

konnten seine Spaltstücke leicht nachgewiesen werden: Anilin (0.4 g) durch Geruch, Kuppelung mit β -Naphthol, Bildung von Tribrom-anilin, Benzophenon durch sein Phenyl-hydrazon vom Schmp. 135° (Mischprobe).

175. F. Feigl und P. Krumholz: Beiträge zur analytischen Auswertung komplexchemischer und induzierter Reaktionen.

[Aus d. II. Chem. Universitäts-Institut, Wien.]

(Eingegangen am 14. März 1929.)

Es bedarf wohl keiner näheren Begründung, daß die Verwendung spezifischer und empfindlicher Nachweis- und Bestimmungs-Methoden in der chemischen Analyse erhebliche Vorteile bietet. Dieselben sind am augenscheinlichsten bei der Lösung solcher analytischen Aufgaben, die nicht schulmäßiger, sondern praktischer Natur sind. Vornehmlich für die Auffindung kleiner Beimengungen in chemischen Produkten und Naturstoffen, sowie für die Feststellung von Material-Beanspruchungen sind empfindliche und spezifische Reaktionen wünschenswert. Eine Möglichkeit, zu solchen Reaktionen zu gelangen, besteht in der zielbewußten Aufsuchung und systematischen Anwendung vornehmlich komplexchemischer Umsetzungen. Die nachstehend beschriebenen Nachweise sollen hierfür einen Beitrag liefern.

I. Nachweise, die auf einer besonderen Reaktionsfähigkeit von koordinierter Molybdänsäure beruhen.

Freie Molybdänsäure und Molybdate reagieren mit Benzidin unter bestimmten Bedingungen nicht oder nur unmeßbar langsam. Bei Anwesenheit von Phosphorsäure, demnach beim Vorliegen der komplexen Phosphormolybdänsäure oder ihrer Salze, erweist sich die koordinierte Molybdänsäure als starkes Oxydationsmittel; sie ist dann u. a. in stande, Benzidin nach Abstumpfung freier Mineralsäure in ein blaufarbiges Oxydationsprodukt überzuführen, unter gleichzeitiger Bildung von Molybdänblau. Darauf gründet sich ein außerordentlich empfindlicher Nachweis von Phosphorsäure¹⁾, der auch bei Anwesenheit von As_2O_5 durchführbar ist. Beeinträchtigt wird die Eindeutigkeit dieses P_2O_5 -Nachweises, sofern er nicht mit einer weinsäuren Molybdat-Lösung und als Tüpfelreaktion auf Filtrierpapier durchgeführt wird, durch gleichzeitig anwesende Kieselsäure. Dieselbe bildet bekanntlich mit Molybdaten eine komplexe Silicomolybdänsäure, und in dieser ist das Molybdän gleichfalls befähigt, mit Benzidin zu reagieren. Die Umsetzung von Benzidin und Molybdän ist demnach eine Reaktion, die für eine besondere Bindeart von MoO_3 -Molekülen spezifisch ist. Die Stabilitäts-Verhältnisse im MoO_3 -Molekül werden offenbar durch eine koordinative Bindung desselben derartig verändert, daß eine Reduktion zu niederen Molybdänoxyden leichter erfolgen kann²⁾. Dieser

¹⁾ F. Feigl, Ztschr. analyt. Chem. **61**, 454 [1922], **74**, 386 [1928].

²⁾ Neuerdings haben F. Oberhauser und J. Schormüller (Ztschr. anorgan. Chem. **178**, 381 [1929]) darauf hingewiesen, daß auch durch alkalische Stannit-Lösung das Molybdän im Silicomolybdat zu Molybdänblau reduziert wird, wodurch sich SiO_2 mit einer Empfindlichkeit von etwa 1 : 500000 in 5 ccm nachweisen läßt.

Umstand bietet die Möglichkeit, sowohl Kieselsäure als auch Fluor mit großer Empfindlichkeit eindeutig nachzuweisen.

