

heißen alkoholischen Lösung in rotbraunen Kryställchen ab, die bei 176—178° schmelzen¹⁾.

0.3831 g Sbst.: 0.8095 g CO₂, 0.1270 g H₂O.

C₁₈H₁₃O₄Br. Ber. C 57.91, H 3.51.

Gef. » 57.63, » 3.70.

124. Julius Schmidt und Hermann Lumppp: Über eine neue, sehr empfindliche Farbenreaktion zum Nachweis von Salpetersäure und Nitraten.

(Eingegangen am 9. März 1910.)

Die auf S. 796—797 angeführten Tabellen lassen deutlich erkennen, daß die konzentrierten schwefelsauren Lösungen von Substitutionsprodukten des Diphenanthrylamins, welche in der vorhergehenden Abhandlung beschrieben wurden, mit verschiedenen Oxydationsmitteln auffällige Färbungen geben. Am charakteristischsten verhält sich hier die blaue Lösung des Di-(9.10-monoxyphenanthryl-)amins²⁾ gegen Salpetersäure.

Sie wird, mit Spuren von Nitraten versetzt, alsbald bläustichig rot bis weinrot.

Es liegt deshalb in der blauen Lösung des Di-(9.10-monoxyphenanthryl-)amins in konzentrierter Schwefelsäure (Konzentration der Lösung 0.01 g in 100 ccm) ein neues Reagens vor, das gestattet, mit Sicherheit und bequem Salpetersäure neben anderen oxydierenden Substanzen nachzuweisen.

Die Ausführung der Reaktion gestaltet sich folgendermaßen: Man bereitet bei gewöhnlicher Temperatur eine Lösung von 0.1 g reinem Di-(9.10-monoxyphenanthryl-)amin in 1 l konzentrierter reiner Schwefelsäure und hält diese blaue Lösung als Reagens vorrätig³⁾. Zur Prüfung auf Salpetersäure trägt man ein Körnchen der zu untersuchenden Substanz in 2—3 ccm der blauen konzentriert-schwefelsauren Lösung ein, worauf alsbald der Farbumschlag in weinrot sich vollzieht.

¹⁾ Man vergl. J. Schmidt und Lumppp, diese Berichte **43**, 432 [1910].

²⁾ Über die Darstellung des Di-(9.10-monoxyphenanthryl-)amins vergleiche man die vorhergehende Abhandlung.

³⁾ Die gebrauchsfertige Lösung des Di-(9.10-monoxyphenanthryl-)amins (0.1 g in 1 l konzentrierter Schwefelsäure) kann von der Firma C. A. F. Kahlbaum, Berlin, zum Preise von M. 1.50 für 100 g bezogen werden unter der Bezeichnung: Reagens auf Nitrate nach J. Schmidt und H. Lumppp.

Besonders sei betont, daß bei Ausführung der Reaktion die zu prüfende Substanz nicht in wäßriger Lösung, sondern wenn möglich, bei Abwesenheit von Wasser zur Verwendung kommen soll, da Gegenwart von Wasser die Empfindlichkeit der Reaktion beeinträchtigt. Feste Substanzen werden also ohne weiteres, d. h. ohne vorheriges Auflösen geprüft. Flüssigkeiten werden am besten vorher mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt.

Obgleich an Farbenreaktionen auf Salpetersäure sicherlich kein Mangel ist, glauben wir die eben geschilderte doch in Vorschlag bringen zu sollen, weil sie vor den bisher bekannten einen Vorzug aufweist. Sie wird nämlich durch andere Oxydationsmittel, wie Chromate, Chlorate usw. nicht beeinträchtigt, da diese mit dem Reagens Färbungen geben, welche von dem durch Salpetersäure hervorgerufenen Weinrot ganz verschieden sind und es auch nicht verdecken. Man kann also auf diese Weise z. B. Kaliumnitrat neben Kaliumbichromat ohne weiteres nachweisen, während sich in diesem Falle beim Versuch, den Nachweis mit Ferrosulfat zu führen, bekanntlich Schwierigkeiten einstellen.

So ist denn das Reagens im hiesigen Institut seit etwa einem Jahre im Gebrauch und hat sich bei den im analytisch-chemischen Praktikum üblichen Übungsbeispielen gut bewährt. Nur die Anwesenheit von Nitriten kann zu Täuschungen Veranlassung geben. Geringe Mengen derselben, in trockenem Zustande verwendet, verändern zwar das Reagens überhaupt nicht, größere Mengen rufen aber dieselbe Farbenreaktion wie Nitrate hervor, vielleicht deshalb, weil die zunächst in Freiheit gesetzte salpetrige Säure zum Teil zu Salpetersäure oxydiert wird.

Gelegentlich der Ausarbeitung der eben behandelten Reaktion haben wir auch das Verhalten von konzentriert-schwefelsauren Lösungen des 9-Oxy-phenanthrens, des Di-9-phenanthrylamins und des Di-3-brom-9-phenanthrylamins gegen Salpetersäure und andere Oxydationsmittel geprüft. Dabei hat sich ergeben, daß auch diese Verbindungen, in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, mit Oxydationsmitteln, Farbenreaktionen geben, wie aus den folgenden Tabellen (S. 796 u. 797) ersichtlich ist.

