

stellt wie beim Salicylaldoxim, vorteilhaft jedoch mit etwas größerem Alkohol-Gehalt.

Die Intensität der Fällungen ist ähnlich wie beim Salicylaldoxim, doch zeichnet sich hier das Kupfersalz durch seine Färbung aus. Es bildet einen violettbraunen Niederschlag, der in großer Verdünnung rosaviolett ist. Er ist leicht löslich in Salzsäure, dagegen in Essigsäure unlöslich. Alle anderen Salze sind in Essigsäure löslich. In neutraler Lösung geben Nickel-, Kobalt- und Zinksalze, je nach der Verdünnung, keinen Niederschlag oder nur geringe Trübung, setzt man aber Natriumacetat hinzu, so entsteht beim Nickelsalz eine starke, gelbgrüne Fällung, beim Kobaltsalz eine viel schwächere, gelbbraune, beim Zinksalz nur allmählich eine geringe weiße Fällung. Cadmiumsalz gibt auch bei Gegenwart von Natriumacetat keine Fällung mehr. Ferrisalz erzeugt eine schwärzlich grüne Färbung, die auf Zusatz von Natriumacetat tief violettbraun wird.

Bern, Anorgan. Laborat. d. Universität.

185. Fritz Ephraim: Zur Kenntnis des Kupfer-Reagenzes Salicylaldoxim.

(Eingegangen am 3. März 1931.)

Während nach der kürzlich¹⁾ gegebenen Vorschrift die Trennung des Kupfers von anderen Metallen ganz allgemein möglich ist, empfiehlt sich bei Gegenwart von dreiwertigem Eisen eine kleine Abänderung des Verfahrens. Es geschieht zuweilen, daß beim Arbeiten in essigsaurer Lösung der Kupfer-Niederschlag Eisen mitnimmt, was sich dann schon an seiner bräunlichen Farbe zu erkennen gibt. Auch ist die Mutterlauge dann nicht schwarzviolett, sondern schwarzbraun gefärbt. Diese Störung läßt sich vermeiden, wenn man, statt in essigsaurer, in ganz schwach salzsaurer Lösung nach unten gegebener Vorschrift arbeitet.

Aus der überschüssiges Salicylaldoxim enthaltenden Mutterlauge des Kupfer-Niederschlages lassen sich nach den üblichen Methoden fast alle anderen Metalle ohne Schwierigkeit fällen und bestimmen. Das dreiwertige Eisen jedoch widersetzt sich hier der Fällung als Hydroxyd. Auch dieses Hindernis ist leicht zu beseitigen, indem man vor Fällung des Eisens mit Ammoniak das Aldoxim mit etwas Bromwasser zersetzt. Zwar geben auch einige zweiwertige Metalle mit dem Aldoxim Komplexe, die so fest sind, daß Natronlauge keine Hydroxyd-Fällung bewirkt, aber sie sind nicht fest genug, um nicht durch andere Fällungsmittel gänzlich zersetzt zu werden.

So gibt eine Nickelsalz-Lösung, die mit dem Aldoxim und dann mit Natronlauge versetzt ist, einen gelbgrünen Niederschlag, der sich in mehr Natronlauge mit sattgelber Farbe auflöst und auch in Ammoniak farblos, bei hoher Konzentration schwach violett, löslich ist. Aber die ammoniakalische Lösung gibt mit Dimethyl-glyoxim quantitativ die bekannte rote Fällung. Auch Kobalt- und vor allem Mangansalze geben interessante Komplexe mit dem Aldoxim, deren Eigenschaften im Versuchs-Teil beschrieben werden. Sie sind aber nicht fest genug, um die analytische Bestimmung dieser Metalle in den Mutterlauge der Kupfer-Fällungen zu hindern.

¹⁾ B. 68, 1928 [1930].

