

Zur Kenntnis der Fluoreszenz von Salzen des 8-Oxychinolins.

Von

H. Zoher, F. Feigl und C. Török.

Laboratorio da Produção Mineral Ministerio da Agricultura,
Rio de Janeiro, Brasil.

(Eingelangt am 18. Juli 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

Seit der Einführung des Oxins als analytisches Reagens durch *F. L. Hahn* (1926) und *R. Berg* (1927) ist eine große Anzahl von Publikationen erschienen über seine Verwendung¹ für den Nachweis von Metallen und bei gravimetrischen, maßanalytischen und kolorimetrischen Bestimmungen. Neuerdings hat *Goto*² gezeigt, daß die Fluoreszenz gewisser Metalloxinate ebenfalls für analytische Zwecke herangezogen werden kann. Er hat Tüpfelreaktionen beschrieben, die auf der außerordentlich starken Fluoreszenz der betreffenden Oxinate beruhen.

Eine Durchsicht der Literatur ergab, daß die Angaben über die Fluoreszenz der Salze des Oxins teils unvollständig, teils widersprechend sind. Unter anderem scheint es bisher unbekannt zu sein, daß viele Salze von Säuren mit Oxin eine starke Fluoreszenz zeigen³. Es erschien daher wünschenswert, eine Überprüfung der Fluoreszenz der Salze des Oxins vorzunehmen.

Zur Untersuchung wurden die betreffenden Oxinverbindungen in reiner Form hergestellt und unter dem ultravioletten Licht der Quarzlampe (Hanovia Utility Model Quartz Lamp) untersucht.

Metallsalze des Oxins (vgl. Tab. 1).

Die Metallsalze wurden nach den in der Literatur vorliegenden Angaben (vgl. *R. Berg*⁴) hergestellt. In den Fällen, wo keine solchen Angaben vorhanden waren, wird die Herstellungsart angegeben.

¹ *F. Welcher*, Organic Analytical Reagents, Vol. I. New York. 1947.

² *H. Goto*, Chem. Abstr. **35**, 1720 (1941).

³ Vgl. *Jack de Ment*, Fluorochemistry, S. 179. New York. 1945.

⁴ *R. Berg*, Das Oxychinolin-(Oxin). Stuttgart. 1935.

Die Herstellung von Lithium-, Natrium- und Kaliumoxinat geschah folgendermaßen: Zu einer alkohol. Lösung des betreffenden Alkalis wurde eine konz. alkohol. Oxinlösung im Überschuß zugefügt und dann mit Äther gefällt. Der Niederschlag wurde mit Äther oxinfrei gewaschen.

Lithiumoxinat zeigt eine intensive, blaue Fluoreszenz, die analoge Natriumverbindung fluoresziert auch sehr stark, aber mit weißlich-blauer Farbe, während das Kaliumsalz stark grünlichweiß fluoresziert. Die Intensität der Fluoreszenz nimmt von Lithium bis Kalium ab. Durch Erhitzen verwandelt sich die Fluoreszenzfarbe aller drei Verbindungen in goldgelb. Die Alkalisalze sind vor dem Erhitzen praktisch unlöslich in organischen Lösungsmitteln, nach dem Erhitzen lösen sie sich mit gelber Fluoreszenz. Offensichtlich entstehen diese Salze als Hydrate und gehen durch Erhitzen in die Anhydride über.

Werden diese Hydrate in absol. Alkohol oder Benzol zum Sieden erhitzt, so erhält man auch gelb fluoreszierende Lösungen. Läßt man diese Lösungen an der Luft verdampfen, so erscheinen blau fluoreszierende Kriställchen.

Mit der Zeit büßen die Natrium- und Kaliumsalze etwas von ihrer Fluoreszenz ein. Wahrscheinlich handelt es sich hier um eine Oxydation des Oxins in dem alkalischen Milieu. Die Fluoreszenz des Lithiumsalzes, welches wenig löslich ist, dunkelt mit der Zeit nicht nach.

Das Silberoxinat, aus schwach ammoniakal. Lösung gefällt, besitzt eine intensive gelbgrüne Fluoreszenz und löst sich in Chloroform mit orangefarbiger Fluoreszenz. Erhitzen des festen Salzes (die Anhydride entstehen im allgemeinen bei 150—200°) ruft keine Änderung der Fluoreszenz hervor.

