

kühler zum Sieden erhitzt. Das nach dem Erkalten abgeschiedene Kondensationsprodukt wird mit Wasser, Alkohol und Ligroin ausgewaschen. Tetraphenyl-*bis*-pyrryl-*p*-xylyl ist in Wasser und Alkohol unlöslich, löst sich aber in Benzol, Chloroform und heißem Nitrobenzol.

Die Substanz hat keinen Schmelzpunkt.

0.1286 g Sbst.: 5.5 ccm N (18°, 722.5 mm).

$C_{40}H_{32}N_2$. Ber. N 5.18. Gef. N 4.66.

Alle oben zitierten Kondensationsprodukte des Pyrrols mit den verschiedenen tertiären Carbinolen zeigen deutlich die Fichtenspan-Reaktion.

Wir haben auch das Biphenyl-diphenyl-carbinol — $C_6H_5.C_6H_4.C(OH)(C_6H_5)_2$ — mit dem Pyrrol zu kondensieren versucht. Dieses Carbinol hat sich aber zu dieser Kondensation als ungeeignet erwiesen, weil es mit größerer Leichtigkeit ein Molekül Wasser abspaltet und in schön krystallisiertes Diphenyl-fluoren übergeht. Diese Umwandlung wurde bereits von F. Ullmann beschrieben, als er das Carbinol mit konzentrierter Schwefelsäure behandelte; wir haben uns überzeugt, daß diese Umwandlung schon durch Erhitzen mit Essigsäure vor sich geht.

Die Stellung, in der der Pyrrolkern mit dem Carbinolrest verbunden ist, ist noch nicht bestimmt und wird Gegenstand einer späteren Arbeit werden.

Genf, Universitätslaboratorium.

455. A. Grete: Bestimmung der Phosphorsäure in saurer Lösung mit alkalischer Molybdatlösung und Leim.

[Aus dem Laboratorium der Schweiz. Agrikulturchem. Anstalt in Zürich.]

(Eingegangen am 26. Juli 1909.)

Im Jahrgang 21, Heft 13, S. 2762 dieser Berichte vom Jahre 1888 habe ich eine neue Methode der titrimetrischen Bestimmung der Phosphorsäure in saurer Lösung durch Molybdänsäure und Leim beschrieben, welche an Genauigkeit und Zuverlässigkeit der Resultate sich unbedingt einer gewichtsanalytischen Methode der Phosphorsäurebestimmung ebenbürtig gezeigt hat. Seit jener Zeit ist unablässig an der Vervollkommnung derselben gearbeitet worden, und die Resultate sind in der Praxis unserer Anstalt gelegentlich der Ausführung von mehr als 100000 Analysen so oft geprüft, daß die folgenden Vorschriften über die Ausführung der Methode als zuverlässig gelten können.

Da die gelbe Phosphorsäure-Molybdänsäure-Verbindung nur in genügend saurer Lösung entsteht, war es anfänglich natürlich, die Fällung mit saurer, am besten salpetersaurer Molybdänsäurelösung auszuführen, welche zu der sauren, aber vorher mit Ammoniak bis zum Umschlag von Methylorange neutralisierten, erhitzten Phosphorsäurelösung aus einer Bürette hinzugelassen wurde. Wie früher erwähnt, waren die Resultate zwar durchaus befriedigend, aber die Verwendung einer sauren Titerflüssigkeit brachte doch mancherlei, besonders praktische Unbequemlichkeiten mit sich. Vor allem ließ die Haltbarkeit des Titers der sauren Molybdänsäurelösung sehr zu wünschen übrig, und die Gummischläuche des für mehrere Bestimmungen eingerichteten Apparates wurden recht schnell durch die Salpetersäure der Lösung angegriffen und unbrauchbar. Hier mußte also Abhilfe gesucht werden.

Diese ergab sich bald durch Verwendung einer schwach ammoniakalischen Molybdänsäurelösung statt der salpetersauren, wodurch unbegrenzte Haltbarkeit der Titerflüssigkeit und lange Dauer der Schläuche erreicht war. Die Folge dieser Änderung mußte natürlich zunächst die sein, daß die zur Beendigung der Reaktion nötige Säuremenge, welche vorher mit der Menge der zu bestimmenden Phosphorsäure proportional gewachsen war, nun der neutralisierten Lösung der letzteren zugesetzt werden mußte.