Es war wünschenswert, außer der so überaus charakteristischen Kupferverbindung des Salicylaldoxims auch die Verbindungen einiger anderer Metalle herzustellen. Keine derselben, außer dem Kupfersalz, fällt schon aus saurer Lösung aus, überall genügt die geringe, aus der doppelten Umsetzung resultierende Menge von Mineralsäure, oder allenfalls noch ein Zusatz weniger Tropfen Essigsäure, die Verbindung völlig in Lösung zu halten. Einige Fällungen entstehen dann aber auf Zusatz von Natriumacetat (Nickel-, Zink-, Kobaltsalz; unvollkommen Cadmiumsalz); andere (Mangansalz) erscheinen erst auf Zusatz von Ammoniak. Mercuri- und Erdalkalisalze fallen überhaupt nicht aus²⁾.

Beschreibung der Versuche.

Bestimmung eines Gemisches von Cupri- und Ferrisalz.

Die mineralsaure Lösung wird tropfenweise mit Natriumcarbonat versetzt, bis der entstehende Niederschlag beim Umrühren sich nur noch unter Hervorrufung einer tiefbraunen kolloiden Lösung wieder auflöst, wie dies z. B. bei der bekannten Eisen-Mangan-Trennung mit Natriumacetat gehandhabt wird. Durch Zugabe von Oxim-Lösung fällt man dann das Kupfer ohne Erwärmen, filtriert ab und wägt das Kupfersalz. Zur Eisen-Bestimmung wird das tiefdunkle Filtrat allmählich mit Bromwasser versetzt, bis es hell geworden ist. Dabei wird das Oxim zerstört, und es fällt ein Niederschlag organischer Säure aus. Dieser löst sich ganz leicht in Ammoniak, während gleichzeitig Ferrihydroxyd in gut filtrierbarer Form ausfällt. Nach einigem Digerieren wird das Hydroxyd abfiltriert, ausgewaschen und zu Fe_2O_3 verglüht. Eine Gelbfärbung der Mutterlauge rührt nicht von Eisen her, sondern von Spuren organischer Substanz, die dem Hydroxyd hartnäckig anhaftet, aber nicht bis zum Verschwinden ausgewaschen zu werden braucht, da sie beim nachherigen Verglühen restlos weggeht.

Analysen mit Lösungen bekannter Zusammensetzung waren sehr befriedigend. Immerhin ist auf möglichst weitgehenden Zusatz von Natriumcarbonat bei der Neutralisation Wert zu legen, da in stärker sauren Lösungen der Kupferwert etwas zu niedrig ausfällt. Auch ein Kupferkies bekannter Zusammensetzung gab ein gutes Analysen-Resultat. Die angeführte Methode, das Oxim zu beseitigen, kann natürlich auch bei Gegenwart anderer Metalle angewandt werden, meist ist dies aber entbehrlich.

Andere Salze des Salicylaldoxims.

Nickelsalz: 2 g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 150 ccm Wasser werden mit der Lösung von 2.5 g Oxim (theoret. 2.2 g) in 200 ccm Wasser versetzt. Es entsteht eine geringe, grau-grüne Trübung. Dann werden 5 g festes Natriumacetat eingerührt; sofort bildet sich, wohl quantitativ, ein lebhaft grüner, zunächst amorpher Niederschlag, der innerhalb einiger Stunden krystallinisch wird. Er wird abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Über seine Löslichkeit wurde oben berichtet. Beim Reiben wird er stark elektrisch.

0.1852 g Sbst.: 0.3468 g CO_2 , 0.0628 g H_2O . — 0.4194 g Sbst.: 0.0735 g Ni.

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2\text{Ni}$. Ber. C 50.80, H 3.63, Ni 17.75.

Gef. „ 51.07, „ 3.79, „ 17.52.

²⁾ Die kürzlich von O. L. Brady, Journ. chem. Soc. London 1931, 105, vorgeschlagene Innerkomplexformel dieser Salze deckt sich vollständig mit der bereits von mir gegebenen. Die Notwendigkeit der Abtrennung von Nickel in schwach saurer Lösung wurde ebenfalls bereits von mir betont (l. c. S. 1020 oben).

