

einen Zersetzungspunkt handelt. Unser Keton ist wohl sicher mit dem Androstanon identisch.

Bemerkenswerterweise zeigte es sich auch im Hahnenkamm-Test als wirksam. Die Einheit lag bei 2—3 mg, gegenüber 0.15—0.20 mg Androsteron, wie im Laboratorium der Firma E. Merck, Darmstadt, festgestellt wurde.

An dieser Stelle bemerken wir noch, daß wir aus den Oxydationsprodukten von Ergostanol-acetat und Stigmastanol-acetat, über deren saure Anteile wir schon berichtet haben⁴⁾, dasselbe Oxy-keton isolieren konnten, das von Ruzicka und Mitarbeitern²⁾ aus Cholestanol-acetat dargestellt wurde.

Der Firma E. Merck, Darmstadt, danken wir für Unterstützung dieser Arbeit.

72. F. Feigl und H. Leitmeier:
Bemerkungen zur Arbeit von H. Freytag: Neuer Nachweis der
schwefligen Säure und ihrer Salze, sowie des Zinns.

[Aus d. II. Chem. Laborat. u. d. Mineralog. Institut d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 20. Dezember 1934.)

Von H. Freytag und A. Müller ist in einer vorläufigen Mitteilung¹⁾ festgestellt worden, daß das 2-Benzyl-pyridin ultraviolett-empfindlich ist, und daß hierbei farbige Verbindungen entstehen, über deren Zusammensetzung bisher noch nichts ausgesagt werden konnte. Später²⁾ hat H. Freytag darüber berichtet, daß eine durch Bestrahlung von 2-Benzyl-pyridin entstehende grüne Verbindung durch schweflige Säure (sowie durch Zinnchlorür) in eine rote Verbindung umgewandelt wird. Der Farbwechsel tritt auch ein, wenn man Papier mit dem grünen Photoprodukt von 2-Benzyl-pyridin imprägniert und Schwefeldioxyd dagegen strömen läßt. H. Freytag empfiehlt diese Farbreaktion zum Nachweis von Schwefel in Nicht-elektrolyten und in natürlichen Sulfiden (nach Abröstung dieser Verbindungen), sowie von Sulfiten.

H. Freytag bemerkt, daß sein Reagens „in vollkommener Weise die von F. Feigl zum Nachweis der sauren Reaktion der Röst-dämpfe verwendete blaue Lackmus-Seide ersetzt“. Wir sind demgegenüber der Ansicht, daß für die Brauchbarkeit analytischer Nachweise auch die leichte Zugänglichkeit der Reagenzien maßgebend ist, und daß schwierig herstellbare Reagenzien nur dann einen praktischen Wert besitzen, wenn sie ganz besondere Vorteile gegenüber anderen Reagenzien aufweisen; für das Photoprodukt des 2-Benzyl-pyridins trifft dies jedenfalls nicht zu, denn diese Verbindung ist in reiner Form doch nur auf einem un-

¹⁾ B. **67**, 2021 [1934].

¹⁾ Naturwiss. **21**, 720 [1933].

²⁾ B. **67**, 1477 [1934].

ständlichen Weg herstellbar³⁾). Man wird daher wohl die für den SO₂-Nachweis sehr empfindliche und leicht zugängliche Lackmus-Seide dem Photoprodukt des 2-Benzyl-pyridins vorziehen; erforderlichenfalls gibt es noch andere eindeutige und sehr empfindliche Nachweise für Schwefeldioxyd mit einfachen Reagenzien (z. B. Entfärbung von Malachitgrün, Nitroprussidnatrium, Landoltsche Reaktion usw.).

H. Freytag benützt sein Photo-Benzyl-pyridin-Papier auch zum Nachweis von Sulfiden, indem er diese zu Schwefeldioxyd abröstet und das gebildete Schwefeldioxyd mit dem Reagenspapier nachweist. Er bemerkt zu dieser Verwendung: „Ferner erübrigt sich für sulfidische Erze die gleichfalls von F. Feigl⁴⁾ eingeführte Natriumazid-Jod-Probe. Diese wird bekanntlich auch von Thiosulfaten und Rhodaniden gegeben 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.“ Diese Behauptung ist ganz unzutreffend. H. Freytag beachtet nicht die Tatsache, daß sowohl Thiosulfate als auch Rhodanide beim Erhitzen in Substanz Schwefeldioxyd bilden, so daß diesbezüglich natürlich keinerlei Vorteil gegenüber der Jod-Azid-Reaktion bestehen kann; überdies kommt bei mineralogischen Untersuchungen die Erkennung von Thiosulfat und Rhodanid überhaupt nicht in Frage, da diese Verbindungen bekanntlich nicht in Mineralien vorkommen. Die von uns verwendete und empfohlene Jod-Azid-Reaktion auf mineralische Sulfide, die H. Freytag für „viel zu umständlich“ hält, beruht darauf, daß die für sich allein nicht verlaufende Reaktion zwischen Jod und Natriumazid durch sulfidisch gebundenen Schwefel ausgelöst wird. Dazu sind Spuren von Sulfiden notwendig, die als Katalysatoren wirken und deren Anwesenheit durch die lebhafte Stickstoff-Entwicklung bei der katalysierten Reaktion: $2 \text{NaN}_3 + \text{J}_2 = 2 \text{NaJ} + 3 \text{N}_2$ angezeigt wird. Es genügt daher beispielsweise, einen Tropfen der Reagens-Lösung (haltbare Mischung von Natriumazid und Jod-Jodkalium) auf das zu prüfende Präparat zu bringen oder ein Stäubchen der Probe mit einem Tropfen Jod-Azid-Lösung zu vereinigen, um dann an der lebhaften Gasentwicklung das Vorliegen von Sulfiden zu erkennen. Die für die Reagens-Lösung erforderlichen Verbindungen sind käuflich erhältlich und billig; auch an Einfachheit läßt diese Reaktion nichts zu wünschen übrig. Hingegen erfordert die Freytagsche Reaktion folgende Maßnahmen: 1) Herstellung von 2-Benzyl-pyridin nach einem ziemlich komplizierten Verfahren. 2) Bestrahlung von mit vorbestrahltem 2-Benzyl-pyridin imprägniertem Papier. 3) Einführung eines Splitterchens der zu