Da sich gleich anfangs bei Ausarbeitung der Methode ergeben hatte, daß mit wachsender Säuremenge auch der Verbrauch von Molybdänsäurelösung zunahm, so mußte die vorhandene Säuremenge bekannt sein, um berücksichtigt werden zu können. Dies geschah in der Weise, daß zunächst die unbekannte Säuremenge der Phosphorsäurelösung durch Neutralisation mit Ammoniak, wie erwähnt, entfernt, sodann aber eine bestimmte Salpetersäuremenge der Substanzlösung zugefügt wurde.

Die Stärke dieser Salpetersäure wurde so gewählt, daß je 1 ccm derselben den Verbrauch der Molybdänsäurelösung genau um 0.1 ccm erhöhte, um bequem diesen »Wirkungswert« oder »Säurewert« dieser Salpetersäure gegenüber der Molybdänsäure berechnen und berücksichtigen, d. h. in Abzug vom Gesamtverbrauch bringen zu können. Um auch diese Rechnung bei jeder Bestimmung auszuschalten, füllt man zweckmäßig die Titerflüssigkeit soweit über den Nullpunkt der Bürette auf, als der angewandten Salpetersäuremenge entspricht, z. B. bei 25 ccm der letzteren auf 2.5 ccm über den Nullpunkt. Man kann natürlich je nach Bedarf auch mit anderen Säuremengen arbeiten, was bei manchen, z. B. eisenreichen Lösungen von besonderem Vorteil ist.

Im übrigen vollziehen sich die Reaktionen in früher angegebener Weise, da die alkalische Molybdänsäurelösung beim Eintropfen in eine

heiße, saure, leimhaltige Lösung ohne sichtbare Bildung eines Niederschlages von Molybdänsäure zersetzt wird, dagegen bei Anwesenheit von Phosphorsäure sofort den gelblich-weißen, flockigen Niederschlag der Phosphorsäure-Molybdänsäure-Leim-Verbindung erzeugt. Diese wird bald durch Kochen unter partiellem Leimverlust und Ammoniak-eintritt in ein lebhaft gelbes bis orangerotes, körniges Pulver umgewandelt, welches sich sehr rasch zu Boden setzt. Statt des Leimes könnten auch andere ähnliche Substanzen, lösliches Eiweiß, Peptone usw. Verwendung finden, doch ist Leim vor allem bei Massenanalysen am billigsten.

Die bei Ausführung dieser Titriermethode in Betracht kommenden Lösungen und die Arbeitsweise sollen im Folgenden beschrieben werden:

I. Bereitung der Lösungen.

1. Molybdänsäurelösung.

In eine große (emailierte) Schale werden ca. 500—600 ccm Leim (Bereitung der Leimlösung unter Nr. 2) und ungefähr 1 l technische, doch möglichst chlorfreie Salpetersäure gebracht, und hierzu unter beständigem Umrühren so lange eine konzentrierte Lösung von 400 g Molybdänsäure in wenig technischem Ammoniak langsam zufließen gelassen, bis der entstehende Niederschlag sich nach tüchtigem Durchrühren eben nicht mehr löst. Das Ganze wird einige Tage unter öfterem Umrühren stehen gelassen, alsdann abfiltriert, schwach ammoniakalisch gemacht und gegen eine Monokaliumphosphat-lösung (KH_2PO_4) eingestellt (Bereitug der KH_2PO_4 -Lösung unter Nr. 4). 1 ccm Molybdänsäurelösung soll 0.0025 g P_2O_5 entsprechen.

2. Leimlösung.

1 kg gewöhnlichen Tischlerleims wird mit kaltem Wasser aufgeweicht, bis er aufgequollen ist, dann das Wasser abgegossen, der Leim in heißem Wasser, dem man ca. 250 ccm Salpetersäure zugefügt hat, gelöst und gut (ca. $\frac{1}{2}$ Stunde) gekocht. Nach dem Erkalten wird stark ammoniakalisch gemacht und die im Leim etwa vorhandene Phosphorsäure mit Magnesia-mixtur ausgefällt. Nach Zugabe von ca. 50 ccm Ammoniumcarbonat wird das Ganze auf 10 l gebracht und unter öfterem Umschütteln bis zum Gebrauch unfiltriert stehen gelassen. Leimlösung, wie sie während der Titration verwendet wird, erhält man, indem man von obiger Lösung die nötige Menge abfiltriert und mit Salpetersäure schwach ansäuert. Aus der zum Gebrauche bestimmten Flasche führt zweckmäßig ein Heber die Leimflüssigkeit in eine Bürette, aus der leicht das gewünschte Quantum entnommen werden kann.

