

$n = 69$, Ergebnis: $\omega = 167$ (4, II); 207 (2b, III); 266 (4b, III); 304 (4, III); 396 (3b, IV); 492 (2b, IV); 539 (2b, IV); 586 (2, III); 613 (4, IV); 669 (10b, V); 800 (3, II); 836 (6, IV); 999 (10, V); 1027 (2, II); 1073 (2b, II); 1180 (7b, II); 1270 (20sb, II); 1365 (6, II); 1499 (6b, II); 1601 (20b, II); 1675 $\pm 7\frac{1}{2}$ (2); 2573 (2?); 2872 (2, II); 2922 (9, II); 3207 (4b, ?).

12) Dibenzylketon, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ (Fraenkel-Landau). Dreimal im Hochvakuum (0.05 mm) fraktioniert: Schmp. 34.8—35.1°, Sdp._{0.05} 146.0—146.2° (Literatur: Schmp. 34—35°). Wegen Fluoreszenz nur Aufnahme im gefilterten Licht; übrigens heißt es (Beilstein-Handbuch VIIa, 238): „Die Substanz zersetzt sich langsam im Licht und bei Zutritt von Sauerstoff in Benzaldehyd, Benzoësäure und Phenyl-essigsäure“. Pl. Nr. 1304, m. F., t = 10, δ = 40°, Ugd. st., Sp. st., n = 30; Ergebnis: $\omega = 206$ (6b, III); 246 (2); 311 (1/2); 331 (1/2); 476 (4b, II); 527 (1); 616 (6, II); 729 (3); 780 (2, II); 832 (4b); 1003 (15, III); 1029 (3); 1152 (4, II); 1185 (7b); 1311 (3b); 1400 (1b); 1594 (9); 1631 (5); 1707 ± 5 (2); 2875 (1?); 2908 (1); 3052 (4?).

291. Hans Freytag: Neuer Nachweis der schwefligen Säure und ihrer Salze, sowie des Zinns.

[Aus d. Institut für Botanik, Warenkunde, techn. Mikroskopie u. Mykologie an d. Deutsch. Techn. Hochschule zu Brünn.]
(Eingegangen am 26. Juli 1934.)

Das 2-Benzyl-pyridin¹⁾ ist, wie ich gemeinsam mit A. Müller zeigen konnte²⁾, stark ultraviolett-empfindlich im Bereich von 365 bis über 240 m μ . Dabei entstehen aus ihm zumindest zwei Photo-Produkte: Ein gelb-braunes, das nach Art des sog. „Photo-Pyridins“³⁾ mit primären aromatischen Aminen unter Farbstoff-Bildung reagiert und ein grünes, das — wie ich fand — durch Spuren schwefliger Säure oder Zinnchlorür in salzsaurer Lösung augenblicklich nach Rot verändert wird. Es gelang mir, ein Verfahren auszuarbeiten, nach welchem das grüne 2-Benzyl-pyridin-Photo-Produkt in solchen Mengen gebildet wird, daß seiner Verwendung als Reagens, besonders in Form von Reagens-Papieren oder -Fäden⁴⁾, keinerlei Schwierigkeiten entgegenstehen. Über die Anwendungs-Möglichkeiten⁵⁾ sei nun im folgenden kurz berichtet.

Beschreibung der Versuche.

1. Nachweis des Schwefels in Nicht-elektrolyten: Er beruht darauf, daß der in organischen Substanzen gebunden vorhandene Schwefel bei der Verbrennung Schwefeldioxyd bildet, das mittels meines Reagens-Papiers in den Verbrennungsgasen nachgewiesen wird.

Eine beiderseits offene Röhre aus schwer schmelzbarem Glase, deren Durchmesser etwa 4 mm beträgt, wird unter 25—30° geneigt. Die zu unter-

¹⁾ Über die Darstellung dieser Base siehe: Tschitschibabin u. Rjumschin, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **47**, 1297 [1915]; C. **1916**, II 146. — Ferner besonders A. Müller u. P. Krauss, Monatsh. Chem. **61**, 212 [1932].

²⁾ Hans Freytag u. A. Müller, Naturwiss. **21**, 720 [1933].

³⁾ vergl. hierzu Hans Freytag u. Mitarb., Journ. prakt. Chem. [2] **135**, 15 [1932], **136**, 193, 288 [1933], **138**, 264 [1933], **139**, 44 [1934].

⁴⁾ Hans Freytag, „Verfahren zur Herstellung eines Reagens bzw. Reagens-Papiers oder dergl.“, Tschechoslowak. Patent-Anmeld. P. 3609—34 vom 5. Juni 1934.