1. Nachweis von Kieselsäure.

1 ccm der schwach salpeter- oder salzsauren Probe-Lösung (die Acidität soll nicht höher als $n/5$ bis $n/2$ sein) wird nach Zusatz von 2 Tropfen einer salpetersauren Ammonium-molybdat-Lösung³⁾ zum beginnenden Sieden erhitzt und nach Abkühlung mit 1–2 Tropfen einer 0.25-proz. Lösung von Benzidin (oder Benzidin-Chlorhydrat) in 10-proz. Essigsäure und hierauf mit dem gleichen Volumen einer gesättigten Natrium-acetat-Lösung versetzt. Bei Gegenwart von SiO_2 entsteht ein blauer Niederschlag bzw. eine Blaufärbung. Bei sehr kleinen Mengen SiO_2 empfiehlt es sich, mit Amylalkohol auszuschütteln, wodurch an der Trennungsfläche Alkohol-Wasser sich ein blaues Häutchen anlagert, das die Erkennung eines positiven Ausfalles der Reaktion sehr erleichtert.

Auf diese Weise lassen sich noch $0.4 \mu\text{g SiO}_2$ in 1 ccm Wasser nachweisen, was einer Empfindlichkeit 1 : 2500000 entspricht. Wird die Reaktion mit 5 ccm Probe-Lösung nach Zusatz von 5 Tropfen Molybdän-Lösung und 3 Tropfen Benzidin-Lösung durchgeführt, so lassen sich noch $0.62 \mu\text{g SiO}_2$ erkennen, demnach eine Empfindlichkeit 1 : 8 Millionen erzielen.

Die große Empfindlichkeit dieses SiO_2 -Nachweises verlangt, wenn SiO_2 -Spuren erkannt werden sollen, die Anstellung einer Blindprobe unter Verwendung von Eprovetten aus Jenaer Geräteglas. Gewöhnliche Glas-Eprovetten geben, wenn darin 3 ccm Wasser $1/2$ Min. gekocht werden, schon deutlich erkennbare SiO_2 -Mengen ab. Daß alkalische Flüssigkeiten, die in Glasgefäßen aufbewahrt werden, mit Hilfe des vorstehenden Nachweises SiO_2 erkennen lassen, ist demnach selbstverständlich; wir glauben daher, daß dieser SiO_2 -Nachweis für die Untersuchung der Angreifbarkeit diverser Glassorten gute Dienste leisten kann.

Um SiO_2 neben P_2O_5 nachzuweisen, ist eine Filtration der löslichen Silicomolybdänsäure vom unlöslichen $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, 12MoO_3 , aq erforderlich. Geringe Mengen etwa durch das Filter gehenden Phosphormolybdates können durch Zusatz von Oxalsäure zerlegt werden⁴⁾, wobei die Silicomolybdänsäure unverändert bleibt. 1 ccm der zu prüfenden Lösung wird mit einem Überschuß von Ammonium-molybdat versetzt, bis zum beginnenden Sieden erhitzt und vom unlöslichen Ammonium-phosphormolybdat abfiltriert; nach Überprüfung der Vollständigkeit der Ausfällung werden einige Tropfen gesättigter Oxalsäure-Lösung hinzugefügt und wie früher beschrieben weiter behandelt. Auf diese Weise konnten wir noch 0.002 mg SiO_2 neben $0.5 \text{ mg P}_2\text{O}_5$ nachweisen.

Um Kieselsäure in festen Substanzen, z. B. in Gesteinen, nachzuweisen, ist vorhergehender Aufschluß mit Na_2CO_3 - K_2CO_3 erforderlich. In einem Kalkstein von der Zusammensetzung: 0.23% SiO_2 , 64.82% CaO , 0.49% MgO , 1.77% $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$, 32.27% CO_2 konnte die geringe Menge Kieselsäure folgendermaßen nachgewiesen werden: In der Öse eines Platindrahtes wurde Carbonat geschmolzen, die warme Perle in die gepulverte Probe eingetragen

³⁾ 15 g Ammonium-molybdat in 100 ccm dest. Wasser gelöst und in 100 ccm HNO_3 ($d = 1.2$) eingegossen.

