

massen gering, dass es wahrscheinlich praktisch gar nicht in Erscheinung tritt.) Betrachten wir nun in den folgenden Figuren (Fig. 1, 2 und 3) die Gradationskurven der Rezepte 1, 2 und 3, d. h. also

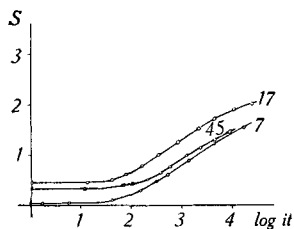


Fig. 1.

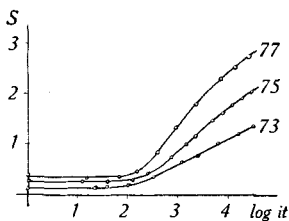


Fig. 2.

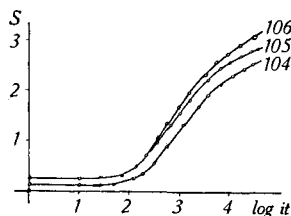


Fig. 3.

Metolentwickler mit keinem, mit nur wenigem und mit vielem Alkali, so drängt sich hier die Vermutung auf, dass im Entwickler 2 die Quellung der Gelatine bei nur geringem Alkalizusatz einen verhältnismässig viel grösseren Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit und damit auf die Gradation ausübt, als in den beiden andern Entwicklern. Nicht ganz ausgeschlossen wäre aber die Annahme, dass der grosse Gehalt an Natriumsulfit an der Wirkung beteiligt ist.

Die Angaben der Fachliteratur in bezug auf die Temperaturabhängigkeit, die sich zum Teil widersprechen, sind dahin zu berichtigen, dass die verschiedenen Entwicklerzusammensetzungen sich individuell abweichend verhalten.

Interessant ist, dass Metol allein oder in Kombination die geringste Temperatureinwirkung auf die Schwärzungskurve zeigt. Diese Tatsache mag es erklären, dass sich Metol einer solch grossen Beliebtheit als Entwicklersubstanz erfreut.

Basel, Physikalisch-chemische Anstalt der Universität.

133. Über eine analytische Verwendung des 4-Oxy-benzthiazols

von H. Erlenmeyer und Erich H. Schmid.

(13. IX. 41.)

Von H. Erlenmeyer und H. Ueberwasser wurde das dem 8-Oxy-chinolin entsprechende isostere Benzthiazolderivat: 4-Oxy-benzthiazol hergestellt und in seinen Eigenschaften untersucht¹⁾. Besonders interessant waren Untersuchungen über die Fähigkeit dieser Verbindung, schwerlösliche Metallkomplexe zu bilden. 8-Oxychinolin findet ja in der neueren Zeit wegen der Schwerlöslichkeit einiger

¹⁾ Helv. **21**, 1695 (1938).

Metalloxychinolate in der analytischen Chemie ausgiebige Verwendung¹⁾. Die ersten vergleichenden Versuche ergaben, dass man mit 4-Oxy-benzthiazol die den schwerlöslichen Metallkomplexen des 8-Oxychinolins von der Formel I entsprechenden Metall-oxy-benz-



thiazolate von der Formel II erhalten kann. Die Löslichkeit der 4-Oxy-benzthiazolate ist z. B. beim Kupfer(II)-, Zink- und Nickel-salz so gering, dass eine quantitative Abscheidung dieser Ionen möglich ist. Hingegen ist das Aluminium- und Magnesiumsalz leichter löslich, so dass mit 4-Oxy-benzthiazol keine vollständige Fällung erfolgt.

8-Oxychinolin bildet nun aber noch einen anderen Typus von schwerlöslichen Metallkomplexen mit den Ionen $\text{TiO}^{\cdot\cdot}$, $\text{V}_2\text{O}_7^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $\text{MoO}_4^{\cdot\cdot}$, $\text{WO}_4^{\cdot\cdot}$. Die aus solchen Salzlösungen mit Oxychinolin zu fällenden schwerlöslichen Niederschläge haben nach der Literatur die Formeln $\text{TiO}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, $\text{V}_2\text{O}_3(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_4$, $\text{MoO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$ und $\text{WO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$. Über den koordinativen Aufbau dieser Verbindungen ist nichts Sicheres bekannt.

Es war nun sehr interessant festzustellen, dass 4-Oxy-benzthiazol entsprechende schwerlösliche Salze mit diesen Ionen nicht bildet, womit gegenüber dem 8-Oxychinolin die Möglichkeit gegeben ist, 4-Oxy-benzthiazol zur direkten Bestimmung von einigen Elementen der sogenannten Oxychinolingruppe in Gegenwart von $\text{TiO}^{\cdot\cdot}$, $\text{V}_2\text{O}_7^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $\text{MoO}_4^{\cdot\cdot}$, $\text{WO}_4^{\cdot\cdot}$ zu verwenden.