Die Oxinate der Metalle der zweiten Vertikalreihe des periodischen Systems wurden aus ammoniakal. Lösung mit alkohol. Oxinlösung gefällt. Beim Beryllium wurde mit Tartrat, bei Magnesium mit Ammonchlorid maskiert. Das gefällte Berylliumoxinat zeigt eine starke, grünlichgelbe Fluoreszenz, sehr ähnlich der Fluoreszenz von Aluminiumoxinat. Das Salz ist löslich in Chloroform mit intensiv gelber Fluoreszenz. Wird das Salz gewaschen und getrocknet, so verliert es bald seine Fluoreszenz; auch nach *Berg* ist das Berylliumsalz wenig stabil.

Das frisch gefällte Magnesiumsalz fluoresziert stark goldgelb, doch verwandelt sich seine Fluoreszenzfarbe in feuchtem Zustande nach einigen Stunden in ein intensives Blaugrün. Eine Schmelze von Oxin mit Magnesiumoxyd liefert auch ein gelb fluoreszierendes Oxinat.

Nach *Berg* fällt das Magnesiumoxinat mit 4 Molekülen Kristallwasser aus und verliert 2 Moleküle bei 100° C; wird das Salz bei 140° C getrocknet, so büßt es sein gesamtes Kristallwasser ein und bildet das Anhydrid. Nach unserer Beobachtung ruft die Trocknung bei 100° C eine schwache Verschiebung der Fluoreszenzfarbe nach Grün hervor.

Die Anhydridform zeigt eine starke goldgelbe Fluoreszenz und ist löslich in organischen Lösungsmitteln mit goldgelber Fluoreszenz.

Die Oxinate von Calcium, Strontium und Barium werden aus ammoniakal. Lösung gefällt und zeigen sofort starke blaue Fluoreszenz. Die Fluoreszenz des Calciumoxinats ist ein wenig grünlich, diejenige von Barium ist rein blau, ähnlich der von Lithiumoxinat.

Die Intensität der Fluoreszenz in der Reihe Magnesium, Calcium, Strontium, Barium erreicht das Maximum bei Calcium. Strontium nimmt eine Mittelstellung ein. Durch Erhitzen verwandelt sich die Fluoreszenzfarbe von allen Salzen in Gelb. Die Anhydride lösen sich in organischen Lösungsmitteln mit gelber Fluoreszenz. Es ist bemerkenswert, daß die Farbe sämtlicher Anhydride in natürlichem Licht viel intensiver gelb ist als die der entsprechenden hydratisierten Salze.

Die aus ammoniakal. Lösung frisch gefällten Zink- und Cadmiumoxinate besitzen meist gelbe Fluoreszenz, die sich rasch in eine leuchtend grüne verwandelt. Die Intensität der Fluoreszenz ist beim Zink größer. Auch hier erhält man durch Erhitzen die Anhydride, in beiden Fällen von goldgelber Fluoreszenz. Sie sind wiederum, im Gegensatz zu den Hydraten, löslich in organischen Lösungsmitteln.

Das Aluminiumoxinat, aus der mit Weinsäure-maskierten ammoniakal. Lösung gefällt, ist ein Anhydrid. Es fluoresziert intensiv gelb und ist gut löslich in organischen Lösungsmitteln mit gelber Fluoreszenz.

Das Thallium-(1)-oxinat, hergestellt aus in Alkohol suspendiertem Carbonat mit alkohol. Oxinlösung, zeichnet sich dadurch aus, daß die Lösungen in organischen Lösungsmitteln eine gelbe Fluoreszenz besitzen, während das feste Salz gar keine Fluoreszenz zeigt.

Das hydratische Titanyloxinat $\text{TiO}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ fluoresziert sehr schwach. Die Farbe ist in natürlichem Licht dunkelorange.

Das hydratische Zirkonoxinat fluoresziert blau; bei 110 bis 130° C getrocknet, liefert es das Anhydrid mit gelber Fluoreszenz, löslich in organischen Lösungsmitteln, ebenfalls mit gelber Fluoreszenz.

Das Thorium wird als $\text{Th}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_4 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{ON} \cdot x \text{H}_2\text{O}$ gefällt. Diese Verbindung besitzt eine sehr schwache gelbe Fluoreszenz; durch Erhitzen erhält man das reine Anhydrid mit intensiv gelbgrüner Fluoreszenz. Die Chloroformlösung zeigt auch eine starke Fluoreszenz.

