

91. Fritz Kröhnke: Über eine empfindliche Reaktion auf zweiwertiges Eisen.

[Aus d. I. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 7. Januar 1927.)

Die Metall-Nachweise, die auf der Bildung innerkomplexer Salze beruhen, haben in den letzten Jahren in steigendem Maße das Interesse auf sich gezogen. Das Studium wandte sich hier hauptsächlich stickstoff-haltigen organischen Körpern zu, und unter ihnen erwiesen sich die Oxime als vorzüglich befähigt, mit zwei- und dreiwertigen Metallen, am häufigsten Fe^{II} und Fe^{III}, Co, Ni, Cu, charakteristisch gefärbte Komplexsalze zu bilden. Am bekanntesten sind das Dimethyl-glyoxim¹⁾, das Formoxim²⁾, das Nitroso-phenyl-hydroxylamin³⁾ und der Nitroso-acetessigester⁴⁾ geworden.

Gelegentlich einer Arbeit über Phenyl-glyoxal zeigte sich nun, daß sein Monoxim, das Isonitroso-acetophenon, C₆H₅.CO.CH:N.OH von Claisen⁵⁾, befähigt ist, mit Ferro-Ionen unter Bildung eines äußerst intensiv gefärbten Salzes zu reagieren. Wegen der sehr großen Empfindlichkeit und der leichten Zugänglichkeit des Nitroso-ketons kann dieses als ausgezeichnetes Reagens empfohlen werden.

Die nach Claisen dargestellte und aus Chloroform umkristallisierte Säure wird zweckmäßig noch einmal in Chloroform gelöst und mit Petroläther gefällt. Auf diese Weise erhält man nur ganz schwach gelb gefärbte Krystalle, deren $n/10$ -Lösung in Chloroform farblos ist. Eine verd., neutrale Ferrosalz-Lösung wird im Reagensglas mit 1 ccm einer Chloroform-Lösung versetzt, die 1.49 g Isonitroso-acetophenon ($1/10$ Mol.) auf 100 ccm Chloroform enthält. Man schüttelt und macht die Lösung nun alkalisch. Dies kann durch verd. Natronlauge geschehen. Indessen wird das dadurch teilweise zuerst entstehende Ferrohydroxyd so schnell oxydiert, daß man auf diese Weise nur einen Teil des Eisens findet. Bei stärkerer Konzentration der Natronlauge scheinen sich außerdem auch Anlagerungs-Verbindungen des Alkalis an das blaue Eisensalz zu bilden, die dann in Chloroform nicht löslich sind. Über diese Beobachtung berichtet W. Küster⁶⁾ gelegentlich einer Arbeit über komplexe Ferrosalze.

Besser ist es, etwas Ammoniak-Gas auf die Oberfläche zu blasen und kräftig zu schütteln: bald hat sich die tiefblaue Lösung des Chloroforms abgesetzt und die wäßrige Lösung ist durch das Ammoniumsalz des Nitroso-ketons gelb gefärbt. Das Maximum der Färbung erreicht man unter den obigen Bedingungen mit 1 ccm einer $n/10$ -NH₃-Lösung, also einer Menge, die zur Neutralisation des Nitroso-ketons gerade ausreicht. Handelt es sich um den Nachweis sehr geringer Mengen, so empfiehlt es sich, eine noch mildere Base anzuwenden. Man kann z. B. Anilin nehmen, aber am besten

¹⁾ L. Tschugaeff, Ztschr. anorgan. Chem. **46**, 144 [1905]; B. **38**, 2520 [1905]; Tschugaeff und Orelkin, Ztschr. anorgan. Chem. **89**, 401 [1914].

²⁾ K. A. Hofmann und U. Ehrhardt, B. **46**, 1457 [1913].

³⁾ O. Baudisch, B. **49**, 172 [1916].

⁴⁾ Feigl und Rappaport, Österr. Chem.-Ztg. **26**, 75 (Ref. C **1923**, IV 386).

