

Fig. 1.

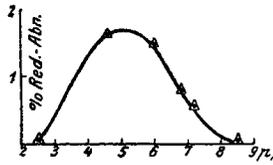


Fig. 2.

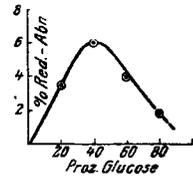


Fig. 3.

Nicht nur in bezug auf die Geschwindigkeit der Synthese, sondern auch in bezug auf das Ausmaß derselben bestehen zwischen den einzelnen Hefen bedeutende Unterschiede. Den von A. Croft Hill angegebenen Endwert von 15% erreichten wir wiederholt schon nach 8-tägiger Versuchsdauer (verschiedene Lieferungen von Sinner- und Löwenbräu-Hefe). Eine Münchener Bäckerhefe unbekannter Herkunft bewirkte sogar in 24 Stdn. Reduktionsabnahmen, die 23.1 und 22.8% Disaccharid-Bildung entsprachen. Die aus den Angaben O. Emmerlings berechenbaren Synthesen von bis weit über 40% haben wir nicht erreicht.

Der Einfluß der Zucker-Konzentration, wie er in Figur 3 dargestellt ist, bezieht sich nicht auf Gleichgewichtswerte. In 40-proz. Lösung ist vor allem die Geschwindigkeit der Synthese am größten. Wie die nachstehende Tabelle zeigt, sind die Reduktionsabnahmen in 20- und 80-proz. Lösung den Einwirkungsdauern noch annähernd proportional, während sie in 40-proz. Lösung zwischen dem 3. und 6. Tage nur noch von 5.6 auf 6.4% ansteigen.

Glucose	Reduktionsabnahme.	
	nach 3 Tagen	nach 6 Tagen
20%	1.9%	3.5%
40%	5.6%	6.4%
60%	1.8%	3.1%
80%	1.3%	2.7%

**362. Friedrich L. Hahn: Widersprüche und Irrtümer in der analytischen Chemie, V.<sup>1)</sup> G. Scheiderer: Die Fällung von Magnesium-ammoniumphosphat aus aluminium-haltiger Lösung.**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 16. September 1924.)

Es ist seit langem bekannt, daß man Magnesium bei Gegenwart von Aluminium bestimmen kann, indem man dieses durch Tartrat in Lösung hält, während man Magnesium-ammonium-phosphat ausfällt<sup>2)</sup>. Strittig ist, ob dies Verfahren auch zur Bestimmung kleinster Mengen (1% und weniger) Magnesium im Aluminium verwendet werden kann. Vor einiger Zeit fand ich gemeinsam mit Dornauf<sup>3)</sup>, daß es versagt; wir erhielten bald

<sup>1)</sup> IV.: B. 55, 3434 [1922].

<sup>2)</sup> Fresenius, Quantitative Analyse I, 562, Braunschweig 1910; Czochralski, Z. Ang. 26, I 501 [1913]; E. Wilke-Dörfurt, Wissensch. Veröff. a. d. Siemens-Konzern I, 84 [1921].

<sup>3)</sup> Z. Ang. 35, 229 [1922] (versehentlich unter W. Fresenius referiert) und Dissertation Dornauf, Frankfurt a. M. 1922.

keine, bald amorphe Fällungen und brachen die Versuche bald ab. Jander hat dann, indem er annahm, daß bei uns jede Fällung ausgeblieben sei, diesen Befund bestritten und angegeben, daß Alumotartrat die Fällung nur verzögere, nicht verhindere<sup>4)</sup>. Danach schien es, als gäbe es doch irgendwelche Bedingungen, unter denen stets krystalline und vollständige Fällungen erhalten werden. Wir haben daher, während Jander nur mit Legierungen gearbeitet und im wesentlichen aus der Konstanz auf die Richtigkeit der Ergebnisse geschlossen hat, das Verfahren nochmals unter Verwendung reiner Lösungen nachgeprüft. Es wurden dabei in zahlreichen Reihenversuchen die gleichen Magnesium-Mengen einmal nur mit Tartrat, dann mit Tartrat und Aluminium versetzt und darauf als Phosphat gefällt. Es wurde sorgfältig darauf geachtet, innerhalb der einzelnen Reihen alle Fällungsbedingungen, Konzentration, Temperatur, Fällungsdauer, Reihenfolge des Reagens-Zusatzes usw. peinlich konstant zu halten, mit dem Erfolg, daß in jeder Reihe die aus aluminium-freier Lösung gefällten Mengen in den Grenzen der Wäge-Genauigkeit übereinstimmten; auch die Werte der verschiedenen Reihen wichen trotz stärkster Unterschiede im Fällungsverfahren nicht erheblich voneinander ab<sup>5)</sup>. Dagegen schwankten die aus aluminium-haltiger Lösung erhaltenen Mengen ganz außerordentlich; nur bei einem einzigen Fällungsverfahren, das von dem üblichen ganz verschieden ist, stimmten sie unter sich gut überein, waren aber beträchtlich geringer, als die aus aluminium-freier Lösung erhaltenen Mengen, auch bei tagelangem Stehen. Es steht danach fest, daß gleichzeitige Anwesenheit von Weinsäure und Aluminium die Fällung des Magnesiums nicht nur verzögert, sondern tatsächlich hindern kann; unterhalb einer gewissen Grenze wird überhaupt nichts mehr gefunden, während gleiche Magnesium-Mengen, aus weinsäure-haltiger aber aluminium-freier Lösung gefällt, noch gut wägbare Niederschläge ergeben.

