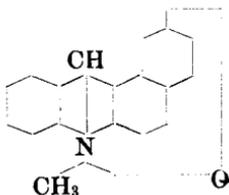


kochendem Wasser gelöst. Die wässrige Lösung wurde mit einem Ueberschuss von Natronlauge behandelt; aus der alkalischen, goldgelben Flüssigkeit konnten wir nach vorherigem Filtriren gelbbraune Flocken durch Essigsäure fällen. Das auf dem Wasserbade getrocknete Rohproduct konnte aus Nitrobenzol gut umkrystallisirt werden. Schmelzpunkt, Löslichkeit, Fluorescenz des auf diese Weise erhaltenen Acridinderivates waren dieselben, wie beim schon beschriebenen 7-Oxy-1.2-naphtacridin<sup>1)</sup>. Besonders charakteristisch für das 7-Oxy-1.2-naphtacridin ist die Eigenschaft seines schön roth gefärbten Acridiniumsalzes, sich sofort mit Ammoniak in ein dunkelblaues, in Alkalien unlösliches Product umzuwandeln, dessen Schmelzpunkt bereits bei 227° festgestellt worden ist, und welchem möglicher Weise folgende Constitution zukommt:



0.1625 g Sbst.: 8.3 ccm N (15°, 726 mm).

$C_{18}H_{13}ON$ . Ber. N 5.41. Gef. N 5.70.

Genf, Universitätslaboratorium.

#### 424. P. Jannasch und E. Heimann: Ueber die quantitative Verflüchtigung der Phosphorsäure aus ihren Salzen.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 17. Juli 1906.)

Schon vor geraumer Zeit (1898) hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit Dr. E. Köllitz<sup>2)</sup> eine Reihe von Experimenten angestellt, um die Phosphorsäure aus Glasgefäßen in Salzsäure-Strömen, welche mit Methylalkohol- bzw. Jod-Dämpfen etc. beladen waren, zu verflüchtigen, aber nur mit geringen Erfolgen; ebenso lieferten demselben die vor drei Jahren zusammen mit Dr. W. Bettges unternommenen Versuche, Phosphorsäure im Chlorstrom aus einem erhitzten Gemische von Phosphat und Kohle quantitativ abzudestilliren, mehr oder minder unvollkommene Ergebnisse. Die kürzlich von uns auf der zuletzt ge-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 3082 [1904].

<sup>2)</sup> Dessen Inauguraldissertation, Heidelberg 1898 bei J. Hörning.

nannten Grundlage von neuem aufgenommene Arbeit hat nun zu positiven Resultaten geführt, als wir an Stelle der blossen mechanischen Trockengemenge eine innigere Mischung von Phosphat und Kohlenstoff dadurch herstellten, dass wir durch Einwirkung von Zuckerlösung und Schwefelsäure die Kohle im Destillirgefässe<sup>1)</sup> selbst erst chemisch ausschieden. Wir verfahren hierbei in nachstehender Weise: Etwa 0.5 g Ammoniumphosphat wurden im obigen Glasapparate mit 6–8 ccm einer schwefelsäurehaltigen Zuckerlösung, bereitet aus 30 ccm heiss gesättigter Rohrzuckerflüssigkeit und 10 ccm fünfzigvolumenprocentiger Schwefelsäure, übergossen, alsdann durch vorsichtiges Schütteln in Lösung gebracht und schliesslich unter ständigem Hinüberleiten eines Luftstromes im offenen Luftbade oder mit einem kleinen fächelnden Flämmchen allmählich erwärmt. Es tritt sehr bald unter Aufschäumen und Blasenwerfen Verkohlung ein. Man achte darauf, dass die Flüssigkeit nicht überschäumt. Die schwer zu beschreibende Operation lässt sich mit einiger Uebung und Geschicklichkeit rasch erlernen<sup>2)</sup>. Sobald die Masse in einen compacten Zustand übergegangen ist, kann mit der Abdestillation in einem Chlorstrome begonnen werden. Man erhitze hierbei so hoch, als es das Glasgefäss, ohne sich aufzublähen, erlaubt, und Sorge für einen lebhaften und continuirlichen Gasstrom<sup>3)</sup>. Man beobachtet bei dieser Destillation zunächst eine starke Entwicklung von schwefliger Säure, sodann eine Destillation von weissem Ammoniumsulfat, der schliesslich eine ölige, in den kälteren Theilen der Destillationsröhre nadelförmig erstarrende Flüssigkeit folgt. Vermittelt einer Fächelflamme lässt sich das Sublimat leicht weiter treiben. Wenn die Destillation anfängt, träger zu werden, verbrennt man die Kohle in einem bei gleicher Hitze darüber geleiteten Sauerstoffstrome, wobei noch fortgesetzt ein Sublimat dünner Nadelchen auftritt. Schon nach dieser ersten Destillation erschien die Glasente leer, doch lieferte die Auskochung des Glasgefässes mit verdünnter Salpetersäure noch eine deutliche Molybdän Reaction. Ein so im quantitativen Sinne durchgeführter Versuch ergab, dass nur 98.80 pCt. der vorhandenen Phosphorsäure übergegangen waren. Es wurde daher nunmehr nach erneuter Zugabe von 3–4 ccm der obigen Zuckerlösung, gutem Um-

