

## Literatur:

A. Thiel, Über ein Mischfarben-Colorimeter, Marburg. Sitz-Ber. **65**, 159 [1930]; A. Thiel, Die praktische Weiterentwicklung der optischen Bathmetrie (pH-Messung), insbesondere für biologische und medizinische Zwecke, ebenda **66**, 37 [1931]; R. Diehl, Über neutrale Graufilter, deren Durchlässigkeit sich in berechenbarer Weise abstufen läßt, ebenda **66**, 65 [1931]; A. Thiel, Neuere Fortschritte in der Verwertung von Farbmessungen für die Zwecke der Naturwissenschaften und der Medizin, Forschungen u. Fortschritte **8**, 152 [1932]; A. Thiel u. R. Diehl, Über die Verwendung des Colorimeters zur absoluten Farbmessung (Spektral-Photometrie), Marburg. Sitz.-Ber. **67**, 11 [1932]; A. Thiel u. W. Thiel, Über Messungen mit dem Absolut-Colorimeter, Chem. Fabr. **5**, 409 [1932]; A. Thiel, Bemerkungen zur Absolut-Colorimetrie mit Hilfe von Graulösungen, Ztschr. Elektrochem. **39**, 312 [1933]; A. Thiel, Über „absolute Colorimetrie“ mit Hilfe von Graufilter-Lösungen, Klin. Wchschr. **12**, 1144 [1933]; W. Thiel, Eine einfache und zuverlässige Methode zur Blutzucker-Bestimmung mittels des neuen Absolut-Colorimeters (Leitz-Wetzlar), Münch. Medizin. Wchschr. **1932**, 1758; W. Thiel, Ein neues Hämoglobinometer ohne Hämoglobin-Vergleichsstandard, ebenda **1933**, 499; A. Thiel, Ursprung und Entwicklung der Absolut-Colorimetrie mit Hilfe von Graulösungen, Ztschr. anal. Chem. **94**, 170 [1933]; A. Thiel u. R. Diehl, Kritische Vergleichung der Methoden zur Messung von Schwerpunkten optischer Filter, Marburg. Sitz.-Ber. **68**, 33 [1933]; A. Thiel, R. Diehl u. O. Peter, Über Fortschritte der Absolut-Colorimetrie mit Hilfe von Graulösungen, ebenda **68**, 85 [1933]; A. Thiel u. O. Peter, Die absolut-colorimetrische Bestimmung des Bilirubins im Serum, Biochem. Ztschr. **271**, 1 [1934]; W. Thiel, Qualitative und quantitative Bestimmung des Urin-Porphyrins, Klin. Wchschr. **13**, 700 [1934]; A. Thiel u. D. Greig, Ein indirektes Verfahren zur Messung von Halbwert-Stufen und Grenzkurven, Ztschr. physikal. Chem. (A) **169**, 193 [1934]; A. Thiel, Die neue, hochbeständige Graulösung (Graulösung 1933), Chem. Fabr. **7**, 383 [1934]; A. Thiel u. D. Greig, Studien über den Alkohol-Fehler der Indicatoren, Ztschr. physikal. Chem. (A) **172**, 245 [1935].

**204. Nathan R. Pike, Joseph B. Ficklen und I. Laird Newell: Kritische Untersuchung organischer Verbindungen als analytische Reagenzien, III. Mitteil. : Brenzcatechin als Reagens zum Nachweis von Titan.**

(Eingegangen am 16. März 1935.)

Die Verwendung organischer Reagenzien zum Nachweis von Metall-Ionen wird immer allgemeiner, und die einschlägige Literatur behauptet schon oft, daß ein Nachweis spezifisch ist, wenn die Reaktionen erst zum Teil untersucht worden sind. So wird auch die Brenzcatechin-Probe auf Titan als sehr empfindlich bezeichnet, die Literatur gibt aber weder die Grenzen der Empfindlichkeit genau an, noch sagt sie, inwieweit die Probe spezifisch ist und welche Schwierigkeiten sich etwa durch störend auftretende Substanzen ergeben können.

Die Brenzcatechin-Titan-Reaktion wurde zuerst von Piccard<sup>1)</sup> beschrieben, der angab, daß 3-wertiges Titan mit Brenzcatechin noch in Konzentrationen von 1:5000000 eine gelbe Färbung gibt und in höheren Konzentrationen orangegelbe bis braunrote Niederschläge liefert. Er stellte fest, daß Mineralsäuren die Reaktion verhindern, während Alkalien, Alkalicarbonat und Ammoniak die Empfindlichkeit der Reaktion abschwächen. Piccard

<sup>1)</sup> J. Piccard, B. **42**, 4343 [1909].

und andere<sup>1)2)</sup> haben dann die Zusammensetzung der entstandenen Verbindung erörtert und die Empfindlichkeit dieser Reaktion mit anderen Nachweis-Methoden verglichen. Hauser und Lewite<sup>3)</sup> untersuchten die Reaktion später noch einmal und stellten fest, daß Halogen- und Stickstoff-Derivate störend einwirken. Die vorliegende Arbeit wurde ausgeführt, um die Empfindlichkeit und die Eignung der Brenzcatechin-Probe auf Titan in Gegenwart von Ionen, die gewöhnlich bei analytischen Vorgängen anzutreffen sind, genau zu prüfen.

