

**277. Friedrich L. Hahn, Hans Wolf und Gustav Jäger:
Ein hochempfindlicher Farbnachweis für Magnesium.
(Vorläufige Mitteilung.)**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M., Anorgan. Abtlg.]

(Eingegangen am 20. Mai 1924.)

Die Auffindung und Bestimmung kleinster Mengen von Magnesium ist in den letzten Jahren wegen der zunehmenden Bedeutung der Leichtmetall-Legierungen und der besonderen Rolle, die ganz kleine Mengen Magnesium in ihnen spielen, eine sehr wichtige Aufgabe geworden, an deren Lösung von verschiedenen Seiten gearbeitet wird. Dies veranlaßt uns, die im Folgenden beschriebenen Versuche zu veröffentlichen, obwohl sie noch nicht abgeschlossen sind, einerseits, um uns die ruhige Fortarbeit auf diesem Gebiete zu sichern, andererseits, weil die von uns gefundene Reaktion weit aus der empfindlichste aller bekannten Nachweise für Magnesium ist und sicher schon jetzt vielfach mit Nutzen verwandt werden kann.

Es ist bekannt, daß Alkanna-Tinktur unter gewissen Bedingungen mit einer ganzen Reihe von Metallen, darunter auch Magnesium, charakteristische Farbänderungen erleidet, die durch die Änderung des Absorptionsspektrums zur Erkennung dieser Metalle verwertet werden können¹⁾. Als färbendes Prinzip der Alkanna-Tinktur werden Oxy-anthrachinone vermutet. Wir haben deshalb eine Reihe von reinen Oxy-anthrachinonen darauf untersucht, ob sie etwa mit Magnesium so deutliche Farbänderungen geben, daß ihre Wahrnehmung ohne Anwendung des Spektroskops einwandfrei möglich ist²⁾.

Als besonders geeignet hat sich hierfür das 1.2.5.8-Tetraoxy-anthrachinon (Chinalizarin, Alizarin-Bordeaux³⁾) erwiesen. Es ist in alkalischer Lösung blauviolett gefärbt, etwa der Farbe der Lackmus-Tinktur im Neutralpunkt entsprechend. Diese Färbung schlägt durch Magnesium in rein kornblumenblau um, und zwar noch völlig deutlich, wenn 1 µg in 1 ccm Lösung vorhanden ist⁴⁾. Besonders deutlich ist der Farbunterschied wahrnehmbar, wenn man die Lösung gegen einen silberglänzenden Hintergrund (Aluminiumbronze) betrachtet. Bei etwas stärkeren Konzentrationen an Magnesium entsteht eine rein blaue Ausflockung.

Ausführung der Probe.

Der Farbstoff ist in Wasser, auch in Alkohol sehr schwer löslich. Zur Auffindung kleinster Mengen Magnesium verwendet man eine Lösung von 10—20 mg in 100 ccm Alkohol. Um größere Mengen Magnesium nachzuweisen und auszufällen, nimmt man frisch bereitete Lösungen in 2-n. Ammoniak oder Natronlauge, die sich stärker herstellen

¹⁾ Formanek, Fr. 39, 414, 424 [1900]. — Eisenlohr, B. 53, 1476 [1920], hat ein Verfahren angegeben, um ohne Benutzung des Spektroskops Magnesium mit Alkanna-Tinktur nachzuweisen; es erscheint aber hinsichtlich Sicherheit und Empfindlichkeit des Nachweises noch nicht voll befriedigend.

²⁾ Die untersuchten Farbstoffe wurden uns von den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. freundlichst zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle bestens danken.

³⁾ Das Reagens kann von E. Merck, Darmstadt, bezogen werden.

