

**146. Fritz Feigl und Lydia v. Tustanowska:
Zur Kenntnis der Farbreaktion zwischen Kobaltsalzen und
Dimethylglyoxim bei Gegenwart von Sulfiden.**

(Aus d. II. Chem. Univ.-Institut, Wien.)

(Eingegangen am 17. März 1924.)

Das Dimethylglyoxim, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CH}_3$, gilt bekanntlich als ein spezifisches Reagens auf Elemente der 8. Gruppe des periodischen Systems, mit denen es lebhaft gefärbte Verbindungen liefert, die fast durchweg als »innere Metallkomplexsalze«¹⁾ aufzufassen sind. Eine scheinbare Ausnahme bildet das Co^{++} -Ion, das in neutralen, essigsäuren oder ammoniakalischen Lösungen mit Dimethylglyoxim unter Bildung von löslichen, braun-gelb gefärbten Verbindungen reagiert, denen das Salz $\{\text{Co}(\text{DH}_2)_2\}\text{X}_2$ ²⁾, bzw. dessen Hydrolysenprodukte zugrunde liegen³⁾. Ebenso wie die Metalle in den übrigen Dimethylglyoxim-Komplexverbindungen, ist auch hier das Kobalt gegenüber den normalen Fällungsmitteln maskiert, mit OH' , CO_3'' , PO_4''' , $\text{C}_2\text{O}_4''''$ treten keinerlei Umsetzungen ein, hingegen entsteht mit H_2S und mit Alkalisulfiden in nicht zu verdünnten $\text{Co} \cdot \text{DH}_2$ -Lösungen eine intensive Violett- bis Blaufärbung, auf die schon Kraut⁴⁾ hingewiesen hat.¹¹

Ein Kobalt-Nachweis, der auf dieser Farbreaktion beruht, und sich zweckmäßig dem Nickel-Nachweis nach Tschugaeff⁵⁾ anschließen läßt, hat bisher keinerlei Beachtung gefunden, vermutlich deshalb, weil er nicht empfindlich genug war und weil keine Vorschrift bestand, nach welcher sich in kurzer Zeit eine optimale Färbung erzielen läßt.

Auf folgende Weise gelingt ein außerordentlich empfindlicher und zugleich spezifischer Nachweis des Kobalts auch bei Gegenwart von Nickel: Die saure, mit festem Na-Acetat abgestumpfte Probelösung wird mit einem Überschuß von Dimethylglyoxim (gelöst in Alkohol) versetzt, von etwa ausfallendem Ni-Dimethylglyoxim abfiltriert und dann einige Kubikzentimeter verd. Na_2S -Lösung hinzugefügt. Dabei entsteht eine Violett-färbung, deren Intensität vom Co-Gehalt abhängt. Säuert man nun mit Essigsäure an und schüttelt mit Amylalkohol aus, so färbt sich derselbe tief violett bis hell-weinrot. Empfindlichkeit 1:830000, Erfassungsgrenze $1.2[\text{F}_1]$ ⁶⁾.

Die der zuerst von Kraut (loc. cit.) beschriebenen Farbreaktion zugrunde liegende Kobaltverbindung war bisher noch nicht bekannt. Eine Darstellung derselben gelang auf folgende Art: Eine konz. alkohol. Lösung von CoCl_2 wurde mit einem Überschuß von alkohol. Dimethylglyoxim versetzt, erwärmt, gasförmiges NH_3 eingeleitet und ein Überschuß von gelbem $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ hinzugefügt. Dabei entsteht CoS und ein tiefviolett gefärbtes Filtrat. Säuert man die gefärbte Lösung mit verd. HCl an, so fällt ein amorpher braunroter Niederschlag aus, der mehrmals mit verd. Salzsäure und Wasser gewaschen wurde, wobei, wenn sämtliche Salzsäure vertrieben ist, ein rotes Filtrat entsteht. Der noch feuchte, mit gleichzeitig abgeschiedenem Schwefel

1) H. Ley, Z. El. Ch. 10, 954 [1904].

2) DH_2 = Dimethylglyoxim-Molekül, X = einwertiger Säure-Rest.