Die richtige Zubereitung dieser Lösung ist von der größten Bedeutung für den Ausfall glatter Reaktionen. Nicht genügend durch Kochen umgewandelter Leim, der schmierende Niederschläge gibt, kann durch erneutes Kochen verbessert werden. Die Verbesserung tritt auch mit zunehmendem Alter der Leimlösung von selbst ein.

Die Leimlösung läßt sich auch sehr bequem durch Auflösen von im Wasser gequelltem Leim in Ammoniak mit längerem Stehenlassen und späterer Filtration und Neutralisation bereiten.

3. Ammoniumnitrat-Salpetersäure-Lösung.

In einen Glasballon, ca. 50 l haltend, wird ungefähr zur Hälfte Wasser gefüllt und hierzu 10 kg technisches, möglichst chlorfreies Ammoniumnitrat und 8.5 l technische, möglichst salzsäurefreie Salpetersäure zugegeben. Man rührt gut um, bis alles gelöst ist, und füllt bis an die Marke mit Wasser auf. Diese Lösung wird mit $\frac{1}{4}$ -Barytlösung eingestellt und soll für 10 ccm genau 64.8 ccm $\frac{1}{4}$ -Barytlösung verbrauchen. Es sollen also im Liter Lösung enthalten sein: 200 g Ammoniumnitrat und 26.5 ccm Salpetersäure vom spez. Gewicht 1.197 bei reiner Säure und bis ca. 1.205 bei technischer Säure je nach Reinheit, davon 1.5 cm zur Einleitung der Reaktion.

Beispiel zur Einstellung der Ammoniumnitrat-Salpetersäure-Lösung:

10 ccm Lösung verbrauchen z. B. 68.4 ccm $\frac{1}{4}$ -Barytlösung, folglich $64.8 : 68.4 = 50 : x$ ($x = 52.7$), man muß also $52.7 - 50.0 = 2.7$ l Wasser zufügen.

Nun rührt man die ganze Lösung gut um und titriert dann zur Kontrolle nochmals.

4. Titerstellung der Molybdänsäurelösung durch Monokaliumphosphatlösung.

0.2 g reines KH_2PO_4 , auch andere Salze mit bekanntem Gehalt, genau abgewogen, werden in Wasser gelöst, 100 ccm Ammoniumnitrat-Salpetersäure-Lösung (Lösung 1, 3) zugegeben und mit der einzustellenden Molybdänsäurelösung (Lösung I, 1) titriert. Siehe III, Ausführung der Titration.

Beispiel zur Titerausrechnung:

$$2 \text{KH}_2\text{PO}_4 : \text{P}_2\text{O}_5 = 100 : x,$$

$$270.30 \quad : 140.94 = 100 : x,$$

$x = 52.14$ (KH_2PO_4 enthält also 52.14 % P_2O_5), also

$$100 \text{ g KH}_2\text{PO}_4 - 52.14 \text{ g P}_2\text{O}_5,$$

$$0.2 \text{ » } \text{ » } - 0.10428 \text{ g P}_2\text{O}_5.$$

Um nun bei den Arbeiten einen zur Berechnung bequemen Faktor zu haben, stellt man die Molybdänsäurelösung so ein, daß jeder Kubikzentimeter derselben 0.0025 g P_2O_5 entspricht, also bei Anwendung von 0.5 g der zu bestimmenden Substanz die verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter Molybdänsäurelösung nur durch 2 zu dividieren ist, damit man direkt die Prozente an P_2O_5 erhält.

Wenn man also zur Titration von 0.0025 g P_2O_5 genau 1 ccm Molybdänsäurelösung brauchen sollte, dann müßten die angewendeten 0.2 g KH_2PO_4 (= 0.10428 g P_2O_5) genau 41.71 ccm Molybdänsäurelösung beanspruchen. Da

nun die vor Ausführung der Titration zugesetzten 100 ccm Ammoniumnitrat-Salpetersäure-Lösung für sich den Verbrauch an Molybdänsäurelösung um 2.5 ccm erhöhen, so müssen diese den oben berechneten Kubikzentimetern zugezählt werden. Es werden also 0.2 g KH_2PO_4 in Wirklichkeit 41.71 ccm plus 2.5 ccm Molybdänsäurelösung verbrauchen, wenn 1 ccm derselben 0.0025 g P_2O_5 anzeigen soll.