Da die Salze des Aldoxims bei rascherem Erhitzen versprühen, sind sie bei Versäuerung zwecks Metall-Bestimmung einige Zeit bei 180° anzuschmoren.

Kobaltsalz: Darstellung genau wie beim Nickelsalz; orangebraune Fällung. Brady³⁾ hatte Schwierigkeiten, die Verbindung aus wäßriger Lösung rein zu erhalten, und beschreibt sie als dunkelbraunes Pulver. Die von ihm beobachtete Zersetzung tritt aber nicht ein, wenn die Reaktion der Lösung schwach sauer ist. In Natronlauge ist das Salz glatt mit rotbrauner Farbe löslich und nimmt dann an der Luft schnell Sauerstoff auf, wobei die Lösung tiefdunkel gelbbraun wird. Auch in Ammoniak löst sich das Salz glatt mit gelbbrauner Farbe.

0.2281 g Sbst.: 0.0400 g Co.

$C_{14}H_{12}O_4N_2Co$. Ber. Co 17.80. Gef. Co 17.55.

Eisensalz: In neutraler Lösung erfolgt Niederschlag, in essigsaurer nicht. Auch das Fe rosalsalz löst sich glatt in Ammoniak wie in Natronlauge.

Manganosalz: Zur Ausfällung dieser Verbindung genügt die Abstumpfung mit Natriumacetat nicht, sie bringt nur eine ganz unvollständige Abscheidung hervor. Dagegen erscheint das Salz auf Zusatz von Ammoniak. Es ist zuerst ölig, wird aber sehr rasch flockig. Der Niederschlag bringt nach längerem Stehen die ganze Masse zum Erstarren, wobei wohl Thixotropie mitspielt. Filtriert man ab, so erscheint das Waschwasser gelb, und in dickeren Schichten ganz dunkelbraun. Der Niederschlag ist hell grünlich, aber bei Gegenwart von Ammoniak-Spuren tritt an der Luft durch Oxydation Bräunung ein, und auch der ausgewaschene Körper unterliegt mit der Zeit oxydativer Zersetzung. Bemerkenswert ist, daß das Manganosalz in Natronlauge wie in Ammoniak sehr leicht löslich ist.

0.1618 g Sbst.: 0.0379 g Mn_2O_3 .

$C_{14}H_{12}O_4N_2Mn$. Ber. Mn 16.80. Gef. Mn 16.87.

Zinksalz: Zur Ausfällung ist Zusatz von Natriumacetat notwendig, aber kein Ammoniak. Der Niederschlag wird bald nach dem Ausfällen grobkristallin und setzt sich rasch zu Boden. Er ist in Ammoniak wie in Natronlauge löslich. Die essigsäure Lösung gibt mit Schwefelwasserstoff die normale Fällung.

0.1754 g Sbst.: 0.0416 g ZnO.

$C_{14}H_{12}O_4N_2Zn$. Ber. Zn 19.38. Gef. Zn 19.05.

Cadmiumsals: Cadmiumsulfat-Lösung bleibt auf Zusatz von Oxim-Lösung auch nach Zusatz von Natriumacetat zunächst klar; allmählich aber trübt sich die Lösung und scheidet im Laufe längerer Zeit eine ölige Emulsion ab, die in einigen Stunden kristallin wird. Die Fällung ist in Ammoniak wie in Essigsäure leicht löslich, nicht aber in Natronlauge. Mittels Ammoniumphosphats kann das Cadmium auch bei Gegenwart des Oxims wie üblich bestimmt werden.

0.1207 g Sbst.: 0.0341 g CdO.

$C_{14}H_{12}O_4N_2Cd$. Ber. Cd 29.17. Gef. Cd 29.07.

Das in Essigsäure unlösliche Kupfersalz, über das bereits berichtet wurde, löst sich in Ammoniak farblos, in Natronlauge zu einer grünlichgelben, kolloidalen Flüssigkeit, die durch Ammoniumsulfid nicht geschwärzt wird.

