je nachdem ob freies oder komplexes Molybdäntrioxyd vorliegt. Im ersten Fall geht die Reduktion in salzsaurer Lösung bis zum „Molybdänbraun“ (Mo II), im zweiten Fall bleibt sie bei der Bildung von „Molybdänblau“ stehen.

Da letzteres sich mit Amylalkohol ausschütteln läßt, so besitzen wir auf folgende Weise eine Methode, um Spuren von Phosphorpentoxyd nachzuweisen und auch quantitativ (kolorimetrisch) zu bestimmen.

Versuch: 5 ccm der auf Phosphorsäure zu prüfenden Lösung werden mit 1,5 ccm Ammonmolybdatlösung (56 g $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + 750 \text{ ccm H}_2\text{O}$) und hierauf mit 3 ccm Stannochlorid-Lösung (113 g $\text{SnCl}_2 + 200 \text{ ccm}$ konzentrierte Salzsäure auf 1 Liter verdünnt) versetzt, etwa 5 Minuten auf dem Wasserbad auf etwa 80° erwärmt und nach dem Abkühlen mit 3 ccm Amylalkohol ausgeschüttelt. Die Blaufärbung der amyalkoholischen Lösung läßt sich nun kolorimetrisch mit der auf gleiche Weise aus einer Phosphat-Standard-Lösung erhaltenen Blaufärbung vergleichen²³⁾. Mit Hilfe dieser kolorimetrischen Methode, die es ermöglicht, Konzentrationsänderungen auch in ganz verdünnten Phosphorsäurelösungen messend zu verfolgen, ist es neuerdings V. B e r m a n n und E. K u l p²⁴⁾ gelungen, sehr interessante Einblicke in den Phosphorsäure-Stoffwechsel bei der Hefegärung zu gewinnen, auf die hier nur verwiesen sei.

Die leichte Reduzierbarkeit von Molybdäntrioxyd in komplexer Bindung zum intensiv gefärbten und ausschüttelbaren „Molybdänblau“ läßt sich auch dazu verwenden, um Sn(II) und Sb(III) Salze mit außerordentlicher Empfindlichkeit nachzuweisen²⁵⁾. Dabei ist bemerkenswert, daß Sn(II) lösliche und unlösliche komplexe Phosphormolybdate zu reduzieren vermag, Sb(III) jedoch nur lösliche (z. B. freie Phosphormolybdänsäure oder das Natriumsalz). Auf diese Weise lassen sich in Form von Tüpfelreaktionen (also in 0,05 ccm) noch 0,000 000 03 g Zinn erfassen, was einer Empfindlichkeit von 1 : 1 660 000 gleichkommt.

Ein weiteres Beispiel für die große Empfindlichkeit komplexchemischer Reaktionen bietet noch die Umsetzung von reinstem Ammonium-ferrocyanid mit Ca⁺⁺ und Mg⁺⁺, die zu $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2\text{FeCy}_6$ oder $\text{Mg}(\text{NH}_4)_2\text{FeCy}_6$ führt. In möglichst neutraler (eventuell schwach essigsaurer oder schwach ammoniakalischer Lösung), 50 % alkoholischer Lösung lassen sich in 1 ccm noch 0,000 001 g Calcium oder Magnesium durch Trübung deutlich nachweisen, was einer Empfindlichkeit von 1 : 1 000 000 entspricht, gegenüber einer Empfindlichkeit des Calcium-Nachweises als Oxalat mit 1 : 178 000 und des Magnesiums als MgNH_4PO_4 mit 1 : 52 000! Mit Hilfe dieser Reaktion läßt sich Calcium und Magnesium nicht nur nachweisen, sondern ebenso wie die Gesamthärte in Wasser nephelometrisch mit guter Genauigkeit bestimmen²⁶⁾ (Versuch).

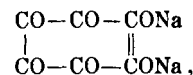
²³⁾ Nach einer freundlichen Mitteilung des Herrn Dr. K. Rast, Leverkusen, ist hierbei auf Anwesenheit von SiO_2 Rücksicht zu nehmen, die analoge Komplexreaktionsfähigkeit zeigen dürfte.