II. Prinzip der Methode.

Ein bei Anwesenheit von Leim (auch ähnlichen Substanzen, wie Peptonen) erzeugter Phosphorsäure-Molybdänsäure-Niederschlag erscheint weißlich und sehr voluminös, so daß sehr kleine Mengen, z. B. 0.000125 g Phosphorsäureanhydrid, noch als deutliche Wolke in der klaren Flüssigkeit erkennbar sind. Durch kurzes Aufkochen scheidet sich der Leim zum Teil wieder aus der Phosphorsäure-Molybdänsäure-Verbindung aus, und der Niederschlag nimmt die gewöhnliche, gelbe, kompakte Form an und setzt sich leicht und rasch ab. Auf neuen Zusatz einer kleinen Menge Molybdänsäurelösung entsteht, so lange noch Spuren von Phosphorsäure in der Lösung vorhanden sind, wieder der voluminöse, leimhaltige Niederschlag. Dadurch wird es möglich, durch abwechselungsweise wiederholtes Aufkochen, Absitzenlassen und Molybdänsäurezufügen scharf zu Ende zu titrieren.

III. Ausführung der Titration.

1. Die Auflösung der Substanzen erfolgt oft zweckmäßig mit Salpetersäure, bei kalkreichen Materialien jedoch besser mit konzentrierter Schwefelsäure in der Hitze, damit zugleich ein Überschuß von Calciumoxyd, event. Kieselsäure aus der Lösung entfernt wird. Salzsäure sollte sich nur in geringer Menge vorfinden; dagegen dürfen organische Säuren und größere Mengen anderer organischer Stoffe, z. B. Zucker, überhaupt nicht anwesend sein, sondern müßten vorerst zerstört oder auf andere Weise entfernt werden.

Die Phosphorsäure der Citratlösungen ist daher am besten mit Magnesiamixtur auszufällen. Der vom Filtrat befreite Niederschlag wird mit Salpetersäure in Lösung gebracht und in gewöhnlicher Weise weiter behandelt.

Die wasserlösliche Phosphorsäure kann direkt titriert werden, falls sie nicht zu viel freie Säure enthält.

Die Phosphorsäure der Böden wird am besten zunächst durch Molybdänsäurelösung gesammelt, damit allzu große Mengen von Verunreinigungen entfernt werden, sodann in die Magnesiumverbindung übergeführt, die in Salpetersäure wie oben gelöst wird. Zurückbleibende Verunreinigungen schaden hier nicht.

Diese Operationen vollziehen sich sehr rasch, weil es nur auf sichere Sammlung der Phosphorsäure ankommt, nicht aber vollständige Reinheit derselben erzielt werden muß.

Mit Schwefelsäure aufgeschlossene Thomasmehle werden nach Neutralisation direkt titriert.

2. Die Vorbereitung der Lösungen.

Da Säuregehalt der Lösung auf den Verbrauch von Molybdänsäurelösung von Einfluß ist, müssen alle stärker sauren Lösungen, in Mengen von 25 ccm = 0.5 g Substanz oder 50 ccm = 1 g Substanz je nach Gehalt, vor der Titration mit Ammoniak unter Zusatz von etwas Methylorange in einem ziemlich hohen Becherglase (14.7 cm) zunächst neutralisiert und sodann mit einem ganz geringen Überschuß von verdünnter Salpetersäure angesäuert werden. Ebenso ist natürlich auch mit den Lösungen der Magnesiumniederschläge aus Citratlösungen und Bodenlösungen oder mit solchen wasserlöslichen Phosphorsäuren zu verfahren, die zu viel freie Säure haben.

Erst nach dieser Vorbereitung sind 100 ccm der Ammoniumnitrat-Salpetersäure-Lösung (cf. II, 3) zuzufügen, damit man die Erhitzung beginnen kann.

Lösungen, die weniger als etwa 4 % Phosphorsäureanhydrid enthalten, bei Böden etc. titriert man auch, indem man zu denselben einen Zusatz von 25 ccm Phosphorsäurelösung (siehe III, 1) mit genau bekanntem Phosphorsäuregehalt macht, der später durch entsprechenden Abzug zu berücksichtigen ist.