⁵⁾ B. **20**, 656 [1887]. ⁶⁾ Ztschr. physiol. Chem. **155**, 158 [1926].

hat sich das Dinatriumphosphat bewährt. Man setzt eine $n/100$ -Lösung davon zunächst tropfenweise hinzu und schüttelt zwischendurch gründlich. Nach dem Schütteln ist die wäßrige Lösung bald klar und auch farblos, ein Umstand, der für die Erkennung ganz geringer Blaufärbung des Chloroforms wesentlich ist. Die Blaufärbung hält sich lange, wenn die überstehende Flüssigkeit nicht zu stark alkalisch oder gar sauer ist. Bei richtiger Ausführung sind noch 0.03 mg Eisen im Liter Wasser (3 Tle. Eisen auf 100000000 Tle. Wasser) gut erkennbar; die absolute, eben nachweisbare Menge dürfte etwa 0.00006 mg sein. Freilich ist für diese äußersten Verdünnungen vorherige Reduktion der Lösung durch Kochen mit wenig reinem Hydrazin-Sulfat am Platze.

Damit ist die Reaktion eine der empfindlichsten der analytischen Chemie. Sie übertrifft die Berliner-Blau-Reaktion, die sich außerdem bei großen Verdünnungen nur langsam einstellt, erheblich. Auch die Ammonium-rhodanid-Reaktion bleibt dahinter zurück (Empfindlichkeit 0.05 mg im Liter), teils wohl deshalb, weil sich bei großer Verdünnung die blaue Farbe stärker geltend macht als die rote, teils auch, weil der Effekt sich durch das Ausschütteln mit Chloroform steigern lässt. Das Ausschütteln des Eisenrhodanids mit Äther scheint nicht empfehlenswert zu sein⁷⁾.

Es lag nahe, eine colorimetrische Bestimmung von Eisensalzen auf Grund obiger Reaktion zu versuchen. Aber die Art der Alkalizugabe zu den zu untersuchenden Lösungen ist von so wichtigem Einfluß, daß es Schwierigkeit macht, die Vergleichslösungen mit abnehmendem Eisengehalt scharf gegeneinander abzustufen. Auch für diese Bestimmungen wurde eine $n/100$ -Dinatrium-phosphat-Lösung benutzt. Die damit erhaltenen Resultate befriedigen noch nicht. Aber an der Möglichkeit, gerade sehr verdünnte Eisenlösungen auf diese Weise zu bestimmen, ist kaum zu zweifeln.

Nicht nur dem Ferro-Ion kommt die Fähigkeit zu, mit dem Isonitroso-acetophenon unter Bildung von innerkomplexen Salzen zu reagieren, sondern einer großen Zahl anderer zweiwertiger Elemente, nämlich dem Kobalt (rotgelbe Farbe des Chloroforms), dem Nickel (CHCl₃: braun), Mangan (braun), Kupfer^{II} (braun), Zink und Cadmium (gelb), Blei (rotgelb), Quecksilber (gelb). Alle diese Salze konnten isoliert werden durch Versetzen möglichst stark konzentrierter Chloroform-Lösungen mit Petroläther. Die erhaltenen, zunächst harzigen oder auch pulverigen Körper werden mit Äther gründlich ausgekocht, um unverändertes Nitroso-keton zu entfernen, dann abermals in Chloroform gelöst und mit nicht zu viel Petroläther gefällt. Krystallisiert wurden erhalten ein Kobaltsalz mit dreiwertigem Kobalt in langgestreckten, roten Rhomben, ein graugrünes Nickelsalz, ein hellgelbes, rhombisches Cadmiumsalz.

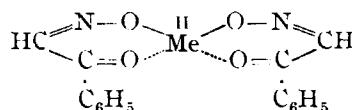
Die gelb gefärbten Verbindungen des Isonitroso-acetophenons mit Natrium, Kalium und Ammonium sind jedenfalls einfache Salze nicht komplexer Natur, was sich schon durch die völlig veränderten Löslichkeitsverhältnisse kundtut.