### Beschreibung der Versuche.

Apparatur: Ein einfacher colorimetrischer Apparat zur Prüfung von Reagenzien ist bereits in einer früheren Arbeit<sup>4)</sup> beschrieben worden.

Das Brenzcatechin-Reagens: Wurde durch Auflösen von 10 g Brenzcatechin in 100 ccm Wasser, das einen Tropfen 6-n. Schwefelsäure enthielt, hergestellt. Diese Lösung ist ziemlich beständig.

Das Verfahren: Lösungen verschiedener Ionen in 10 ccm Flüssigkeit wurden mit 1.0 ccm des Brenzcatechin-Reagenses behandelt, schwach erhitzt, dann sich selbst überlassen, bis sich die Maximal-Färbung entwickelt hatte, und schließlich im Colorimeter verglichen.

Orientierende Versuche zeigten, daß die Probe eine Empfindlichkeit gegen das Titan-Ion in  $1 \times 10^{-5}$ -molarer wäßriger Lösung oder von 1:5000000 hat, was mit der von Piccard festgestellten Empfindlichkeit übereinstimmt. Salzsäure (0.03 Äquiv.), Salpetersäure (0.03 Äquiv.), und Schwefelsäure (0.03 Äquiv.) verhindern die Probe. Die Färbungen entwickeln sich in weniger als 1 Min. und sind ziemlich beständig.

Die Resultate der Proben auf das Titan-Ion (Konzentration  $1 \times 10^{-4}$ -molar) in Gegenwart verschiedener anderer Ionen sind in Tabelle I angegeben und zeigen, daß verschiedene Substanzen störend auf die Probe einwirken.

Ion	Konzentration	Resultate
Aluminium .....	0.01-molar	keine Störung
Ammonium .....	0.01-molar	keine Störung
Antimon <sup>V</sup> .....	0.00001-molar	stört; weißer Niederschlag
Antimon <sup>III</sup> .....	0.0001-molar	stört; weißer Niederschlag
Arsen <sup>V</sup> .....	0.00001-molar	stört; matte Färbung
Arsen <sup>III</sup> .....	0.001-molar	stört; matte Färbung
Barium .....	0.01-molar	keine Störung
Beryllium .....	0.01-molar	keine Störung
Wismut .....	0.0001-molar	verhindert die Probe
Cadmium .....	0.01-molar	keine Störung
Calcium .....	0.001-molar	verhindert die Probe
Cer <sup>II</sup> .....	0.01-molar	keine Störung
Caesium .....	0.01-molar	keine Störung
Chrom <sup>III</sup> .....	0.001-molar	stört; Färbung des Ions
Chrom <sup>II</sup> .....	0.001-molar	stört; Färbung des Ions
Kobalt <sup>II</sup> .....	0.01-molar	keine Störung

<sup>2)</sup> A. Rosenheim, B. Raibmann u. G. Schendel, Ztschr. anorgan. allem. Chem. 196, 160—176 [1931].      <sup>3)</sup> O. Hauser u. A. Lewite, B. 45, 2480 [1912].

<sup>4)</sup> I. L. Newell, J. B. Ficklen u. L. S. Maxfield, Anal. Ed., Journ. Ind. and engin. Chem. 7, 26—27 [1935].

Tabelle I (Fortsetzung).

Ion	Konzentration	Resultate
Kupfer <sup>II</sup> .....	0.001-molar	verhindert die Probe
Kupfer <sup>I</sup> .....	0.001-molar	verhindert die Probe
Eisen <sup>III</sup> .....	0.01-molar	stört; Färbung des Ions
Eisen <sup>II</sup> .....	0.00001-molar	verhindert die Probe
Lanthan .....	0.01-molar	keine Störung
Blei .....	0.01-molar	keine Störung
Lithium .....	0.001-molar	verhindert die Probe
Magnesium .....	0.001-molar	verhindert die Probe
Mangan <sup>II</sup> .....	0.01-molar	keine Störung
Quecksilber <sup>II</sup> .....	0.001-molar	verhindert die Probe
Quecksilber <sup>I</sup> .....	0.00001-molar	stört; weißer Niederschlag, der schwarz wird
Molybdän .....	0.01-molar	keine Störung
Nickel <sup>II</sup> .....	0.00001-molar	stört; matte Färbung
Kalium .....	0.01-molar	keine Störung
Rubidium .....	0.01-molar	keine Störung
Selen .....	0.001-molar	verhindert die Probe
Silber .....	0.0001-molar	stört; gelber Niederschlag, der schwarz wird
Natrium .....	0.01-molar	keine Störung
Zinn <sup>IV</sup> .....	0.00001-molar	stört; matte Färbung
Zinn <sup>II</sup> .....	0.001-molar	stört; matte Färbung
Strontium .....	0.01-molar	keine Störung
Tellur .....	0.01-molar	keine Störung
Thallium <sup>I</sup> .....	0.001-molar	verhindert die Probe
Thorium .....	0.00001-molar	stört; matte Färbung
Wolfram .....	0.01-molar	keine Störung
Uranyl .....	0.0001-molar	verhindert die Probe
Vanadin .....	0.00001-molar	verhindert die Probe
Zink .....	0.01-molar	keine Störung
Acetat .....	0.001-molar	stört; matte Färbung
Chlorid .....	0.01-molar	keine Störung
Chromat .....	0.0001-molar	verhindert die Probe
Molybdat .....	0.01-molar	keine Störung
Nitrat .....	0.01-molar	keine Störung
Nitrit .....	0.01-molar	keine Störung
Phosphat .....	0.0001-molar	stört; matte Färbung
Phosphit .....	0.0001-molar	stört; matte Färbung
Sulfat .....	0.01-molar	keine Störung
Sulfit .....	0.01-molar	keine Störung
Vanadat .....	0.00001-molar	verhindert die Probe