3. Die Bestimmung der Lösungen.

Die abgemessene Menge der schwach sauren Lösung (cf. 1 und 2) plus 100 ccm Ammoniumnitrat-Salpetersäure-Lösung (Lösung I, 3) erhitzt man zum Kochen und läßt nun aus einer Bürette langsam und unter Umschütteln so lange Molybdänsäurelösung (Lösung I, 1) zufließen, als noch ein von oben deutlich sichtbarer Niederschlag entsteht. Nun läßt man wieder aufkochen, schüttelt gut um und läßt den gelben Niederschlag absitzen. (Um während des Kochens das lästige Stoßen zu vermeiden, gibt man eine kleine Menge mit Salzsäure ausgekochten Seesandes oder zerstoßenen Quarzes von passender Körnung hinzu.) Nun prüft man wieder, kocht auf, läßt absitzen, prüft wieder und so fort, bis nur noch eine schwache Reaktion, von der Seite des Glases her gesehen, sichtbar ist. Alsdann gibt man ca. 5—6 ccm Leimlösung (Lösung I, 2) zu, kocht wieder auf, läßt absitzen und prüft von nun an in der Weise, daß man je nur noch 3 Tropfen (ungefähr 0.1 ccm) Molybdänsäurelösung zugibt. Diese Prüfung wird, unter jeweiligem Aufkochen

und Absitzenlassen, so lange fortgesetzt, bis die letzten 3 Tropfen keinen Niederschlag mehr erzeugen. Nun liest man die verbrauchten Kubikzentimeter ab, zieht für die letzten 3 Tropfen Molybdänsäurelösung, die keinen Niederschlag mehr gaben, 0.1 ccm und für die 100 ccm Ammoniumnitrat-Salpetersäure-Lösung 2.5 ccm ab. Die so erhaltene Zahl ergibt, durch 2 dividiert, die Prozente Phosphorsäureanhydrid bei 0.5 g Substanz.

Um das bei jeder Bestimmung gleichmäßig sich wiederholende Abziehen der 2.5 ccm für Ammoniumnitrat-Salpetersäure zu vermeiden, kann man an der Bürette 2.5 ccm über dem Nullpunkt eine Marke anbringen, bis zu der nun die Molybdänlösung aufgefüllt wird.

Bei allfälligem Übertitrieren läßt sich der dadurch entstandene Fehler leicht wieder gut machen, indem man eine bestimmte Menge einer Phosphorsäurelösung zusetzt, in der 1 ccm genau 1 ccm Molybdänsäurelösung entspricht, und nun die Reaktion zu Ende führt. Vom Gesamtbefund ist dann natürlich der entsprechende Abzug zu machen.

Zuweilen, besonders wenn man im Anfange der Titration schon Leim zugefügt hat, werden die oft überhitzten Wandungen des Becherglases durch anhaftenden gelben Niederschlag undurchsichtig gemacht. Man reinigt das Glas, indem man mit einem Glasstabe, der mit einer Gummikappe versehen ist, die Wandungen abreibt.

Da 1 ccm konzentrierter Salpetersäure, wie sie zur Darstellung der Ammoniumnitrat-Salpetersäure benutzt wird, nur 0.1 ccm der Molybdänsäurelösung für die Phosphorsäurefällung unwirksam macht, braucht die Genauigkeit der Neutralisation nicht zuweit getrieben zu werden.

Die Feststellung dieses »Säurewertes« geschieht dadurch, daß man zweimal nach einander je dieselbe Menge Phosphorsäurelösung in der gleichen Flüssigkeit titriert. Die erste Bestimmung gibt die Anzahl der ccm für P_2O_5 + Säure; die zweite dagegen nur die ccm für Phosphorsäure allein, nachdem das Resultat der ersten in Abzug gebracht ist.

Die Differenz beider Einzelresultate ist die für Säure allein verbrauchte Molybdänsäuremenge (Säurewert).

Die Höhe dieser Differenz, d. h. also die Anzahl ccm Molybdänsäurelösung, welche der zugesetzten Säuremenge entsprechen, hängt natürlich außer von der Konzentration der Säure noch ab von der Konzentration der Titerlösung. Da letztere aber unter allen Umständen zweckmäßig so gewählt wird, daß 1 ccm 0.0025 g Phosphorsäureanhydrid entspricht, kann für uns nur der »Säurewert« dieser Normal-Molybdänsäurelösung gegenüber in Frage kommen, die daher zuerst einzustellen ist. Soll dann ferner der Säurewert einer be-

stimmten Anzahl ccm entsprechen, z. B. 2.5 ccm, damit eine Marke über Null an der Bürette festgelegt werden kann, dann ist schließlich noch die Säure so zu stellen, daß die zugesetzte Säure genau 2.5 ccm der Normal-Molybdänsäurelösung entspricht.