⁵⁾ Zu den bisherigen werden sicherlich noch andere treten.

suchende organische Verbindung wird in Mengen von 1—3 mg soweit in die Röhre eingeführt, daß sie sich vom oberen Ende — zu welchem bei der Ausführung der Probe das feuchte, grüne Reagens-Papier gehalten wird — etwa 6 cm entfernt befindet. Substanzen, die normal verbrennen, werden durch Erhitzen mit einem Gasbrenner auf ihren S-Gehalt geprüft. Die Verbrennungsgase steigen in der Glasröhre auf, treffen auf das feuchte Reagens-Papier, dessen Farbe sofort in rot umschlägt, wenn jene SO_2 enthalten. Sublimierende Stoffe müssen etwa 8—10 cm vom Reagens-Papier entfernt sein. Die Röhre wird in 6 cm Entfernung vom oberen Ende auf starke Rotglut erhitzt, dann wird mittels eines Mikro-brenners die betreffende Substanz zum Sublimieren gebracht: Die Sublimations-Dämpfe verbrennen an der rotglühenden Stelle. Verbindungen, die leicht schmelzen und in diesem Zustand in der geneigten Röhre sich durch Herabfließen der Verbrennungs-Zone entziehen, benötigen eine \swarrow -förmige Röhre, deren Schenkel einen Winkel von etwa 120° einschließen; die Verbrennung erfolgt dann im Bug der Röhre. Flüssige Substanzen erfordern folgenden Arbeitsgang: 6 cm vom oberen Ende wird die Röhre auf Rotglut erhitzt. Dann wird die zu untersuchende flüssige Verbindung mittels einer Capillare aufgenommen (0.01 ccm genügt); die gefüllte Capillare schiebt man beim unteren Ende in die Röhre (deren Gesamtlänge etwa 18 cm betragen soll) und bringt die Flüssigkeit mit einem Mikro-brenner zum Verdampfen. Die Dämpfe verbrennen an der überhitzten Stelle.

Nach einiger Übung ist man imstande, den Nachweis des Schwefels in organischen Verbindungen auf die geschilderte Weise binnen 45 Sek. zu erbringen, wobei Mengen von 1—3 mg Substanz völlig ausreichend sind. Ich möchte diese Art des Schwefel-Nachweises aus diesen Gründen als (Halb-) Mikro-schnellmethode den bisher üblichen Methoden gegenüberstellen und schon ihrer Einfachheit wegen besonders empfehlen.

Folgende schwefelhaltige Substanzen wurden mit stets positivem Erfolg untersucht⁶⁾: 2-Naphthylamin-8-sulfonsäure, H-Säure, Amino-R-Säure, Dahlsche Säure, Naphthionsäure, Na-Naphthionat (Sensibilisier-Salz der Quarzlampen-Gesellschaft m.b.H., Hanau a. M.), Amino-naphthol-sulfonsäure G, Amino-naphthol-sulfonsäure S, Amino-G-Säure, Amino-naphthol-sulfonsäure R, F-Säure, J-Säure, M-Säure, α -Naphthylamin-sulfonsäure L, 1-Amino-2-naphthol-4-sulfonsäure, 1-Naphthylamin-4,7-disulfonsäure, 1-Naphthylamin-4,6-disulfonsäure, K-Säure, Chromotropsäure, Chromogen I, Sulfanilsäure, Sulfo-salicylsäure, L-Cystin, Thio-glykolsäure-anilid, Sulfocarbamid, Saccharin, Anilin-Sulfat, Dimethyl-p-phenylen-diamin-Sulfat, Xanthogenat, Thiosinamin, Rubeanwasserstoff, Rhodanin, Fuchsin S, Methylenblau, Anthracengelb, Brillant-indocyanin 6 B, Cyanin B, Alizarin rein blau B, Alizarin-saphirrot, alizarin-sulfonaures Na, Schwefelschwarz, Helindonrot BB, Thioflavin S, Naphtholgelb S, Cibaviolett R, Alizarin-cyanin-grün G extra, Säuregrün O, Thioindigo-scharlach, Alkohol-sulfonat; Phenylsenföl, Schwefelkohlenstoff; Hornsubstanz, Menschenhaar, koaguliertes Eiweiß und Eidotter (einem hartgekochten Hühnerei entnommen), Schafwolle (als Gewebe), (roter) Gummischlauch, Asphalt.

2. Nachweis des Schwefels in natürlichen Sulfiden: Die betreffenden Kiese, Glanze oder Blenden werden als winzige Splitterchen in einem schräggestellten Rohr aus schwer schmelzbarem Glase geröstet.

