

0.096 g Sbst. und 0.0929 g Sbst. bewirkten in 8.8 g Benzol gelöst eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.145° und 0.136° .

Mol.-Gew. Ber. 401. Gef. 376, 388.

Die Substanz ist in heißem Eisessig leicht, in heißem Chloroform und Benzol ziemlich leicht, in Äther, Alkohol, Petroläther sehr schwer löslich. Sie wird von Sodalösung und verdünnten Säuren nicht aufgenommen.

283. Siegfried Hilpert und Ludwig Wolf: Antimonpentachlorid als Reagens für die Untersuchung aromatischer Kohlenwasserstoffe.

[Aus dem Anorganischen Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 21. Juni 1913.)

Gelegentlich einiger Versuche mit Antimonpentachlorid machten wir die Beobachtung, daß dieses in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung mit aromatischen Kohlenwasserstoffen charakteristische Färbungen gibt, die sich unter geeigneten Bedingungen als empfindliche Reaktionen verwenden lassen. Praktisch arbeitet man am besten in der Weise, daß man die zu untersuchende Substanz (im allgemeinen sind nur geringe Mengen ca. 0.1 g anzuwenden) in 1—2 ccm Tetrachlorkohlenstoff löst und mit einem Gemisch von 1 Vol. Antimonpentachlorid und 2 Vol. Tetrachlorkohlenstoff tropfenweise versetzt.

Benzol und Thiophen. Benzol rein (thiophenfrei und aus Benzoesäure) gibt mit dem Reagens je nach der Menge des Lösungsmittels gelbe bis gelbrote Farbentöne. Konzentrierte Lösungen, z. B. 1 ccm Benzol, 1 ccm Tetrachlorkohlenstoff, 1 ccm Reagens halten sich unzersetzt ungefähr 10 Minuten; dann erfolgt die Abscheidung eines hellen Niederschlages (Additionsprodukt mit Antimontrichlorid), während die Färbung der Lösung noch einige Stunden bestehen bleibt. Verdünntere Lösungen halten sich lange Zeit unzersetzt.

Handelsbenzol gibt nur momentan eine Gelbfärbung, welche sofort in schmutzig Grün umschlägt, und nach kurzer Zeit fällt ein dunkel gefärbter Niederschlag. Mit einem Benzol von bestimmtem Thiophengehalt haben wir die Empfindlichkeitsgrenze der Reaktion ermittelt.

Am günstigsten arbeitet man, wenn man 1 ccm des zu untersuchenden Benzols mit dem gleichen bis doppelten Volumen des Antimonpentachlorid-Tetrachlorkohlenstoff-Gemisches und 1 ccm Tetrachlorkohlenstoff versetzt. Bei Gegenwart von 0.3 mg Thiophen im Kubikzentimeter Benzol wird die anfangs

rotgelbe Lösung langsam grünlich. Für noch verdünntere Lösungen stellt man zweckmäßig gleichzeitig eine Probe mit reinem Benzol an. Bei Anwesenheit von 3 mg Thiophen in ccm Benzol tritt nach wenigen Sekunden eine braungrüne Suspension auf. Durch die Farbe des Niederschlages kann man Thiophen von Carbazol unterscheiden. Bekanntlich ist hierfür die Isatin-Schwefelsäure nicht brauchbar, weil sowohl Carbazol wie auch Thiophen die Blaufärbung geben.

Kondensierte Kerne. Während Diphenyl noch die Reaktion des Benzols gibt, tritt bei kondensierten Kernen eine zunehmende Vertiefung des Farbtones auf. Verdünnte Naphthalin-Lösung färbt sich mit einigen Tropfen des Reagens zunächst gelbbraun, und nach wenigen Sekunden fällt ein dunkel lila gefärbter Niederschlag, der sich in wenig Chloroform mit gleicher Farbe löst und bei stärkerer Verdünnung unter plötzlichem Umschlag entfärbt wird. Inden dagegen fällt selbst aus verdünnten Lösungen momentan als blautüchtig dunkelroter Niederschlag, der sich auch in Chloroform löst, aber bei stärkerer Verdünnung nicht sofort entfärbt wird.