Das Bleioxinat, dargestellt durch Fällung von Bleiacetatlösung mit alkohol.-ammoniakal. Oxinlösung, fluoresziert intensiv gelb. Die Chloroformlösung besitzt eine orangerote Fluoreszenz. Durch Erhitzen des festen Salzes erhält man ein Produkt mit roter Fluoreszenz, unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Wahrscheinlich handelt es sich hier um ein basisches Oxinat.

Die anderen Oxinate, besonders diejenigen von Kupfer, Mercurio,

Wismut, Mangan, Eisen^{II} und Eisen^{III}, besitzen keine nennenswerte Fluoreszenz.

Das Stannoxinat (Sn^{II}) fällt aus ammoniakal., mit Tartrat maskierter Lösung aus und besitzt eine grüngelbe Fluoreszenz. Durch Erhitzen wird das Salz schwach orangefarbig fluoreszierend. Diese dunkelorange-farbige Substanz hydratisiert sich schnell und bildet ein Hydrat mit goldgelber Fluoreszenz.

Das Stannoxinat, aus schwach saurer Lösung gefällt, fluoresziert bläulichgrün; Ammoniakzugabe bewirkt die Bildung einer gelb fluoreszierenden Substanz. Wird diese erhitzt, so liefert sie eine Verbindung mit bläulicher Fluoreszenz.

Tabelle I. Oxinate.
Fluoreszenz.

Metall	Hydrat	Anhydrid	Nach <i>de Ment</i>
Li	intensiv, blau	gelb	stark hellblau
Na	intensiv, weißlich-blau	gelb	—
K	intensiv, weißlich-grün	gelb	—
Ag	—	gelbgrün	mittelstark gelb
Be	—	stark, grünlichgelb	—
Mg	intensiv, grün	intensiv, goldgelb	intensiv goldgelb
Ca	intensiv, weißlich-blau	gelb	stark dunkelgrün
Sr	sehr stark, blaugrün	gelb	stark hellgrün
Ba	sehr stark, blau	gelb	—
Cd	intensiv, grün	goldgelb	stark gelbgrün
Al	—	intensiv, gelb	matt bläulichbraun
Tl ^I	—	schwach, orange gelb	—
Zr	intensiv, blaugrün	gelb	gelblich
Th	—	gelbgrün	schwach dunkelcrème
Sn ^{IV}	—	grünblau	—
Pb	—	stark gelb	—

Oxinsalze von Säuren (vgl. Tab. II).

Oxin bildet, entsprechend seinem amphoterem Charakter, auch Salze mit Säuren. Eine Anzahl von diesen Verbindungen zeigt eine intensive Fluoreszenz. Bemerkenswert ist, daß sämtliche Salze des Oxins mit Säuren in kristallisiertem Zustand fluoreszierend sind, während in Lösung oder Schmelze keine Fluoreszenz auftritt. Es mag sein, daß eine Verschiedenheit in der Konstitution der Moleküle in festem und gelöstem Zustande besteht; nicht ausgeschlossen ist, daß in wäßr. Lösung Hydrolyse, in organischen Lösungsmitteln oder Schmelze Spaltung in Säure und

Oxin eintritt. Freies Oxin löscht infolge seiner starken Ultraviolettabsorption die Fluoreszenz.

Oxinfluorid erhält man leicht aus alkohol. Oxinlösung durch Zugabe von Fluorwasserstoffsäure und nachheriger Fällung mit Äther. Das Salz fluoresziert intensiv bläulichweiß.

Oxinchlorid wird in analoger Weise hergestellt, besitzt eine bläulichweiße Fluoreszenz in frischem Zustande, die aber mit der Zeit (und im Kontakt mit der Luft) in Gelb übergeht.

Auch das Oxinjodid kann in analoger Weise gewonnen werden. Der Niederschlag fluoresziert bläulichweiß. Die Isolierung des Salzes war aber nicht möglich, da das Produkt ungemein hygroskopisch ist und bei Luftkontakt vollkommene Hydrolyse erleidet.

Mit Salpetersäure erhält man ebenfalls ein brillantgrün fluoreszierendes Salz.