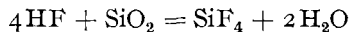
⁴⁾ F. Feigl, Ztschr. analyt. Chem. **74**, 389 [1928].

und hierauf nochmals aufgeschmolzen. Nach Auflösung der Sodaperle in verd. Salpetersäure und hernachfolgender Behandlung mit Molybdat-Benzidin und Acetat war noch eine deutliche Blaufärbung und dadurch die Anwesenheit von Kieselsäure zu erkennen.

Versuche zur colorimetrischen Bestimmung von SiO_2 sind in Angriff genommen.

2. Nachweis von Fluor.

Der Umstand, daß Kieselsäure sich durch die leichte Reduzierbarkeit von Molybdän in der Silicomolybdänsäure erkennen läßt, ermöglichte die Ausarbeitung eines Fluor-Nachweises, der sich auf folgende bekannte Tatsachen gründet: Fluorwasserstoff setzt sich mit SiO_2 gemäß:



um, wobei das gebildete flüchtige Siliciumfluorid sich durch Auffangen in Wasser nach $3\text{SiF}_4 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Si}(\text{OH})_4 + 2\text{H}_2\text{SiF}_6$ zum Teil in Kieselsäure zurückverwandeln läßt. Kombiniert man nun in geeigneter Weise diese Prozesse mit der Molybdat-Benzidin-Reaktion, so lassen sich Fluoride leicht und mit völliger Sicherheit auf folgende Weise erkennen⁵⁾: Die zu prüfende Substanz wird mit der 2-fachen Menge gepulverten Quarzsandes vermischt, in einem Porzellantiegel mit möglichst wenig konz. H_2SO_4 befeuchtet und mit einem Uhrglas bedeckt an dessen unterer Seite ein Wassertropfen hängt. Es wird nun mit kleiner Flamme solange erwärmt bis im Tiegel Schwefelsäure-Dämpfe zu entweichen beginnen; hierauf wird noch 3–5 Min. stehen gelassen und dann der Tropfen vom Uhrglas in eine Jenaer-Glas-Eprouvette gespült. Der weitere Nachweis der auf diese Weise aus dem SiF_4 gebildeten SiO_2 erfolgt wie unter I. angegeben.

Die Grenzempfindlichkeit eines so bewerkstelligten Fluor-Nachweises wurde dadurch bestimmt, daß eine gestellte KF-Lösung auf Quarzsand in einem Porzellantiegel auffließen gelassen und nach erfolgter Eindunstung mit Schwefelsäure etc. in der früher beschriebenen Weise weiterbehandelt wurde. Die kleinste Menge Fluor, die auf diese Weise mit Sicherheit noch erkannt werden konnte, betrug 0.005 mg Fluor.

Für die praktische Anwendung dieses Nachweises sei nur der Umstand angeführt, daß wir in einer fluor-haltigen Zinkblende (0.52% F, 53.73% Zn) nach erfolgter Abröstung von einigen Milligrammen Substanz das Fluor einwandfrei feststellen konnten. Bekanntlich ist der schnelle Nachweis von Fluor in sulfidischen Erzen von technischer Bedeutung⁶⁾.

Über den Kieselsäure- und Fluor-Nachweis in Mineralien und Gesteinen wird an anderer Stelle berichtet werden.

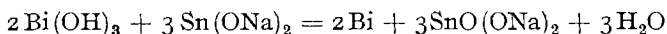
II. Nachweis von Wismut-Spuren durch die induzierte Reduktion von Blei.

Soweit aus der Literatur ersichtlich ist, stellen induzierte Fällungen vornehmlich unerwünschte Erscheinungen bei der Durchführung analytischer Operationen dar. Es dürfte daher der nachfolgende empfindliche Wismut-

⁵⁾ Bemerkte sei, daß bereits von E. Egrive (Ztschr. analyt. Chem. 55, 182 [1924]) vorgeschlagen ist, Fluoride durch Bildung und Auffangen von SiF_4 in einem Tröpfchen Na_2MoO_4 durch die hierbei entstehende Gelbfärbung von Silicomolybdänsäure nachzuweisen, wodurch sich noch 0.097 mg F erkennen lassen.