³⁾ Wir haben für unsere Versuche ein nach H. Freytag und A. Müller (loc. cit.) hergestelltes Photo-Benzyl-pyridin-Papier verwendet. H. Freytag (loc. cit.) gibt an, daß es ihm gelungen sei, ein Verfahren auszuarbeiten, nach welchem das grüne 2-Benzyl-pyridin-Photoprodukt in solchen Mengen gebildet wird, daß seiner Verwendung als Reagens, besonders in Form von Reagens-Papier oder -Fäden, keinerlei Schwierigkeiten entgegenstehen. Eine nähere Angabe, worin dieses verbesserte Verfahren besteht, unterläßt H. Freytag; er begnügt sich, was bei analytischen Arbeiten bisher nicht üblich war, mit einem Hinweis auf eine nicht zugängliche Patentanmeldung (Tschechoslovak. Pat.-Anmeld. P. 3609-34 vom 5. Juni 1934).

⁴⁾ F. Feigl, *Ztschr. analyt. Chem.* **74**, 369, 376 [1928]; *Mikrochem.* **7**, 10 [1929]; vergl. auch F. Feigl u. H. Leitmeier, *Mineralog.-petrograph. Mitteil.* **40**, 30 [1930].

prüfenden Substanz in ein schräg gestelltes Glasrohr aus schwerschmelzbarem Glas von 25 cm Länge, an dessen offenes Ende das Reagens-Papier anzulegen ist. 4) Erhitzung mit einem Taschen-Feuerzeug zwecks Abröstung von Sulfiden. Bedenkt man noch, daß für mineralogische Exkursionen wohl mehrere Glasröhrchen von 25 cm Länge mitzunehmen wären, von der Sicherheit der Erhitzung mit einem Taschen-Feuerzeug ganz abgesehen, so ist durch die vorstehende Gegenüberstellung der in Frage stehenden Nachweise die Unrichtigkeit der Behauptung von H. Freytag wohl hinreichend illustriert.

Schließlich bemerken wir noch, daß die Angabe von Freytag, man könne mit seiner Reaktion in festem Natriumsulfid einen Gehalt an Natriumthiosulfat eindeutig erkennen, gleichfalls unrichtig ist. Nach unseren Erfahrungen enthält Natriumsulfid stets Thiosulfat, daneben aber auch noch Sulfit; mit der Jod-Azid-Reaktion läßt sich in einfacher Weise⁵⁾ und unbeschadet einer Anwesenheit von Sulfit ein Thiosulfat-Gehalt erkennen; nach der Arbeitsweise von H. Freytag wird ein sulfitt-freies Natriumsulfid vorausgesetzt, ohne jegliche Angabe darüber, auf welche Weise die völlige Abwesenheit von Sulfit vor Anstellung der Versuche festgestellt worden ist.

73. Otto Schmidt: Die inneren Energie-Verhältnisse bei aromatischen carbocyclischen Substanzen, IV. Mittel.: Das Entfernungs-Gesetz.

(Eingegangen am 19. Januar 1935.)

In den früheren Veröffentlichungen¹⁾ über die inneren Energie-Verhältnisse bei aromatischen Substanzen war gezeigt worden, daß der Verlauf der Potentialkurve der B-Valenzen, die durch Kopplung von B-Elektronen²⁾ entstehen, dem eines Coulombschen Potentials entspricht, also durch die Gleichung:

$$P = \pm \frac{a}{R^n} \dots \dots \dots (1)$$

mit $n = 1$ gegeben ist; hier bedeutet das negative Vorzeichen die Anziehung entgegengesetzt, das positive die Abstoßung gleich gerichteter Spins. R ist der Abstand zwischen den Zentren der betr. C-Atome, gemessen in Å-Einheiten. (1) hat also die Form eines Ionen-Potentials. Das Gesamt-Potential V wird daher beschrieben durch den Bornschen Ansatz:

$$V = \pm \frac{a}{R} + \frac{b}{R^m} \dots \dots \dots (2)$$

wobei a und b zwei Konstanten sind und $m \sim 8$ ist. Die dem Potential (1) zugrunde liegende Kurve ist eine Hyperbel $\mp Pr = a$; das Abstoßungspotential b/R^m setzt wegen des hohen Wertes von m erst bei kleinen Entfernungen plötzlich und stark ein; durch Superposition beider erhält man eine Kurve, die sich von der Kurve des homoiopolaren Potentials dadurch

⁵⁾ vergl. hierzu F. Feigl, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen [2. Aufl., 1935], S. 315, sowie F. Emich, Mikrochem. Praktikum [München 1931], S. 146.

¹⁾ O. Schmidt, I. Mittel.: B. **67**, 1870 [1934], II.: B. **67**, 2078 [1934], III.: B. **68**, 60 [1935]. Die Arbeiten sind im folgenden mit I, II und III bezeichnet.

²⁾ d. h. solchen Elektronen, die nicht in Einfachbindungen unterzubringen sind.