Im folgenden bringen wir in Beispielen die Bestimmung von Nickel und von Zink, beides typische Elemente der Oxychinolin-gruppe, in Gegenwart der angeführten Ionen. Es zeigte sich, dass bei einfacher Arbeitsweise analytisch verwertbare Resultate zu erhalten sind. Die Bestimmung der abgeschiedenen und durch Filtration isolierten Oxy-benzthiazolate erfolgte nach der Auflösung des Niederschlags in Salzsäure durch bromometrische Titration, wobei 4-Oxy-benzthiazol in 4-Oxy-5,7-dibrom-benzthiazol übergeführt wird.

I. Bestimmungen von Nickel.

Die benutzte 0,25-n. Nickelsulfatlösung wurde durch Auflösen von $3,511 \text{ g NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O} = \frac{1}{80} \text{ Mol}$ zu 100 cm^3 Lösung hergestellt. 2 cm^3 dieser Lösung enthalten $14,67 \text{ mg Ni}^{\cdot\cdot}$.

¹⁾ R. Berg, „Die analytische Verwendung von o-Oxychinolin“, 2. Auflage (1938).

1. Bestimmung von Ni^{++} in Gegenwart von TiO^{++} .

2,00 cm^3 der obigen Nickelsulfatlösung (14,67 mg Ni^{++}) wurden mit 1 cm^3 einer 0,25-m. Lösung von Kalium-dioxalo-oxo-titanat(IV) $\text{K}_2[\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ (16,3 mg TiO^{++}) versetzt.

Für die Fällungen wird zu einer solchen Lösung 1 g Ammoniumchlorid und 1 cm^3 2-n. Ammoniumhydroxydlösung gegeben und sodann durch tropfenweisen Zusatz von 2,4 cm^3 einer 4-proz. Lösung von 4-Oxy-benzthiazol in Methanol das Oxy-benzthiazolat ausgefällt. Anschliessend erwärmt man während 10 Minuten auf dem Wasserbade und entfernt durch vorsichtiges Evakuieren Reste des Methanols aus der Lösung. Nach einer Stunde wird filtriert und der Niederschlag mit 3 cm^3 Wasser gewaschen. Hat man nur einen geringen Überschuss an Oxy-benzthiazol genommen, so kann der Niederschlag sogleich weiter verarbeitet werden, sonst trocknet man ihn gut und wäscht so lange mit Benzol, bis kein Reagens mehr in der Waschflüssigkeit nachzuweisen ist. Zur Titration wird der Niederschlag in warmer 2-n. Salzsäure gelöst. Nach Zusatz von Kaliumbromid wird mit 0,1-n. KBrO_3 -Lösung titriert.

Für das vorliegende Beispiel ergab sich ein Verbrauch von 19,98 cm^3 0,1-n. KBrO_3 -Lösung. Ni^{++} Ber. 14,67 mg, Gef. 14,66 mg, Fehler $-0,07\%$.

2. Bestimmung von Ni^{++} in Gegenwart von $\text{V}_2\text{O}_7^{++++}$.

2,00 cm^3 der erwähnten 0,25-n. Nickelsulfatlösung (14,67 mg Ni^{++}) wurden mit 2 cm^3 einer 0,017-m. AmmoniumvanadatLösung (3,5 mg $\text{V}_2\text{O}_7^{++++}$) versetzt. Zusätze und weitere Operationen erfolgten wie im vorstehenden Beispiel. Die Titration des in Salzsäure gelösten Niederschlags ergab nach Zusatz von Kaliumbromid einen Verbrauch von 19,99 cm^3 0,1-n. KBrO_3 -Lösung.

Ni^{++} Ber. 14,67 mg, Gef. 14,66 mg, Fehler $-0,07\%$.

3. Bestimmung von Ni^{++} in Gegenwart von MoO_4^{--} .

2,00 cm^3 der 0,25-n. Nickelsulfatlösung (14,67 mg Ni^{++}) wurden mit 1 cm^3 einer 0,03-m. Ammoniummolybdatlösung (33,4 mg MoO_4^{--}) versetzt und in gleicher Weise wie bisher die Fällung des Ni^{++} als Oxy-benzthiazolat vorgenommen. Bei der Titration wurde nach Zusatz von Kaliumbromid ein Verbrauch von 19,93 cm^3 0,1-n. KBrO_3 gefunden.