⁶⁾ L. da Rocha-Schmidt, Ztschr. analyt. Chem. 63, 29 [1923].

Nachweis schon darum von einigem Interesse sein, weil er auf einer induzierten Fällung beruht. Bekanntlich läßt sich Wismut in der Lösung seiner Salze mittels alkalischer Stannit-Lösung nach L. Vanino und F. Treubert⁷⁾ mit sehr beträchtlicher Empfindlichkeit durch die Abscheidung von elementarem Wismut erkennen. Bleisalze werden durch alkalische Stannit-Lösung, wie Vanino und Treubert festgestellt haben⁸⁾, quantitativ zu metallischem Blei reduziert; diese Reduktion erfolgt nur langsam bzw. bei Erwärmung; wir fanden, daß sie durch Zusatz von Wismut-Salzen außerordentlich beschleunigt wird, wie nachstehender Versuch zeigt: 25 ccm $n/_{10}$ -Pb(C₂H₃O₂)₂ wurden mit 1 Tropfen einer 1-proz. Bi(NO₃)₃-Lösung und hierauf mit einem Überschuß von alkal. Stannit-Lösung versetzt; es erfolgte sofort eine Abscheidung von Blei. Nach 10 Min. Stehen konnte im Filtrate nach Ansäuern mit HNO₃ mittels H₂SO₄ keine PbSO₄-Fällung mehr festgestellt werden. Der Parallelversuch ohne Bi-Zusatz zeigte lediglich eine schwache Opaleszenz nach Zusatz von Stannit und 15 Min. Stehen. Offenbar wirkt das durch Stannit gemäß:



ausgeschiedene Wismut als Krystallisationskeim für das langsam entstehende Blei.

Die Induktion der Bleireduktion erfolgt bereits durch so kleine Wismutmengen, welche durch die Stannit-Reaktion nicht mehr erkennbar sind. Man kann demnach das Vorliegen von Wismut-Spuren durch die induzierte Bleireduktion einwandfrei erkennen.

Zum Nachweis wird 1 ccm der tunlichst salzsauren Lösung mit 2 Tropfen einer 3-proz. Bleiacetat-Lösung und 3 ccm einer Stannit-Lösung versetzt, welche durch Vermischen gleicher Volumina 25-proz. NaOH und einer Lösung von 5 g SnCl₂ in 5 ccm konz. HCl und 90 ccm Wasser vor dem Gebrauch zu bereiten ist.

Bei Anwesenheit von 0.001 mg Bi entsteht sofort eine schwarze Abscheidung von metall. Blei; Verdünn. 1 : 1 Million.

Bei Anwesenheit von 0.0001 mg Bi entsteht nach 1 Min. eine deutliche Braunfärbung; Verdünn. 1 : 10 Millionen.

Bei Anwesenheit von 0.00005 mg Bi entsteht nach 2 Min. eine deutliche Braunfärbung; Verdünn. 1 : 20 Millionen.

Bei Anwesenheit von 0.00002 mg Bi entsteht nach 3—4 Min. eine Braunfärbung; Verdünn. 1 : 50 Millionen.

Bei Vorliegen der zuletzt angeführten kleinen Wismutmenge ist die Anstellung eines Parallel-Versuches mit verd. Salzsäure unter Zusatz von 3 Tropfen obiger Bleiacetat-Lösung erforderlich. Es lassen sich dann sogar noch kleinere Wismutmengen erkennen.

Die Erfassungsgrenze des vorstehenden Wismut-Nachweises beträgt somit zuverlässig 0.02 µg; die Empfindlichkeit der bekannten Wismut-Stannit-Reaktion nach Vanino beträgt 5 µg in 1 ccm. Diese beträchtliche Empfindlichkeit wird somit durch die Auswertung der induzierten Bleireduktion noch auf das 250-fache gesteigert.

Auch die Umsetzung von Sb(III)-Salzen zu elementarem Antimon mittels alkalischer Stannit-Lösung erfährt durch anwesendes Wismut eine Beschleunigung; ebenso wird, wenn auch weniger deutlich, die Reduktion von Cu(OH)₂ durch Stannit beschleunigt. Da die letztere Reaktion auch

⁷⁾ B. 31, 1113, 2267 [1898].