⁴⁾ Hier und im Folgenden sind stets die Konzentrationen angegeben, bei denen die Reaktion auch für einen ungeübten Beobachter völlig deutlich und sicher ist; die Grenze der Nachweisbarkeit wird also durchweg bei noch etwas kleineren Mengen liegen.

lassen, aber sich beim Stehen in einigen Tagen zersetzen. Anwesenheit von Ammoniumsalzen kann je nach den Mengen die Ausflockung verringern oder völlig hindern und macht den Farbumschlag etwas unempfindlicher. Hat man also in üblicher Weise Magnesium und die Alkalien durch Ammoniumcarbonat abgetrennt, so wird man, falls es sich um den Nachweis sehr kleiner Magnesium-Mengen handelt, vorteilhaft zunächst die Ammoniumsalze verglühen. Auffällig ist, daß bei Gegenwart von Phosphorsäure die Empfindlichkeit des Nachweises erheblich geschwächt wird. Es ist dafür kaum eine andere Deutung möglich, als daß das Magnesium in einen alkali-beständigen Phosphat-Komplex übergeht.

Zum Nachweis kleinster Mengen verfährt man wie folgt: Die zu prüfende Lösung versetzt man mit einigen Tropfen des Reagens, zum Vergleich die gleiche Menge Wasser mit ebensoviel Farbstofflösung. Der Farbstoff ist in saurer Lösung gelbrot; falls die Lösung also sauer ist, gibt man nun bis zum Umschlag nach violett tropfenweise doppeltnormale Natronlauge (oder Ammoniak) hinzu, dann noch etwa $\frac{1}{4}$ – $\frac{1}{2}$ des nun vorhandenen Volumens. Dabei beobachtet man folgende Erscheinungen:

Gehalt an Magnesium $\mu\text{g}/\text{ccm}$	Die Lösung enthält:					
	Ammoniak (bzw. Natronlauge und wenig Ammoniumsalz)			Nur Natronlauge		
	kalt Umschlag	warm Fällung	warm Umschlag	kalt Umschlag	warm Fällung	warm Umschlag
200	+	+	+	+	+	+
20	+	–	+	+	+	+
10	–	–	+	+	+	+
2.5	–	–	–	+	+	+
1				+	–	+
0.5				–	–	+

Beim Nachweis kleinster Mengen ist selbstverständlich so wenig Farbstoff wie möglich zuzusetzen, etwa 2–5 Tropfen der alkohol. Lösung; sehr vorteilhaft ist, daß in magnesium-freien Lösungen der Farbstoff durch das Alkali allmählich zerstört wird, während der magnesium-haltige Farblack auch in feinsten Verteilung haltbar ist, so daß beim Stehen, falls zu viel Farbstoff zugesetzt wurde, der Unterschied im Farbton sich allmählich verstärkt. Manche Proben, bei denen der Unterschied unmittelbar nach dem Mischen nur von geübten Beobachtern erkannt werden konnte, waren am nächsten Tag zweifelsfrei verschieden gefärbt⁵⁾.

Für die Ermittlung kleinster Mengen Magnesium im Aluminium ist es besonders günstig, daß man das Aluminium sowohl durch einen kräftigen Überschuß an Natronlauge, als auch durch Tartrat und wenig Natronlauge in Lösung halten und dann das Magnesium nachweisen kann. In Gemischen reiner Salzlösungen, die 0.2% Aluminium entsprachen, war der Farbumschlag außerordentlich deutlich, dabei waren in der Lösung im ganzen nur 2–5 mg Aluminium, also $4\frac{1}{3}$ –10 μg Magnesium enthalten. Bei 0.1% Magnesium wird die Erkennung schwieriger und bereits etwas unsicher. Da aber die Materialmengen, die zum Nachweis nötig sind, jetzt so außerordent-

⁵⁾ Noch auffälliger verschieden ist die Alkalibeständigkeit magnesium-haltiger und magnesium-freier Lösungen beim 1.2.4.5.8-Pentaoxy- und beim 1.2.4.5.6.8-Hexaoxy-anthrachinon. Es scheint, als würde sich darauf ein noch empfindlicherer Nachweis gründen lassen, der allerdings etwas mehr Gewandtheit in der Ausführung erfordern dürfte.