Beispiel: 25 ccm einer 10-prozentigen Phosphorsäure-Lösung würden 20 ccm für Phosphorsäure und 2.5 ccm für Säure erfordern müssen.

Man findet bei der ersten Bestimmung + Säure 24 ccm, nach Zugabe von abermals 25 ccm ohne Säure aber 45 ccm Verbrauch. Es sind also allein für 25 ccm Phosphorsäurelösung $45 - 24 = 21$ ccm verbraucht; für Säure aber war ein Mehrverbrauch von $24 - 21 = 3$ ccm Molybdänlösung benötigt. Somit sind zunächst je 21 ccm Titerlösung auf 20 ccm zu konzentrieren (durch Beifügen stärkerer Lösung usw.). Hierdurch sinkt die für Säure beanspruchte Anzahl ccm Titerlösung von 3 ccm auf 2.85 ccm, sollte aber normal 2.5 ccm betragen. Es ist daher die zuzusetzende Säure im Verhältnis von 2.5 ccm zu 2.85 zu verdünnen.

Mineralische Verunreinigungen der Substanz schaden der Methode nur in recht großen Mengen, wie sie nur ausnahmsweise vorkommen z. B. im Stahl, Boden und einzelnen Thomasmehlen mit sehr viel Eisen, obwohl auch in vielen dieser Fälle sich die direkte Methode mit geringen Änderungen des Verfahrens, z. B. durch Vermehrung der Säure, noch anwenden läßt.

Zum Erhitzen ist eine kräftige Flamme zu empfehlen, damit jeweils rasch das Aufkochen erreicht wird. So lassen sich leicht 5—10 Bestimmungen gleichzeitig ausführen.

Gewisse Fehler der Arbeit zeigt die Methode selbst an. Hatte man den Zusatz von Ammoniumnitrat-Salpetersäure vergessen, so entsteht kein Niederschlag. Würde Ammoniumnitrat zufällig allein fehlen, oder zu viel Kieselsäure vorhanden sein, dann wird der Niederschlag nicht körnig und gelb, sondern bleibt klumpig und fadenziehend, und sind zuviel Verunreinigungen vorhanden, so erkennt wenigstens der Geübte sofort an der Art der Fällungen den Tatbestand.

Wir benutzen zum Erhitzen sogenannte automatische Brenner, deren Gaszufluß nach jedesmaligem Erhitzen selbsttätig größtenteils abgestellt wird.

Als Belege mögen nur wenige Angaben aufgeführt werden: Im Jahre 1893 wurde auch unserer Anstalt vom Verbands Deutscher Landwirtschaftlicher Versuchsstationen ein Teil der Phosphorsäurelösung zur Untersuchung zugesandt, welche zum Zweck der Kontrolle der Methoden an eine große Anzahl von Analytikern abgegeben wurde cf. Landwirtschaftliche Versuchsstationen **43**, S. 345 [1894].

Diese Lösung war so hergestellt, daß sie in 50 g im Mittel 0.1311 g Phosphorsäure entsprechend 0.2150 g $Mg_2P_2O_7$ enthielt, welches durch mehrere Kontrollanalysen festgestellt wurde.

Unsere Anstalt fand nun nach verschiedenen Methoden in 50 g Lösung:

Molybdänmethode nach Wagner 1) 0.12929 g, 2) 0.12904 g, 3) 0.12922 g P_2O_5 ,
 » » Maercker 1) 0.13009 », 2) 0.1321 », 3) 0.13238 » »
 » » Fresenius 1) 0.12722 », 2) 0.12773 », 3) 0.12787 » »
 Citratmethode 0.13085 g P_2O_5 .

Titrimethode mit Molybdänsäure und Leim:

a) Mit salzsaurer Molybdänsäurelösung 0.13069 g P_2O_5 .
 b) » salpetersaurer » » 0.13072 » »
 c) » alkalischer » 1) 0.13037 », 2) 0.13063 g P_2O_5 .
 im Mittel 0.1305 » »

Das Resultat der Titration wurde am gleichen Tage der Ankunft der Lösung telegraphisch übermittelt und stimmte recht gut mit der Normalzahl.