Worauf diese Farbenreaktionen zurückzuführen sind, darüber sollen vorerst keinerlei Vermutungen ausgesprochen werden, vielmehr werden wir bemüht sein, durch weitere Untersuchungen Aufklärung darüber zu erlangen.

Stuttgart, Laboratorium f. reine und pharmazeutische Chemie an der Kgl. Technischen Hochschule.

Di-9,10-monoxy-phenanthrylamin Konzentration u. Farbe der Lösung in konzentrierter Schwefelsäure	Verhalten gegen				
	KNO ₃	KNO ₃	KClO ₃	K ₂ Cr ₂ O ₇	H ₂ O ₂
0.02 g in 100 ccm dunkelblau undurchsichtig	Nach ca. 30 Sekunden tief blaurot	Spuren reagieren nicht. Größere Mengen färben bläulichig rot	Nach ca. 30 Sekunden dunkelbraun	Nach ca. 30 Sekunden schwarzgrün	Reagiert nicht
0.01 g in 100 ccm dunkelblau durchsichtig	Nach kurzem Schütteln bläulichig rot	»	Nach kurzem Schütteln hellbraun	Nach kurzem Schütteln schmutziggrün	—
0.005 g in 100 ccm dunkelblau durchscheinend	Als bald weinrot	»	Als bald hellbraun	Als bald grün	—
0.0001 g in 100 ccm hellblau durchsichtig	Sofort hellweinrot	»	Sofort gelb	Sofort grün	—
0.00001 g in 100 ccm farblos	Farblos	Farblos	Sofort goldgelb	Sofort schwach hellgrün	—
Di-9-phenanthrylamin.					
0.02 g in 100 ccm dunkelblau undurchsichtig	Reag. mit Spuren nicht. Mit klein. Körnchen in kurzem dunkel rotblau	Reagiert nicht	Reag. mit Spuren nicht. Mit wenig Chlorat schwarzbraun	Reag. mit Spuren nicht. Mit etwas Chromat schwarzgrün	Reagiert nicht
0.01 g in 100 ccm dunkelblau undurchsichtig	Reag. mit Spuren nicht. Mit etwas mehr Salpeter dunkelrote Färb.	—	Mit wenig Chlorat schwarzbraun	Mit wenig Chromat schwarzgrün	—
0.005 g in 100 ccm hellblau durchsichtig	Reagiert mit Spuren sofort rot	—	Sofort hellgelb	Sofort hellgrün	—
0.00001 g in 100 ccm farblos	Farblos Stich ins Rötliche	—	Sofort hellgelb	Sofort hellgrün	—

	Verhalten gegen				
	KNO ₃	KNO ₂	KClO ₃	K ₂ Cr ₂ O ₇	H ₂ O ₂
Di-3-brom-phenanthrylamin Konzentration u. Farbe der Lösung in konzentrierter Schwefelsäure					
0.02 g in 100 cem dunkelblaue undurchsichtige Lösung	Reagiert mit Spuren nicht. Mit einem Körnchen langsam dunkelrot	Reagiert nicht	Reagiert mit Spuren nicht. Auf Zusatz von einem Körnchen braune Färbung	Zeigt mit Spuren keine Farbänderung. Mit mehr Kaliumdichromat allmählich grünblaue Färbung	Reagiert nicht
0.01 g in 100 cem dunkelblaue undurchsichtige Lösung	Reagiert mit Spuren nicht. Mit etwas Salpeter dunkelrote Färbung	—	Verhält sich wie oben	Verhält sich analog	—
0.00005 g in 100 cem hellblaue durchsichtige Lösung	Farblos	—	Sofort schwach gelb	Hell blaugrün	—
9-Oxy-phenanthren.					
0.02 g in 100 cem dunkelgrüne Lösung	Reagiert mit Spuren nicht. Mit einem Körnchen KNO ₃ nach ca. 1 Min. dunkelolivgrün	Mit der geringsten Spur sofort blaugrün	Nach längerem Stehen über schwarzgrün in braun	Allmählich schwarzgrün	Mit einem Tropfen 3-proz. H ₂ O ₂ langsam schwarzbraun
0.01 g in 100 cem hell saftgrüne Lösung	Reagiert mit Spuren nicht. Mit einem kleinen Körnchen braunrot	Mit Spuren sofort blaugrün	Sofort hellbraun	Allmählich schwarzgrün	Allmählich olivenbraun, dann braunrot wie bei KNO ₃
0.0025 g in 100 cem hellgrüne durchsichtige Lösung	Mit einem Körnchen Salpeter allmählich hellbraun	Mit Spuren sofort blaugrün	Sofort gelb	Langsam hellgrün	Allmählich hellbraun wie bei KNO ₃