<sup>1)</sup> Der in meinem prakt. Leitfaden der Gewichtsanalyse, II. Aufl., auf S. 189 abgebildete Einschlifflglasapparat (die sogenannte Schlifffente).

<sup>2)</sup> Weit bequemer und sicherer erreicht man die Verkohlung ohne Uberschäumen, wenn man den Luftstrom direct mit dem Munde hindurchbläst bzw. je nach Eintritt von Blasenbildung schwach hin und her saugt.

<sup>3)</sup> Die besonderen Cautelen zur Ausführung der Bestimmungen werden wir später in unserer ausführlichen Publication näher angeben.

schütteln, langsamer Verkohlung u. s. w. die Destillation im Chlor-Strome und das endgültige Verbrennen der Kohle im Sauerstoffstrome wiederholt. Dieses Verfahren führte zu einem wirklichen quantitativen Ergebniss.

0.5072 g  $\text{NH}_4\cdot\text{H}_2\text{PO}_4$ : 0.4891 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  = 0.3121 g  $\text{P}_2\text{O}_5$ , entsprechend 99.74 pCt. der angewandten Phosphorsäure (Theorie = 0.3129 g  $\text{P}_2\text{O}_5$ ).

Die Auskochung der Glasente mit Salpetersäure gab noch eine matte Gelbfärbung durch Molybdänlösung, aus der sich erst nach mehrstündigem Stehen auf dem kochenden Wasser eine ganz geringfügige Fällung unter Entfärbung der Flüssigkeit ab etzte. Sie lieferte nach dem Abfiltriren, Auswaschen und Lösen in Ammoniak etc. 0.0007 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  = 0.0004 g  $\text{P}_2\text{O}_5$  = 0.13 pCt.

0.5144 g Ammonium-Phosphat: 0.4962 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  = 0.3163 g  $\text{P}_2\text{O}_5$ , entsprechend 99.65 pCt.  $\text{P}_2\text{O}_5$  (Theorie = 0.3174 g).

Die Auskochung der Glasente gab keine Fällung mehr mit Molybdän-Lösung.

Nach dem positiven Ergebniss mit Ammoniumphosphat war nur noch der Beweis zu erbringen, dass unter den von uns ermittelten Versuchsbedingungen auch bei Gegenwart fixer Basen eine quantitative Verflüchtigung der Phosphorsäure vor sich geht. Wir wählten hierzu als zunächst liegendes Beispiel das Magnesium Phosphat von der Formel  $\text{MgHPO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , dessen Zusammensetzung ebenso wie diejenige des vorher verwandten Ammoniumsalses durch Sonder-Analysen festgestellt wurde. Der erste Versuch in dieser Richtung lieferte noch kein brauchbares Resultat, indem hierbei nur 85 pCt. der vorhandenen Phosphorsäure überdestillirten. Ein zweiter Versuch jedoch unter mehrmaliger Destillation mit inniger Kohlen-Mischung verlief vollkommen quantitativ. Die in der Glasente zurückgebliebene weisse Magnesia lieferte nach ihrer Lösung in Salpetersäure u. s. w. keine Spur von Molybdän Reaction mehr<sup>1)</sup>