Ni^{++} Ber. 14,67 mg, Gef. 14,62 mg, Fehler $-0,3\%$

4. Bestimmung von Ni^{++} in Gegenwart von WO_4^{--} .

2,00 cm^3 der 0,25-n. Nickelsulfatlösung (14,67 mg Ni^{++}) wurden mit 1 cm^3 einer 0,11-m. Natriumwolframatlösung (26,9 mg WO_4^{--}) versetzt. Die Fällung des Ni^{++} erfolgte in gleicher Weise wie bei den bisherigen Beispielen. Die Titration ergab nach Zusatz von Kaliumbromid einen Verbrauch von 20,01 cm^3 0,1-n. KBrO_3 -Lösung.

Ni^{++} Ber. 14,67 mg, Gef. 14,68 mg, Fehler $+0,07\%$

II. Bestimmungen von Zn^{++} .

Die benutzte 0,25-n. Zinksulfatlösung wurde durch Auflösen von $3,594 \text{ g ZnSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O} = \frac{1}{80} \text{ Mol}$ zu 100 cm^3 Lösung hergestellt. 2 cm^3 dieser Lösung enthalten $16,35 \text{ mg Zn}^{++}$.

1. Bestimmung von Zn^{++} in Gegenwart von TiO^{++} .

$2,00 \text{ cm}^3$ der 0,25-n. Zinksulfatlösung ($16,35 \text{ mg Zn}^{++}$) wurden mit 1 cm^3 der 0,25-m. Lösung von Kalium-dioxalo-oxo-titanat(IV) ($16,3 \text{ mg TiO}^{++}$) versetzt. Die Zusätze von Ammoniumchlorid und Ammoniaklösung bleiben die gleichen wie bei den Ni^{++} -Bestimmungen. Das Oxy-benzthiazol wurde wieder in 4-proz. Methanollösung benutzt. Auch die Isolierung, die Reinigung und die Vorbereitung für die Titration erfolgten in der angegebenen Weise. Der in Salzsäure gelöste Niederschlag verbrauchte nach Zusatz von Kaliumbromid $19,93 \text{ cm}^3$ 0,1-n. KBrO_3 -Lösung.

Zn^{++} Ber. $16,35 \text{ mg}$, Gef. $16,29 \text{ mg}$, Fehler $-0,37\%$

2. Bestimmung von Zn^{++} in Gegenwart von $\text{V}_2\text{O}_7^{++++}$.

$2,00 \text{ cm}^3$ der 0,25-n. Zinksulfatlösung ($16,35 \text{ mg Zn}^{++}$) wurden mit 2 cm^3 der 0,017-m. AmmoniumvanadatLösung ($3,5 \text{ mg V}_2\text{O}_7^{++++}$) versetzt. Die Umsetzung mit 4-Oxy-benzthiazol erfolgte wie bisher. Ein Erwärmen der Fällung ist in diesem Falle nicht notwendig. Die weitere Verarbeitung des Niederschlags bleibt sonst unverändert. Der in Salzsäure gelöste Niederschlag verbrauchte nach Zusatz von Kaliumbromid $19,96 \text{ cm}^3$ 0,1-n. KBrO_3 -Lösung.

Zn^{++} Ber. $16,35 \text{ mg}$, Gef. $16,32 \text{ mg}$, Fehler $-0,18\%$

3. Bestimmung von Zn^{++} in Gegenwart von MoO_4^{--} .

$2,00 \text{ cm}^3$ der 0,25-n. Zinksulfatlösung ($16,35 \text{ mg Zn}^{++}$) wurden mit 1 cm^3 der 0,03-m. Ammoniummolybdatlösung ($33,4 \text{ mg MoO}_4^{--}$) versetzt. Fällung und Verarbeitung erfolgte wie im Falle der Zn^{++} -Bestimmung in Gegenwart von TiO^{++} . Die Titration ergab nach Zusatz von Kaliumbromid einen Verbrauch von $19,98 \text{ cm}^3$ 0,1-n. KBrO_3 -Lösung.

Zn^{++} Ber. $16,35 \text{ mg}$, Gef. $16,33 \text{ mg}$, Fehler $-0,12\%$

4. Bestimmung von Zn^{++} in Gegenwart von WO_4^{--} .

$2,00 \text{ cm}^3$ der 0,25-n. Zinksulfatlösung ($16,35 \text{ mg Zn}^{++}$) wurden mit 1 cm^3 der 0,11-m. Natriumwolframatlösung ($26,9 \text{ mg WO}_4^{--}$) versetzt. Nach der Fällung erübrigt sich auch in diesem Falle ein Erwärmen auf dem Wasserbad. Bei der weiteren Verarbeitung ergab die Titration nach Zusatz von Kaliumbromid einen Verbrauch von $19,93 \text{ cm}^3$ 0,1-n. KBrO_3 -Lösung.

Zn^{++} Ber. $16,35 \text{ mg}$, Gef. $16,29 \text{ mg}$, Fehler $-0,37\%$

Basel, Anstalt für anorganische Chemie.