⁶⁾ Den HHrn. Kollegen Dr. R. Folgner und Dr. G. Schneider danke ich herzlichst auch an dieser Stelle, daß sie meiner Bitte, mit meinem Reagenspapier einige (hier angeführte) Proben vorzunehmen, in außerordentlich liebenswürdiger Weise Folge leisteten.

Die aufsteigenden Röstgase färben das grüne, feuchte Reagens-Papier augenblicklich rot. Es zeigt sich, daß dieses Reagens-Papier in vollkommener Weise die von F. Feigl zum Nachweis der sauren Reaktion der Röstdämpfe empfohlene blaue Lackmus-Seide⁷⁾ ersetzt. Ferner erübrigt sich für sulfidische Erze die gleichfalls von F. Feigl⁸⁾ eingeführte Natriumazid-Jod-Probe. Diese wird bekanntlich auch von Thiosulfaten und Rhodaniden geben und ist zur raschen Untersuchung während mineralogischer Exkursionen viel zu umständlich. Mein Reagens-Papier gestattet hingegen in diesem Falle eine einfache Überprüfung der gemachten Funde. Dazu benötigt man ein etwa 25 cm langes Rohr (das bequem gehalten werden kann) aus schwer schmelzbarem Glase und ein Taschen-Feuerzeug zum Rösten.

Mit positivem Erfolge wurden untersucht: Eisensulfid, Kupferkies, Antimongehäuer, Bleiglanz, Fahlerz, Arsenkies, Grauspießglanz, Markasit, Kupferfahlerz, Wismutglanz, dunkles Rotgültigerz, Zinnober, Auripigment, Pyrit, Silberglanz, gediegenes Arsen (mit Spuren Schwefel), Realgar, Zinkblende, Buntkupferkies in Grauwacke, Kupfernickel, schwefel-haltiger Gips (reiner Gips gibt keine Reaktion) und Zinkstaub; Schröppisches Salz und K-Rhodanid. Dieses hierbei mit einem Sulfid zu verwechseln, ist natürlich unmöglich, da es sich z. B. schon leicht in Wasser löst und mit Fe^{III} Rotfärbung gibt.

3. Nachweis von Sulfit: Beim Antüpfeln des grünen Reagens-Papiers mit wäßrigen Lösungen von NaHSO_3 und Na_2SO_3 färbt es sich augenblicklich rot. Störend wirken dabei natürlich nur Zusätze solcher Substanzen, die das Sulfit oxydieren. Die Empfindlichkeit des Nachweises beim Antüpfeln ist an sich eine ziemlich hohe; sie läßt sich aber noch steigern, wenn man im Gasraum arbeitet. Dazu geeignet erwies sich der von Feigl und Krumholz⁹⁾ zum Fluor-Nachweis angegebene Apparat. Ein Stück feuchtes Reagens-Papier 3:3 mm wird am zweckmäßig spitz gezogenen Dorn des Verschluß-Stückes aufgespießt. In die zu ihm genau passende Glashülse kommen 1—3 Tropfen der sulfit-haltigen Lösung und 1—2 Tropfen verd. Salz- oder (SO_2 -freier) Schwefelsäure. Thiosulfat darf hierbei nicht anwesend sein, da es durch infolge Zersetzung freiwerdender schwefliger Säure Sulfit vortäuschen würde.

Die Erfassungs-Grenze für NaHSO_3 beim Antüpfeln des neuen Reagens-Papiers konnte bei 7.2 γ pro 0.1 ccm Lösung festgestellt werden, was einer Verdünnung von 1:13966 entspricht. Im Gasraum konnten noch 3.6 γ pro 0.1 ccm Lösung nachgewiesen werden (Verdünnung 1:27932). Wesentlich für das Gelingen dieses Nachweises ist, daß das Reagens-Papier während 30 Min. ständig beobachtet wird. Die Anwendung eines Vergrößerungs-Glases ist zu empfehlen, da sich auf dem Reagens-Papier für gewöhnlich ein kleiner roter Fleck ausbildet, der ständig wandert. Zweckmäßig ist auch ein geringes, vorsichtiges Erhitzen der Glashülse mittels Mikro-brenners.

In gleicher Weise konnte für Na_2SO_3 die Erfassungs-Grenze beim Antüpfeln zu 21.9 γ pro 0.01 ccm Lösung (Verdünnung: 1:456), bei der Prüfung im Gasraum zu 10.95 γ pro 0.1 ccm Lösung (Verdünnung: 1:9120) bestimmt werden.