Anthracen gibt mit dem Reagens einen Niederschlag von so intensiv grüner Farbe, daß man darauf einen empfindlichen Nachweis dieses Kohlenwasserstoffs gründen kann.

Kurt H. Meyer¹⁾ hat bereits früher Antimonpentachlorid und Anthracen in Chloroformlösung auf einander einwirken lassen und dabei dunkle Niederschläge erhalten. Nach unseren Erfahrungen ist Chloroform als Lösungsmittel hier für Reaktionen nicht geeignet, so daß Kurt H. Meyer die charakteristischen Färbungen nicht beobachten konnte. Ebenso haben Rosenheim und seine Mitarbeiter²⁾ überwiegend Chloroform angewandt und farblose Additionsprodukte des Antimonpentachlorids erhalten.

Wir haben zunächst geprüft, mit welcher Genauigkeit sich Anthracen neben Phenanthren erkennen läßt, das eine wenig charakteristische braune Färbung gibt.

Zu diesem Zweck wurden verschiedene Mengen beider Kohlenwasserstoffe in 3 ccm Tetrachlorkohlenstoff heiß gelöst und tropfenweise mit der Pentachloridlösung in der Hitze versetzt. Schon bei geringen Prozentzahlen von Anthracen tritt die Phenanthrenfärbung vollkommen zurück. Schwanken die Mengen des Anthracens um 1 %, so bemerkt man beim Eintropfen des Reagens eine grüne Färbung. Wir konnten auf diese Weise neben 0.1 g Phenanthren noch 0.0008 g Anthracen mit Sicherheit erkennen.

Carbazol gibt eine ähnliche Reaktion wie Anthracen, doch ist der Niederschlag heller grün. Eine Entscheidung, welche von beiden Substanzen als Verunreinigung vorliegt, kann man leicht durch die

¹⁾ B. 43, 161 [1910].

²⁾ B. 34, 3377 [1901]; 35, 1115 [1902]; 36, 1833 [1903]; 37, 3662 [1904].

Reaktion mit Isatin-Schwefelsäure feststellen und eventl. das Anthracen durch Destillation über Alkali abtrennen.

Praktisch kann man diese Färbungen besonders benutzen, um Anthrachinon auf Reinheit zu prüfen. Dieses gibt mit dem Reagens (hier zweckmäßig 1 Volumen Antimonpentachlorid und 4 Volumen Tetrachlorkohlenstoff) beim ersten Tropfen eine Gelbfärbung, und beim weiteren Zusatz fällt ein zinnoberroter Niederschlag, der sich auch aus nicht gelösten Anthrachinonkrystallen bildet. Beim Zusatz von Chloroform (auf 0.2 g Anthrachinon ca. 30 ccm) tritt Entfärbung und größtenteils Lösung ein. Auch sehr geringe Verunreinigungen machen sich durch die Braunfärbung des Niederschlages bemerkbar. Wegen der starken Färbung des Anthrachinon-Niederschlages ist es jedoch nicht leicht, ganz geringe Spuren von Verunreinigungen zu erkennen.

Man arbeitet daher zweckmäßig in der Weise, daß man etwa 0.5 g der zu untersuchenden Substanz mit 5 ccm Tetrachlorkohlenstoff gründlich auskocht und heiß filtriert. Hierbei gehen die beigemischten Kohlenwasserstoffe, Carbazol und andre Verunreinigungen in Lösung, während das Anthrachinon größtenteils zurückbleibt. Im Filtrat prüft man heiß mit dem oben angegebenen Reagens. Wir haben neben 0.45 g Anthrachinon 0.0002 g Anthracen mit einer so starken Grünfärbung nachweisen können, daß zweifellos noch geringere Mengen erkennbar sind. Dasselbe gilt für Carbazol, wo 0.0005 g neben 0.55 g Anthrachinon eine intensive Reaktion gaben. Fraktioniert man die Verunreinigungen nicht heraus, so ist die Probe weniger empfindlich. Die Grünfärbung tritt nur bei dem ersten Tropfen des Reagens auf, und der Niederschlag zeigt eine bräunliche Färbung. Das Grün wird jedoch sofort sichtbar, wenn man das Anthrachinon mit Chloroform entfärbt. Wir konnten auf diese Weise neben 0.4 g Anthrachinon 0.0001 g Anthracen oder Carbazol nachweisen.