⁸⁾ B. 31, 1119 [1898].

ohne Wismut ziemlich schnell verläuft, empfiehlt es sich, um Wismut neben Kupfer nachzuweisen, folgendermaßen vorzugehen: Die salzsaurer Lösung wird mit 25-proz. Natronlauge bis zum Ausfallen von $\text{Cu}(\text{OH})_2$ versetzt, dieses durch tropfenweisen Zusatz von 5-proz. Kaliumcyanid-Lösung zum Verschwinden gebracht und hierauf ein Tropfen der 3-proz. Bleiacetat-Lösung und 3 ccm der oben angeführten Stannit-Lösung hinzugefügt. So lassen sich noch 0.2 g Wismut neben der 50000-fachen Menge Kupfer nach 3 Min. deutlich nachweisen.

Ist ein Bleierz oder metallisches Blei auf einen Wismut-Gehalt zu prüfen, so wird ca. 0.1 g desselben in Salpetersäure gelöst, zur Trockne gedampft, mit 1 ccm konz. Salzsäure aufgenommen, hierauf mit ungefähr 10 ccm Wasser versetzt, vom ausgeschiedenen Bleichlorid abfiltriert und das Wismut wie oben angegeben nachgewiesen.

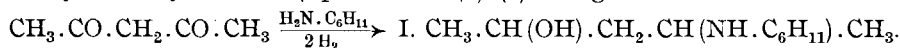
Die hohe Empfindlichkeit dieses Nachweises gestattet auch, denselben als Tropfreaktion auf einer Tüpfelplatte auszuführen; es können auf diese Weise noch 0.01 μg Wismut nachgewiesen werden.

176. A. Skita und F. Keil: Über eine Synthese des *d, l*-Ephedrins und anderer Amino-alkohole (Basen-Bildung aus Carbonylverbindungen, III. Mittel.).

[Aus d. Institut für organ. Chem. d. Techn. Hochschule Hannover.]

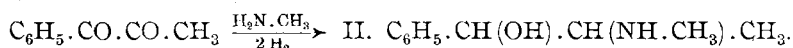
(Eingegangen am 5. März 1929.)

In dem Anfang September vorigen Jahres erschienenen Heft der „Berichte“¹⁾ haben wir ein Beispiel der Umwandlung der Diketone in Amino-alkohole durch katalytische Reduktion in basischer Lösung veröffentlicht. Acetyl-aceton wurde in Gegenwart von Cyclohexylamin in Cyclohexylamino-4-pentanol-(2) (I) übergeführt:



In dieser Arbeit ist auch erwähnt, daß diese Reaktion für Diketone eine allgemeine ist, gewöhnlich mit guten Ausbeuten verläuft, und daß wir bald weiteres über diese Versuche berichten würden.

Unsere Hoffnung, uns durch diese Mitteilung die ungestörte Weiterarbeit auf diesem Gebiete gesichert zu haben, hat sich nicht erfüllt, denn im Februar-Heft der Zeitschrift „The Journal of the American Chemical Society“ haben die HHrn. Richard H. F. Manske und Tread B. Johnson²⁾ von der Yale Universität (Michigan) die uns längst bekannte Umwandlung von Acetyl-benzoyl in Methylamin-Lösung zu 1-Phenyl-2-methylamino-propanol-(1) (*d, l*-Ephedrin) durch die Platin-Reduktion beschrieben:



Daß der Eintritt der Aminogruppe in Nachbarschaft zu dem Alkyl stattfindet, wird von den amerikanischen Forschern für den Fall der Alkyl-aryl-1.2-diketone durch den besonderen Einfluß der Phenylgruppe erklärt. Im Gegensatz dazu ist jedoch festzustellen, daß bei allen unsymmetrischen Diketonen — auch bei den rein aliphatischen 1.2-

¹⁾ B. 61, 1690 [1928].

²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 51, 580 [1929].