Auch Thiosulfat kann mittels des neuen Reagens-Papiers nachgewiesen werden, natürlich nur im Gasraum. Eine Ausnahme bildet der Fall, wenn sulfit-freies Natrium-sulfid vorliegt. Dieses enthält stets geringe Mengen Thiosulfat; sein Nachweis kann derart geführt werden, daß man ein kleines Krästallchen Na_2S auf das Papier legt und darauf einen Tropfen verd. Schwefelsäure gibt. Augenblickliche Rotfärbung zeigt in

⁷⁾ vergl. Privatmitteilung von F. Feigl an F. Emich in: Mikro-chem. Praktikum, München 1931, S. 100.

⁸⁾ F. Feigl, Ztschr. analyt. Chem. **74**, 369, 376 [1928]; Mikro-chem. **7**, 10 [1929].

⁹⁾ vergl. F. Emich, l. c.

diesem speziellen Falle Thiosulfat an. Dieser Nachweis ist ebenfalls einfacher als der mit Na-Azid und Jod¹⁰⁾.

Sind Sulfid, Sulfit und Thiosulfat nebeneinander vorhanden, kann deren Nachweis mit Hilfe des neuen Reagens-Papiers etwas vereinfacht werden: Die 3 Säuren seien — nach Autenrieth und Windaus¹¹⁾ — als Alkalosalze in Lösung. Die wenig konzentrierte Lösung wird zwecks Sulfid-Entfernung mit Cd-Nitrat behandelt. Das klare, sulfid-freie Filtrat wird, gleichgültig, ob ein Antüpfeln des Reagens-Papiers damit durch Rottfärbung Sulfit anzeigen oder nicht, mit Strontiumnitrat-Lösung versetzt. Es wird nun durch ein möglichst kleines, hartes Filter filtriert, wobei darauf zu achten ist, daß sich der eventuell ganz minimale Sr-Sulfit-Niederschlag hauptsächlich in der Filter-Spitze ansammelt. Der Niederschlag wird sorgfältig gewaschen, im Filter etwas getrocknet, dann schneidet man die Filterspitze ab und bringt sie in die Glashülse des Feiglschen Apparates, wo man sie mit verd. Salzsäure behandelt. Rottfärbung des grünen Reagens-Papiers zeigt (vergl. oben) Sulfit an, auch wenn das Tüpfeln ergebnislos war. Das vom Sr-Sulfit stammende Filtrat (das gegebenenfalls eingeengt werden kann) wird in einer Menge von 0.3 ccm in den Feiglschen Apparat gegeben und durch Versetzen mit verd. Salzsäure auf Thiosulfat geprüft.

4. Nachweis des Zinns: Hierzu muß das Zinn als Zinnchlorür in salzsaurer Lösung vorliegen. Dieses Reduktionsmittel verursacht ebenfalls auf dem neuen Reagens-Papier einen augenblicklichen Umschlag von grün nach rot, eine Tatsache, die das Papier noch wertvoller machen dürfte. Eine Verwechslung mit den Salzen der schwefligen Säure ist nicht möglich, da diese stets einwandfrei im Gasraum nachgewiesen werden kann.

Die Erfassungs-Grenze für SnCl_2 konnte zu 1.3 γ pro 0.01 ccm, einer Verdünnung von 1:7604 entsprechend, festgestellt werden. Das Tüpfeln wird so vorgenommen, daß in dem Augenblick, in welchem der zu prüfende Tropfen vom Reagens-Papier aufgesaugt ist, ein kleinerer Tropfen konz. Salzsäure hinzugefügt wird. Binnen 15—20 Min. auftretende Rötung (die bei niedrigen Konzentrationen schwach, aber deutlich sichtbar ist) zeigt Sn^{II} an. As^{III} und Sb^{III} stören nicht. In gewissen Fällen kann Sn^{II} auch außerhalb der systematischen, qualitativen Analyse nachgewiesen werden. Von einem Lagermetall (dessen Sn-Gehalt etwa 13%, Pb 66%, Sb 2% und Cu 0.7% betrug) wurde ein kleiner Span mit konz. Salzsäure behandelt und mit der gewonnenen Lösung das grüne Reagens-Papier angetüpfelt: Es trat sofort Rottfärbung ein.

Für vielfache Unterstützung meiner Arbeit durch Überlassung von Präparaten danke ich auch hier den HHrn. Doz. Dr. A. Müller-Wien (der mir auch einen Teil des zur Reagens-Herstellung nötigen 2-Benzyl-pyridins zur Verfügung stellte), Doz. Dr. R. Lang-Brünn und Ing.-Chem. G. Schoblik-Brünn und den I.-G. Farbwerken. Besonderen Dank schulde ich ferner Hrn. Prof. Dr. O. Richter-Brünn, der meine Untersuchungen mit größtem Interesse verfolgte.

¹⁰⁾ F. Emich, I. c., Kapitel von F. Feigl, S. 146.

¹¹⁾ Ztschr. analyt. Chem. 37, 295 [1898].