²⁴⁾ Wochenschrift f. Brauerei 39 und 273 [1925].

²⁵⁾ F. Feigl und F. Neuber, Z. analyt. Ch. 62, 369 [1925].

²⁶⁾ F. Feigl u. F. Pawelka, Mikrochemie II, 85 [1924].

Schließlich sei noch eine Reaktion vorgeführt, die zeigen soll, daß so geringe Eigenschaftsunterschiede, wie sie beispielsweise bei den nahe verwandten Erdalkalimetallen bestehen, durch organische Reagentien noch analytisch erfaßbar sind. Das Reagens ist Natrium-Rhodizonat²⁷⁾



das uns durch seine Zusammensetzung vielleicht einen Hinweis auf eine erdalkali-spezifische Atomgruppierung gibt.

Barium- und Strontium-Salze (nicht Calcium-Salze) geben mit obiger Verbindung braune Fällungen, dieselben sind, als Tüpfelreaktionen durchgeführt, zum Nachweis dieser Elemente geeignet. Führt man mit einem Gemenge von Barium- und Strontium-Salz die Reaktion durch, so entsteht beim Antüpfeln des Fällungsflecks mit verdünnter Salzsäure eine Rotfärbung, wenn Barium zugegen war, während der Strontium-Fleck verschwindet. Strontium läßt sich nach Fixierung des Bariums als Bariumchromat mittels der Rhodizonatreaktion eindeutig erkennen (Versuch). [A. 19.]

Über feinporige Filter und neue Ultrafilter.

Von R. ZSIGMONDY.

Institut für anorganische Chemie, Göttingen.

(Eingeg. 19. Febr. 1926.)

Von Malfitano und Duclaux wurden Kolloidumhäutchen als Filter bei der Untersuchung kolloidaler Lösungen angewandt. Die Festigkeit derartiger Filter war jedoch ziemlich gering, ebensowenig waren sie hinsichtlich ihrer Porengrößen definiert. Einen Fortschritt stellte demgegenüber ein Verfahren von Bechhold dar. Dieser imprägnierte Papierfilter mit Kolloidum, das in Eisessig gelöst war. Die so behandelten Filter können, da sie auf einer Unterlage zur Verwendung kommen, stärker beansprucht werden und sind auch durch verschiedenartige Behandlung bei der Herstellung mit verschiedener Porenweite zu erhalten.

Beide Arten von Filtern ließen jedoch bei den ursprünglich vorhandenen Einrichtungen nur geringe Filtrationsgeschwindigkeit zu. Diesem Nachteil suchte ich zunächst durch die Konstruktion eines Filtrationsapparates¹⁾ mit großer Filtrierfläche zu begegnen.

Die immer noch langsame Filtration veranlaßte mich in Gemeinschaft mit W. Bachmann²⁾, sehr schnell filtrierende Filter (die Membranfilter) herzustellen³⁾, deren Porengrößen zwischen denen der Porzellanfilter und der Kolloidumhäutchen liegen. Je nach den Bedingungen bei der Darstellung können sie mit verschiedenen weiten Poren hergestellt werden. Da es möglich ist, schnellfiltrierende Membranen sehr verschiedener Porenweiten mit glatter Oberfläche zu erhalten, sind sie auch für analytische und präparative Zwecke sehr geeignet.

Je nach der gewünschten Verwendung werden Filter mit feineren oder gröberen Poren angewandt³⁾. Die durchlässigsten Membranfilter sind imstande, frisch gefälltes Bariumsulfat zurückzuhalten; desgleichen kann man gallertige flockige Niederschläge (z. B. Hydrogele von Aluminium, Eisen, Chrom) schnell abfiltrieren und waschen und die Rückstände mühelos quantitativ entfernen. Selbst schleimige (andere Filter verstopfende Niederschläge) wie Zinksulfid können leicht abfiltriert werden^{4a)}. Dafür verwendet man zweckmäßig die etwas dichteren Membranfilter. Von diesen Möglichkeiten machen eine Reihe neuartiger analytischer Verfahren

²⁷⁾ F. Feigl, Koll. Ztschr. 35, 344 [1924].

¹⁾ s. Literaturübersicht S. 400.