lich gering sind, kommen für die Anreicherung des Magnesiums nunmehr auch Verfahren in Betracht, die bisher wegen des Aufwandes an Zeit und teuren Reagenzien und der umständlichen Arbeitsweise kaum Aussicht auf allgemeine technische Anwendung haben konnten, wie z. B. die Ausfällung des hydratisierten Aluminiumchlorids durch Chlorwasserstoff und Äther. Es soll untersucht werden, wie weit sich auf solchen Wegen durch colorimetrische Bestimmung, Zentrifugieren des Niederschlages oder ähnliche Verfahren eine rasche, quantitative Bestimmung kleinster Magnesium-Mengen durchführen läßt.

278. A. Schönberg: Die Benzilsäure-Umlagerung. (Entgegnung auf eine Mitteilung des Hrn. Arthur Lachman.)

(Eingegangen am 3. Juni 1924.)

Kürzlich hat A. Lachman¹⁾ eine von K. T. Keller und mir verfaßte Mitteilung²⁾: „Benzilsäure-Umlagerung in der Kälte usw.“ einer z. T. abfälligen Kritik unterzogen, welche nicht unwidersprochen bleiben soll.

I. Wir haben l. c. darauf hingewiesen, daß, wenn man zur Darstellung der Benzilsäure Benzil der Kalischmelze unterwirft oder es mit alkoholischem Kali kocht, man unter scheinbar gleichen Versuchsbedingungen wechselnde Mengen Benzoesäure erhält, und daß bei der Bildung von Benzoesäure unter diesen Bedingungen die mehr oder weniger große Zufuhr von Luft-Sauerstoff³⁾ eine Rolle spielt, und haben dies durch die Gleichung: $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5 + H_2O + O = 2 C_6H_5 \cdot COOH$ zum Ausdruck gebracht. Die Mehrausbeute an Benzoesäure bei reichlicher Luft-Sauerstoff-Zufuhr (z. B. bei kräftigem Rühren der Schmelze) ist wohl so zu erklären, daß Benzil unter Einwirkung von Alkali z. T. verseift wird unter Bildung von benzoesaurem Alkali und Benzaldehyd, welcher bei Gegenwart von reichlichen Mengen Luft-Sauerstoff zu benzoesaurem Alkali oxydiert wird, während der Aldehyd sonst u. a. Umlagerungen erleidet, die nur z. T. zur Bildung von Benzoesäure führen.

Es war von uns nicht behauptet worden, daß nur bei Anwesenheit von Luft Benzoesäure aus Benzil bei der Alkalischemelze oder beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht, da ja Benzoesäure, wie längst bekannt, auch ein Produkt der Hydrolyse des Benzils ist. Die Einwirkung von Luft-Sauerstoff bei der Benzilsäure-Umlagerung unter den oben angegebenen Bedingungen hat Lachman experimentell nicht untersucht; die Bildung von Benzaldehyd wird zugegeben, aber geleugnet, daß der Luft-Sauerstoff bei der Bildung der Benzoesäure eine Rolle spielt (S. 782).

Unerfindlich, warum der Luft-Sauerstoff bei der Temperatur der Kalischmelze oder der siedenden alkoholischen Kalilauge Benzaldehyd nicht zu Benzoesäure oxydieren sollte. (Diese Oxydation wird von Lachman an einer anderen Stelle seiner Arbeit, S. 780 oben, zugegeben.)

¹⁾ Am. Soc. 46, 779 [1924]. ²⁾ B. 56, 1638 [1923].

³⁾ Auf den Einfluß des Luft-Sauerstoffes bei der Alkalischemelze haben kürzlich auch E. Heuser und Arne Winsvold hingewiesen: die Abbauprodukte des Lignins sind verschieden, je nachdem man Lignin in Luft- oder in einer Stickstoff-Atmosphäre der Kalischmelze unterwirft. (B. 56, 902 [1923]).