Für den analytischen Eisen-Nachweis ist es natürlich nötig, wenigstens die Hauptmenge der anderen zweiwertigen Metalle vorher zu beseitigen. Denn diese färben das Chloroform immerhin so stark, daß man auch sie gut

⁷⁾ Ztschr. analyt. Chem. 1918, 14.

nachweisen kann, wenn sie einzeln in Lösung vorliegen. Kobalt z. B. kann man in einer Verdünnung von 0,5 mg im Liter noch deutlich nachweisen. Das rotgelbe Kobalt-Komplexsalz zeichnet sich durch besondere Beständigkeit aus und ist im Unterschied zu allen anderen Salzen gegen Essigsäure relativ haltbar. Eine Lösung, die Kobalt und Nickel nebeneinander enthält, färbt unter obigen Versuchsbedingungen bei Alkalizusatz das Chloroform braun; schüttelt man dann mit 25 proz. Essigsäure, so kommt die rotgelbe Farbe des Kobalts zum Vorschein, und so läßt sich Kobalt neben Nickel nachweisen. Ausdrücklich sei noch bemerkt, daß bei Anwendung von $\text{Fe}^{(\text{III})}$ -Salzen die Chloroform-Lösung unter allen Umständen farblos bleibt.

Über die Konstitution derartiger Salze haben wir seit A. Werners⁸⁾ und H. Leys⁹⁾ Arbeiten Klarheit. Nach ihnen sind „innerkomplexe“ Salze dadurch charakterisiert, daß das Metall durch Nebenvalenz-Kräfte Anlaß gibt zur Bildung recht beständiger 5- und 6-Ringe innerhalb des Moleküls, denen die Salze ihre besonderen Eigenschaften, z. B. die, auf Beize zu zielten¹⁰⁾, verdanken. Danach ist ihre Konstitution so zu formulieren:



Einstweilen teile ich nur vom schön krystallisierenden Kobaltsalz die erhaltenen Analysen-Resultate mit. Das Metall wurde bestimmt durch vorsichtiges Glühen der Substanz im bedeckten Porzellan-Tiegel. Das entstandene Oxyd wurde mit rauchender Salpetersäure bis zur Gewichtskonstanz abgeranzt und geglüht.

0.1566 g Sbst.: 0.0231 g CoO. — 0.11037 g Sbst.: 0.01587 g CoO. — 4.702 mg Sbst.: 0.353 ccm N (18°, 750 mm) (Mikro-Bestimmung). — 0.1660 g Sbst.: 0.470 g CO₂, 0.0557 g H₂O. — 0.1718 g Sbst.: 0.3612 g CO₂, 0.0558 g H₂O.

$\text{Co(O.N:CH.CO.C}_6\text{H}_5)_3$. Ber. Co 11.72, N 8.35, C 57.24, H 3.60,
Gef. 11.6, 11.31, 8.66, 57.01, 57.34, 3.75, 3.63

Die erwähnten Salze sind unlöslich in Wasser, Äther, Petroläther; mehr oder weniger leicht löslich in Chloroform und merkwürdigerweise in Nitrobenzol, schwer löslich in Alkohol, Aceton und Benzol. Oberhalb 170° zersetzen sie sich unter schwacher Verpuffung. Es gelang nicht, sie im Vakuum zu sublimieren.

Da die Fähigkeit des Isonitroso-acetophenons, innerkomplexe Salze zu bilden, auf der Beteiligung der Nebenvalenzen des Keton-Sauerstoffs beruht, soll versucht werden, diese Gruppe durch andere zu ersetzen, die ebenfalls Nebenvalenzen zur Verfügung stellen. In Betracht kommen stickstoff- und sauerstoff-haltige Gruppen. Vorläufige orientierende Versuche zeigten, daß auch das Phenyl-glyoxim, $C_6H_5 \cdot C(:N.OH) \cdot CH:N.OH$, stark gefärbte, offenbar innerkomplexe Salze bildet.

Hr. Dr. Hermann O. L. Fischer hat durch seine wertvollen Rat-schläge und sein stetes Interesse die Arbeit wesentlich gefördert. Auch den HHrn. Prof. E. Tiede und Prof. E. H. Riesenfeld bin ich zu Dank ver-pflichtet.

⁸⁾ vergl. „Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie“, S. 242 ff. [1920].