Damit ist das Problem der quantitativen Destillation der Phosphorsäure aus Glasgefässen als gelöst zu betrachten. Unsere weiteren Versuche sollen auch zu wesentlich einfacheren Formen in der Ausführung der Analysen führen. Selbstverständlich werden wir uns auch mit anderen Arten der Phosphorsäure-Verflüchtigung, wie derjenigen

<sup>1)</sup> 0.5126 g des vorliegenden Magnesiumphosphates enthielten 0.2956 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  = 0.1842 g  $\text{P}_2\text{O}_5$  = 35.93 pCt., während die aus 0.5142 g dieser Verbindung verflüchtigte Phosphorsäure 0.2953 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  = 0.1840 g  $\text{P}_2\text{O}_5$  (ber. 0.1848 g) = 35.79 pCt. lieferte.

in einem Chlorkohlenoxydstrome etc., beschäftigen und behalten uns daher das Arbeiten über diesen Gegenstand vor, desgleichen in erster Linie die Ausdehnung der obigen Methode auf weitere, hierzu geeignete Phosphate.

Heidelberg, Universität-laboratorium. Juli 1906.

425. E. H. Riesenfeld und H. E. Wohlers: Ueber den spectralanalytischen Nachweis der Erdalkalien im Gange der qualitativen Analyse.

[Aus dem chemischen Univ. Laboratorium (philos. Abthlg.) Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 19. Juli 1906.)

Wenn sich die spectralanalytische Methode zum Nachweis der Erdalkalien weder in der Praxis, noch im chemischen Unterricht derart eingeführt hat, dass sie als gleichwerthig der chemischen an die Seite gesetzt werden dürfte, so liegt dies in erster Linie daran, dass bisher kein Spectralbrenner existirte, der eine hinreichend intensive, ruhige und anhaltende Flammenfärbung gab, die dem Untersucher gestattet, in aller Ruhe und ohne durch Nebenoperationen in seiner Aufmerksamkeit gestört zu werden, die einzelnen Spectrallinien abzulesen. Diesem Uebelstande glauben wir durch die Beschreibung eines Spectralbrenners<sup>1)</sup> abgeholfen zu haben, der sich besonders zur Untersuchung auf Erdalkalien im Unterrichtsgange des hiesigen Universitätslaboratoriums seit einer Reihe von Semestern auf's beste bewährt hat.

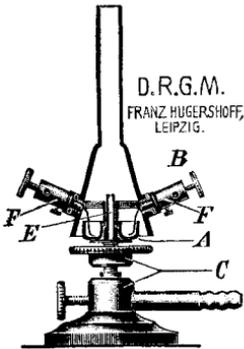


Fig. 1.

Die Zerstäubung der spectralanalytisch zu untersuchenden Flüssigkeit erfolgt in dem Brenner, Fig. 1, elektrolytisch. Die Lösung wird in das auf dem Untersatz *C* ruhende, 2 ccm fassende Glasschälchen *A* gebracht, und dann das Oberteil *B* auf das Gaszuführungsrohr *E* aufgesetzt. Dann tauchen die mit den Klemmschrauben *F* leitend verbundenen Platiniridiumdrähte in die Flüssigkeit ein und

schliessen so den Strom. Die zur Elektrolyse erforderliche Mindestspannung beträgt 8 Volt.

Schon die Aichtung des Spectralapparates gestaltet sich mit Hülfe des neuen Spectralbrenners erheblich einfacher, da dieselbe in einer

<sup>1)</sup> Chemiker-Zeitung 30, 704 [1906].