Die gewichtsanalytischen Bestimmungen wurden natürlich erst später beendet.

Auch eine andere Probe bestand die Methode:

In der Lösung eines Doppelsuperphosphates war der Phosphorsäuregehalt wiederholt zu 34.05—34.15 % Phosphorsäureanhydrid bestimmt worden.

Die Titration ergab dagegen 34.37 % Phosphorsäureanhydrid.

Zur Aufklärung dieser immerhin nicht großen Differenz wurde eine neue Bestimmung nach der Molybdänmethode ausgeführt, der Magnesiumniederschlag aber direkt titriert mit dem Resultat von 34.07 % Phosphorsäureanhydrid. In den Filtraten der Molybdänsäure- und Magnesianiederschläge ließ sich indes nach Zusatz von Leim noch ein flockiger Niederschlag nachweisen, der in den Magnesianiederschlag übergeführt und titriert (durch Zusatz der Lösung zu einer fertig autitrierten anderen Lösung) noch 0.35 ccm Molybdänsäurelösung verbrauchte, also noch 0.175 % Phosphorsäureanhydrid enthielt.

Damit wurde der Gesamtbefund auf $34.07 + 0.175 = 34.245$ % Phosphorsäureanhydrid gesteigert in befriedigender Übereinstimmung mit dem ersten titrimetrischen Befunde.

Eine außerordentlich große Zahl ähnlicher Prüfungen hat durchgängig die vorzügliche Brauchbarkeit der neuen Methode bewiesen, die nun regelmäßig in unserem Laboratorium zur Anwendung kommt.

Es lassen sich von zwei geübten Arbeitskräften ganz wohl stündlich bis 20 Bestimmungen fertiger Lösungen (im Tage also 150—160) ausführen.

Die große Zahl von Analysen welche bei der Durchprüfung der Methode im Laufe der Jahre nötig wurde, ist teils von unserem früheren I. Assistenten, dem nachmaligen, leider zu früh seinen Arbeiten durch den Tod entrissenen Vorstand der Chemischen Abteilung der Schweizer. Obst- und Weinbau-Versuchsstation in Wädensweil Hrn. W. Kelhofer, teils später durch unseren jetzigen I. Assistenten Hrn. B. Schmitz, sowie auch durch Hrn. Ertel, II. Assistenten unserer Anstalt, ausgeführt worden.

Weitere Einzelheiten müssen der ausführlichen Veröffentlichung in den Landwirtschaftlichen Versuchsstationen vorbehalten bleiben.

Zürich, 25. Juli 1909.

**466. R. Stoermer und H. Fincke:
Eine neue Synthese von Cinnolin-Derivaten.**

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 6. August 1909.)

Die bisher immer noch schwer zugänglichen Cinnolinderivate sind ausschließlich aus dem *o*-Phenylpropiolsäure-diazoniumchlorid erhalten worden, nach einem Verfahren, das von V. v. Richter¹⁾ aufgefunden, später von Busch und Klett²⁾, sowie Busch und Rast³⁾ etwas ausgebaut worden ist und schließlich zum Cinnolin selbst geführt hat. Bei dieser Synthese greift eine orthoständige Diazogruppe in einen ungesättigten, kohlenstoffhaltigen Komplex ein, und auf einem analogen Wege sind wir zu leicht zugänglichen Cinnolinabkömmlingen gekommen. Während bei der v. Richterschen Reaktion aber die Acetylengruppe erst nach Aufnahme eines Moleküls Wasser und Übergang in ein olefinisches System zur Ringschließung befähigt wird, gelingt, wie hiernit gezeigt wird, die Synthese von Cinnolinderivaten auch schon sehr leicht bei der Addition einer Diazogruppe an gewisse orthoständige olefinische Gruppen. Ob in allen Fällen, soll demnächst geprüft werden.

Bei der Untersuchung gewisser *o*-Amino-*gem*-diphenyläthylenderivate, zwecks Auffindung von Stereoisomeren in dieser Reihe, handelte es sich um Ersatz der Aminogruppe durch Hydroxyl, wobei ein völlig abnormer Reaktionsverlauf festgestellt wurde. Es bildete sich nicht nur kein Phenol, sondern in der diazotierten Lösung, die kein Diazo-

¹⁾ Diese Berichte **16**, 677 [1883]. ²⁾ Diese Berichte **25**, 2847 [1892].

³⁾ Diese Berichte **30**, 521 [1897].