³⁾ Journ. chem. Soc. London 1931, 107.

Das Silbersalz ist gelblichweiß, grobflockig; es wird beim Erwärmschwarz. In Essigsäure ist es sehr leicht löslich. Das Bleisalz bildet einen weißen Niederschlag, leicht löslich in Essigsäure sowie in Natronlauge, auch in einem Überschuß von Bleinitrat. Mercurichlorid gibt in neutraler Lösung keinen Niederschlag. Die mit Oxim versetzte Lösung reagiert normal gegen Natronlauge, Ammoniak und Schwefelwasserstoff. Die Erdalkalisalze und die mit Ammoniumchlorid versetzten des Magnesiums geben mit dem Oxim auch bei Gegenwart von Ammoniak keine Fällung.

Bern, Anorgan. Laborat. d. Universität.

186. I. Lifschitz: Berichtigung.

(Eingegangen am 25. Februar 1931.)

Hr. Prof. Dr. B. Helferich hatte die Freundlichkeit, mich darauf hinzuweisen, daß die von ihm, Moog und Jünger beschriebene, von mir in meiner Abhandlung: Über die Konstitution farbloser und farbiger Tritan-Derivate) auf S. 175 als Beispiel herangezogene Verbindung nicht die ursprünglich angegebene Zusammensetzung $(C_6H_5)_3C.Cl + H_2O$ besitzt. Bei der Analyse war ein Mol. Pyridin übersehen worden²⁾. Das angezogene Beispiel ist daher aus meiner Arbeit zu streichen. Für den Gedankengang der Arbeit ist dies ohne Bedeutung. Höchstens könnte man hierin einen Hinweis darauf erblicken, daß echte, farblose Einlagerungs-Verbindungen, also echte farblose Salze $[Ar_3C...R]X$, im allgemeinen recht unbeständig und nur selten im festen Zustand isolierbar sein dürften.

187. H. W. Talen: Die Reaktionsfähigkeit des Halogens in Nitrohalogen-derivaten des Naphthalins.

(Eingegangen am 27. Februar 1931.)

In einer vor kurzem publizierten Untersuchung über die Reaktionsfähigkeit des Halogens in Nitro-brom-derivaten des Naphthalins behauptete Salkind¹⁾, daß die Reaktionsfähigkeit der Halogene in Halogen-nitro-naphthalinen noch wenig erforscht ist, und zitiert in dieser Beziehung nur die Arbeit von Ullmann und Bruck²⁾ über 1-Chlor-2,4-dinitro-naphthalin. Ich möchte hierzu bemerken, daß im organisch-chemischen Laboratorium der Universität Leiden in dieser Richtung eine Reihe von Untersuchungen durchgeführt und veröffentlicht wurde, und zwar von E. J. van der Kam³⁾ über die Austauschbarkeit der Halogenatome in 2-Chlor- und 2-Brom-1,6,8-trinitro-naphthalin, und von H. W. Talen⁴⁾ über die Austauschbarkeit der Halogene in 1-Chlor-2,4-dinitro- und -2,4,5-trinitro-naphthalin. Das Chloratom reagiert z. B. im 1-Chlor-2,4-dinitro-naphthalin ungefähr 10—20-mal schneller mit Na-Alkoholat als im 1-Chlor-2,4-dinitro-benzol.

Delft, 21. Februar 1931.

¹⁾ B. 64, 161 [1931].

²⁾ s. auch B. 59, 600 [1926, M. Rebek, B. 62, 2508 [1929].

¹⁾ Salkind, B. 64, 289 [1931]. ²⁾ Ullmann u. Bruck, B. 41, 3932 [1908].

³⁾ van der Kam, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 45, 564, 722, 734 [1926]; C. 1926, II 1272, 3046, 3048.

⁴⁾ Talen, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 47, 329, 346, 782 [1928]; C. 1928, I 1768, II 558; siehe auch Hoogveen, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 50, 37 [1931].