In Kolumne 1 sind die verschiedenen Ionen eingetragen, während Kolumne 2 die Konzentrationen angibt, unterhalb welcher keine Störung beobachtet wurde. Konzentrationen unterhalb 0.00001-molar oder über 0.01-molar wurden nicht untersucht. Kolumne 3 enthält die Resultate der Proben. Diese Resultate zeigen, daß viele Ionen die Probe ernstlich stören. Tatsächlich verursachten 30 von den 65 untersuchten Ionen irgendeine Störung.

Einige der Ionen, die die Probe erheblich stören (Konzentrationen unterhalb 0.0001-molar) sollen kurz klassifiziert werden. Zwei der Gruppe I,

Metalle, nämlich Silber und Quecksilber (II) und (I) stören durch Bildung von Niederschlägen. Ionen der Gruppe II einschließlich Antimon, Arsen (V), Zinn und Wismut stören ebenfalls. Andere enthalten oxydierende Substanzen, wie Vanadin und Chrom-Ionen, oder reduzierende Stoffe, wie Eisen-, Mangan(II)- und Phosphit-Ionen. Viele andere Ionen, z. B. Eisen, Quecksilber usw., geben Farbenreaktionen mit Brenzcatechin; das Nitrit-Ion ruft dieselbe Färbung hervor, wie das Titan, doch ist die Färbung unbeständig.

#### Zusammenfassung.

Nach diesen Resultaten kann die Brenzcatechin-Probe auf Titan nicht als spezifisch angesehen werden; besonders dann, wenn unbekannt Substanzen zugegen sind, wird sie kaum zum Nachweis von Titan dienen können; dagegen wird sie wegen ihrer Empfindlichkeit ( $1 \times 10^{-5}$ -molar oder 1:5000000) als schnelle Identifizierungs-Methode für das Titan-Ion geeignet sein, nachdem dieses nach einem Standard-Verfahren isoliert worden ist.

Hartford, Conn., U. S. A.

### 205. Otto Schmidt: Die inneren Energie-Verhältnisse organischer Substanzen, VII. Mitteil.: Die Kopplungsgesetze der gepaarten und ungepaarten B-Elektronen.

(Eingegangen am 23. April 1935.)

In einer Reihe von Arbeiten<sup>1)</sup> habe ich unter Zugrundelegung der Valenz-Vorstellungen von Heitler und London die Kopplungs-Gesetze der B-Elektronen, insbesondere den Verlauf ihrer Potentialkurve, zu ermitteln versucht. Hierbei zeigte es sich, daß der Verlauf der Potentialkurve zwischen 2 B-Elektronen dem eines Ionen-Potentials entspricht und durch die Gleichung:

$$P = \mp \frac{a}{r} + \frac{b}{r^m} \quad (1)$$

wiedergegeben wird, wo  $r$  den Kernabstand, das negative Vorzeichen Anziehung, das positive Abstoßung bedeutet und Anziehung dann eintritt, wenn die Spins der Elektronen anti-parallel, Abstoßung, wenn sie parallel sind. Der durch (1) wiedergegebene Verlauf der Potentialkurve wurde empirisch aus den Energie-Verhältnissen einfacher Aromaten ermittelt, in denen, wie im Benzol, die Energien der einfachen C—C- und C—H-Bindungen als konstant angesehen werden können, während die Energie-Verhältnisse der nicht in einfachen Bindungen unterzubringenden 6 B-Elektronen, von denen je eines jedem der 6 C-Atome zuzuordnen ist, von Spinrichtung und Kernabstand abhängig sind.

Die Gleichung (1) gibt also den Verlauf der Potentialkurve gepaarter B-Elektronen wieder; sie gestattet, bei einfachen aromatischen Kohlenwasserstoffen und ihren partiellen Hydrierungsprodukten quantitative Aussagen über die Abhängigkeit der Bindungsstärke, sowie der Abstoßungs-Energie von der Entfernung zu machen.

<sup>1)</sup> Otto Schmidt, I. Mitteil.: B. **67**, 1870; (II) 2070 [1934]; (III) **68**, 60; (IV) 356; (V) 553, Berichtigung 552; (VI) 795 [1935].