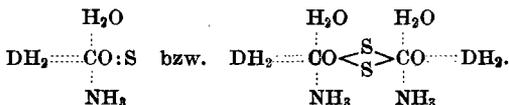
3) F. Feigl und H. Rubinstein, A. 433, 183 [1923].

4) Z. Ang. 19, 1793 [1907]. 5) Z. a. Ch. 46, 145 [1905].

6) Über diese Reaktionsbezeichnung: F. Feigl, Mikrochemie 1, S. 4 [1923].

vermengte Körper wurde in möglichst wenig verd. Na_2CO_3 -Lösung, der NH_3 beigefügt war, in der Kälte gelöst, mit verd. HCl wieder ausgesalzen und diese Reinigung noch 2-mal wiederholt. Das so gewonnene Produkt, im Vakuum getrocknet, stellt ein braun-violettes, amorphes Pulver dar, das in H_2O (kalt und warm) Alkohol, Pyridin, Alkalien und verd. Essigsäure leicht, in Äther schwer löslich ist. Durch starke Mineralsäuren wird es unter H_2S -Bildung zersetzt. Sämtliche Lösungen sind tiefblauviolett gefärbt.

Die Analyse der Verbindung entspricht der Formel:



0.2183 g Sbst.: 0.1621 g CO_2 , 0.0992 g H_2O . — 0.1736 g Sbst.: 25.14 ccm N (16° , 716 mm).
Ber. C 19.82, H 5.37, N 17.36. Gef. C 20.26, H 5.09, N 16.69.

Die Verbindung ist demnach als eine Anlagerungsverbindung mit der Koordinationszahl 6 für Kobalt aufzufassen.

Die Bildung dieser Verbindung gestattet es, nicht nur Co und Ni nebeneinander nachzuweisen, sondern auch die qualitative Trennung von Ni—Co—Zn schnellstens durchzuführen, indem man zuerst das Ni mit einem großen Überschuß von Dimethylglyoxim ausfällt, filtriert, zum Filtrat $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ hinzufügt und auf das Eintreten einer Blauviolett färbung sowie auf die Abscheidung von ZnS achtet.

Unsere Versuche, die Maskierung von Co-Salzen durch Dimethylglyoxim zu einer quantitativen Trennung Co—Zn zu verwenden, haben bisher noch keine gut brauchbaren Ergebnisse geliefert; es scheint, daß größere Mengen des komplexen Co-Dimethylglyoximsalzes auf alle Fällungsformen des Zinks lösend einwirken, so daß mitunter bis 2% zu niedere Zn-Werte erhalten wurden.

147. F. Arndt: Über eine einfache Halogen-Bestimmungsmethode durch Verbrennung im Sauerstoff-Strom über Platin-Asbest.

[Aus d. Chem. Insitut d. Universität Breslau.]

(Eingegangen am 18. März 1924.)

Unter dieser Überschrift empfehlen K. Dachlauer und Chr. Thomsen im letzten Hefte dieser »Berichte«¹⁾ die Bestimmung von Halogen in organischen Verbindungen, namentlich Benzol-Derivaten, durch Verbrennung der Substanz im Dennstedt-Apparat, mit Absorption des Halogens in sulfithaltiger Lauge und nachfolgender Halogen-Titration nach Volhard. Solche Halogen-Bestimmung durch Verbrennung ist aber bereits von Dennstedt selbst angegeben und daraufhin in die Leitfadensliteratur²⁾ übergegangen. Die Halogen-Absorption geschieht hier durch Silber-Pulver, welches sich in einem auf $400\text{--}500^\circ$ erhitzten Schiffchen von 15—20 cm Länge im Verbrennungsrohre, ca. 6 cm hinter dem erhitzten Kontakt, befindet; die Gewichtszunahme des Schiffchens gibt direkt die Halogen-Menge. Auf Grund umfangreicher Erfahrung kann ich sagen, daß diese Methode an Einfachheit und Genauigkeit wohl nicht zu überbieten ist. Im Gegensatz zu der von Dachlauer und Thomsen vorgeschlagenen Absorption gestattet sie die Halogen-Be-

¹⁾ B. 57, 559 [1924].

²⁾ z. B. Gattermann, Die Praxis des organischen Chemikers, 10. Aufl., S. 122 [1910].