Weniger leicht ist die Erkennung des Phenanthrens, dessen bräunliche Färbung erst bei Anwesenheit von 3—4 % sichtbar wird. Dagegen gibt Phenanthrenchinon, das in Tetrachlorkohlenstoff sehr schwer löslich ist, auch bei Anwesenheit von Spuren eine tiefrote Lösung, welche die Farbe des Anthrachinon-Niederschlages beeinflusst. Nach der Oxydation kann man also, was bei den Kohlenwasserstoffen selbst nicht möglich ist, geringe Mengen von Phenanthren neben Anthracen nachweisen. Wir haben verschiedene Proben von Anthrachinon untersucht und sofort die verunreinigten feststellen können.

Grüne Additionsprodukte geben ferner Kohlenwasserstoffe, in denen mehr als eine Phenylgruppe an ein Kohlenstoffatom gekettet ist, nämlich Diphenyl-methan, Triphenylmethan und Fluoren. Zu Irrtümern wird dies jedoch kaum führen, da die bei-

den erstgenannten Kohlenwasserstoffe keine Begleiter des Anthracens sind, während Fluoren einen erheblich niedrigeren Siedepunkt besitzt.

Die Farben der Additionsprodukte werden nun erheblich geändert, wenn in den Kohlenwasserstoffen noch andre Substituenten vorhanden sind. Besonders tiefgehend ist der Einfluß der Methylgruppen, die eine Verschiebung des Farbentons nach Rot bis Lila verursachen. Toluol, wie die drei Xylole, Mesitylen und Cumol geben ein mit der Zahl der Methylgruppen dunkler werdendes Rot¹⁾. Im Kern mit Halogen substituierte Benzolderivate unterscheiden sich in ihrem Verhalten gegen das Reagens wenig von der Farbe der Kohlenwasserstoffe; dagegen gibt Triphenyl-chlor-methan mit dem Reagens ein gelbes, in Kohlenstofftetrachlorid unlösliches Additionsprodukt, wie dies auch bei Anwendung anderer Metallchloride der Fall ist.

Die Anwesenheit von Nitro-, Amino- und Carboxyl-Gruppen bewirkt im allgemeinen eine starke Aufhellung des Farbtones bis gelb und weiß. Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

284. Siegfried Hilpert und Fritz Herrmann: Über die Anlagerung von metallischem Silber und Kupfer an Arsenhalogenide.

[Aus dem Anorgan. Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule Berlin.]
(Eingegangen am 30. Juni 1913.)

Verbindungen, in denen Metalle ausschließlich Nebenvalenzen betätigen, sind bisher nur in geringer Zahl bekannt geworden. Zu ihnen gehören die Eisen- und Nickelcarbonyle, das Calciumammoniak $\text{Ca}(\text{NH}_3)_4$ ²⁾ und sehr wahrscheinlich auch die von Sabatier und Senderens³⁾ beschriebenen Nitro-Metalle z. B. Cu_2NO_2 und Co_2NO_2 . Wir haben nun gefunden, daß auch Halogenverbindungen, so z. B. die des Arsens und Phosphors die Fähigkeit besitzen, mit Metallen zu leicht spaltbaren Verbindungen zusammenzutreten. Wir

¹⁾ Ganz eigentümlich ist die Tatsache, daß sich dieser Einfluß der Methylgruppen auch in rein aliphatischen Verbindungen bemerkbar macht. So gibt Isoamyläther eine tief lila gefärbte Additionsverbindung. Welche Gruppe hier farbbildend wirkt, kann man nach den bisherigen Erfahrungen nicht übersehen, so daß wir hier noch weitere Versuche ausführen wollen. Trimethyläthylen, Carven und Camphen geben braunrote Färbungen; doch ist es in diesen Fällen möglich, daß auch die doppelte Bindung mitwirkt.

²⁾ C. r. 127, 658 [1898]. ³⁾ A. ch. [7] 7, 399 ff. [1896].