³⁾ Ztschr. Elektrochem. 10, 954 [1904].

¹⁰⁾ A. Werner, B. 41, 1062 (1908).

Anmerkung bei der Korrektur. Während der Drucklegung kommt mir zur Kenntnis (C. 1927, I 598), daß Thomas W. J. Taylor und Elinor K. Ewbank im Journ. chem. Soc. London 1926 (2818 ff.) eine Arbeit über „Metallverbindungen gewisser Monoxime und die Struktur der Oxime“ veröffentlicht und dabei auch Eisen- und Kobaltsalz des Oximino-acetophenons analysiert haben. Bezüglich Konstitution und Analysenzahlen kommen sie zum gleichen Resultat wie ich.

92. W. A. Roth und O. Doepeke: Die Verbrennungswärmen von verschiedenen Glanzkohlenstoff-Arten; Existenz des amorphen Kohlenstoffs.

[Aus d. Physikal.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Braunschweig.]

(Eingegangen am 29. Dezember 1926.)

Vor kurzem berichteten wir¹⁾ über das spez. Gewicht von Glanzkohlenstoff (G.-K.); unser Befund, daß das spez. Gew. stark mit der Herstellungs-Temperatur wächst, ist inzwischen von K. A. und U. Hofmann²⁾ vollkommen bestätigt worden. Wir schlossen unsere erste Arbeit mit der Voraussage, daß die Verbrennungswärme (V.-W.) des G.-K. mit dem spez. Gew. 1.878 wesentlich höher sein würde als die des reinen Graphits, während die Proben mit höherem spez. Gew. (bis 2.07), also höherer Bildungs-Temperatur, Verbrennungswärmen besitzen würden, die der des Graphits sehr nahe liegen; wir betonten aber, daß beim Kohlenstoff thermische Überraschungen nicht ausgeschlossen wären. Wenn wir heute die thermischen Daten nachliefern, die bei der Abfassung unserer ersten Arbeit noch nicht in Angriff genommen waren, so sind unsere Voraussagen in der Tat nur im ersten Punkt richtig, im zweiten hingegen nicht; denn der G.-K. vom spez. Gew. etwa 2.07 besitzt eine V.-W., die noch wesentlich höher liegt als die des Graphits vom spez. Gew. 2.22³⁾, nämlich 8051 cal/g gegen 7856, während der leichteste G.-K. vom spez. Gew. etwa 1.86 die höchste V.-W. aufweist, die unseres Wissens bisher überhaupt an reinem, d. h. von Kohlenwasserstoffen freiem Kohlenstoff gemessen worden ist, nämlich 8148 cal/g; bisher nahm man etwa 8060 cal/g für den allerdings strittigen „amorphen Kohlenstoff“ an.

Wir haben vor jeder Verbrennung das spez. Gew. nach der Schwebemethode bestimmt; aber meist war die Substanz noch deutlich inhomogen, so daß wir selbst beim Arbeiten mit der Mikrobombe (Einwage etwa 0.1 g) nur Mittelwerte erhielten. Zur Bestimmung des spez. Gew. kann man von dem G.-K. fast beliebig kleine Mengen nehmen. Aber für die V.-W. müßte man eigentlich eine „Ultra-Mikrobombe“ benutzen. Die kleinste, bisher angegebene Bombe ist die in ein Bunsensches Eis-Calorimeter zu versenkende von Padoa und Foresti⁴⁾, die nur 10 ccm Fassungsraum hat gegen 36 bei unserem Modell; man würde mit 30–40 mg Einwage auskommen und nach den Angaben der beiden italienischen Forscher sehr genaue Resultate erhalten. Wir haben mit dem Eis-Calorimeter keine

¹⁾ W. A. Roth, G. Naeser und O. Doepeke, B. 59, 1397 [1926].

²⁾ Ebenda, S. 2433.

³⁾ W. A. Roth und W. Naeser, Ztschr. Elektrochem. 31, 462 [1925].

⁴⁾ Gazz. chim. Ital. 53, 493 [1923]; B. 58, 1339 [1925].