Mit Schwefelsäure wurden zwei Salze gewonnen, sowohl das bekannte neutrale, als auch ein Bisulfat. Das neutrale Salz zeigt eine schwache, orangefarbige Fluoreszenz, wohingegen das Bisulfat intensiv grünlichweiß fluoresziert.

Das Oxinperchlorat wurde auf ähnliche Weise dargestellt. Das Salz hat eine intensive blaue Fluoreszenz.

Das Oxinphosphat ist gelb im natürlichen Lichte und fluoresziert nicht.

Kristallisierte Borsäure reagiert mit der Schmelze von Oxin im Wasserbade nach einigen Stunden. Es bildet sich eine grün fluoreszierende Masse. Die benzolische Lösung besitzt dieselbe Fluoreszenz; nach Eindampfen hinterbleiben intensiv fluoreszierende Kristalle. Beim Stehen an der Luft büßt das Schmelzprodukt bald seine Fluoreszenz ein, wahrscheinlich infolge von Hydrolyse. Die wäbr. und alkohol. Lösungen weisen keine Fluoreszenz auf.

Mit Selensäure und seleniger Säure wurden aus der Oxinschmelze orangefarbige, schwach fluoreszierende Verbindungen erhalten. Die Fluoreszenz der Verbindung mit seleniger Säure ist etwas stärker und mehr gelb.

Auch organische Säuren, wie Ameisensäure, Essigsäure, Trichloroessigsäure, Citronensäure, Benzoesäure, Laurylsäure, reagieren mit Oxin; es entstehen gelbe, meist fluoreszierende Lösungen, aber es war nicht möglich, die so gebildeten Verbindungen zu isolieren.

Das Oxinoxalat, aus alkohol. Lösung mit Äther gefällt, bildet gelbe Kristalle ohne Fluoreszenz.

Das Tartrat wurde analog dargestellt. Die Verbindung hat eine nicht sehr intensive grüngelbe Fluoreszenz.

Das Salicylat wurde durch Erhitzen der benzolischen Lösung der Komponenten gewonnen. Das mit Benzol gewaschene Produkt hat eine gelbe Farbe und orangegelbe Fluoreszenz.

Auf ähnliche Weise wurde auch ein Salz mit Phthalsäure erhalten. Die Verbindung fluoresziert orangerot.

Das Pikrat, ebenfalls aus benzolischer Lösung gewonnen, liefert gelbe Kristalle ohne Fluoreszenz.

Tabelle 2. Oxinsalze mit Säuren.

Säure	Farbe	Fluoreszenz	Nach <i>de Ment</i>
HF	weiß → grüngelb	intensiv blau	—
HCl	weiß → gelb	brillantgelb (anfangs weißl.-blau)	—
HI	weiß	intensiv weiß	—
HNO ₃	weiß	intensiv blaugrün	—
H ₂ SO ₄ neutr. Sulfat	gelbgrün	schwach orange	orange
Saures Sulfat	gelb	grünlich, weiß	—
HClO ₄	weiß	intensiv blau	—
H ₃ PO ₄	gelb	ohne Fluoreszenz	—
H ₃ BO ₃	weiß	stark grün	—
H ₂ SeO ₄	gelb	stark orangegelb	—
H ₂ SeO ₃	orangegelb	orangegelb	—
Oxalsäure	gelb	ohne Fluoreszenz	—
Weinsäure	gelb	grüngelb	—
Salicylsäure	gelb	orange	—
Phthalsäure	gelb	orangerot	—
Pikrinsäure	gelb	ohne Fluoreszenz	—

Zusammenfassung.

Aus unserer Untersuchung ergibt sich die Regel, daß die Metall-oxinathydrate kurzwelligere Fluoreszenz aufweisen (grünblau), als die entsprechenden Anhydride. Die Anhydride besitzen gelbe Fluoreszenz und lösen sich in organischen Lösungsmitteln mit gelber Fluoreszenz. Wenn ein Salz Hydrate bildet, so besitzt das Anhydrid eine weniger intensive Fluoreszenz. Die Oxinate von Aluminium und Beryllium, die nur als Anhydride auftreten, weisen aber eine intensive Fluoreszenz auf.

Es wurde eine Reihe von Salzen mit nichtkomplexen Säuren hergestellt. Die Fluoreszenz solcher Salze ist zum Teil außerordentlich stark und steht der von Metalloxinaten nicht nach. Der Farbton der Fluoreszenz umfaßt die ganze Skala von blau über grün bis orangerot.