#### Versuchszahlen.

Angewandt wurden Lösungen von reinstem Magnesiumchlorid und Aluminiumchlorid. Um mit diesem sicher nichts anderes einzuschleppen, wurde es mehrfach aus konz. wäßriger Lösung durch Einleiten von Chlorwasserstoff ausgefällt. Der Gehalt der Lösungen wurde durch Eindunsten mit Quecksilberoxyd und Glühen ermittelt.

Reihe 7: Einfluß wachsender Weinsäure-Mengen in aluminium-freier Lösung. Es waren der Reihe nach 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1.0 und 2.0 g Weinsäure vorhanden; gefällt wurde nach Schmitz durch allmähliches Neutralisieren der siedenden Lösung. Wie schon lange bekannt und in der Mikroanalyse verwertet, verzögert Weinsäure (wie Citronensäure) das Entstehen der Fällung und bewirkt die Bildung besonders schöner Krystalle; ein Einfluß auf die Menge ist nicht erkennbar.

Reihe 9: Fällung wie bei 7, dabei durchweg 2 g Weinsäure, 178 mg Aluminium, 0.1 g Phosphat. Reihe 10 wie 9, aber 0.2, 0.5, 1.0 und 2.0 g Phosphat.

<sup>4)</sup> Z. Ang. 36, 587 [1923]. — Dabei gibt schon Czochralski an, daß die Fällungen bei diesem Verfahren stets ungewöhnlich grob ausfallen und daher kleiner erscheinen, als sie in der Tat sind. Da diese ganz auffällige Kornvergrößerung wohl nur auf einer beträchtlichen Verlangsamung des Ausfallens beruhen kann, waren wir natürlich besonders vorsichtig.

<sup>5)</sup> Um alle Versuchsfehler möglichst klein zu halten, wurden die Niederschläge im Platin-Neubauer-Tiegel abgesaugt und im elektrischen Ofen geglüht.

Tabelle I.

Reihe <sup>a)</sup>	Vor- handen	Gefunden			
		ohne Aluminium		mit Aluminium	
		mg	% Mg	mg	% Mg
7	1.91	1.92	100.1		
		1.88	98.5		
		2.01	100.6		
		1.88	98.5		
		1.88	98.5		
		1.96	100.3		
9	1.26	1.09	86.5	1.35	100.7
		1.14	90.5	0.54	42.8
		1.18	93.5	0.13	10.3
10				0.26	20.6 <sup>*</sup>
				0.09	7.1
				0.04	3.2
				0.17	13.5
11	2.53	2.40	95.0	2.05	81.0
		2.34	92.5	2.18	86.0
		2.30	91.0	2.14	84.6
				2.10	83.8
				2.05	81.0
12	0.51	0.48	94.0	0.04	7.8
		0.48	94.0	0.00	0
		0.48	94.0	0.00	0
		0.48	94.0	0.00	0
				0.04	7.8
13	1.26	1) 1.22	97.0	2) 1.18	93.5
				3) 0.74	58.7
		4) 1.27	100.9	5) 0.83	66.0
				6) 0.92	73.0
		7) 1.18	93.5	8) 1.44	114.5
				9) 1.44	114.5

Reihe 11: Zu den Metall-Lösungen wurde ein schwach ammoniakalisches Gemisch von Ammoniumchlorid, Tartrat und Phosphat gegeben, wobei Aluminiumphosphat ausfiel. Dann wurde zum Sieden erhitzt und 25 ccm 10-proz. Ammoniak hinzugefügt, worauf der Niederschlag allmählich verschwand.

Reihe 12: Es wurde erst Ammoniumchlorid, Tartrat und Ammoniak bis zum Verschwinden des Aluminium-Niederschlag zugegeben, dann zum Sieden erhitzt und nun erst das Phosphat zugefügt.

Da von allen diesen Werten nur die der Reihe 11 unter sich übereinstimmen, wurden in dieser Weise noch 18 Bestimmungen, halb ohne, halb mit Aluminium und in beiden Fällen mit drei verschiedenen Mengen von Magnesium, ausgeführt. Um jede Selbsttäuschung auszuschließen, verfahren wir dabei so, daß die gezeichneten und in zufälliger Reihenfolge beschickten Kolben nach dem Verschwinden des ein Unterscheidungsmerkmal bildenden Aluminiumphosphat-Niederschlag von einem anderen Beobachter, der ihren Inhalt nicht kannte, übernommen und weiter verarbeitet wurden.

<sup>a)</sup> Bezifferung der Reihen wie in der Dissertation von Scheiderer, Frankfurt a. M. 1924.

Tabelle II.

Angewandt wurden 2,5, 5 und 10 ccm der gleichen Magnesium-Lösung, entsprechend 2,52, 5,05 und 10,10 mg Phosphat. Gefunden wurden bei

ccm	ohne Aluminium					mit Aluminium				
	Einzelwerte			Mittel		Einzelwerte			Mittel	
	mg	mg	mg	mg	%	mg	mg	mg	mg	%
a) 2,5	1,9	2,4	2,4	2,23	88,5	0,2	0,3	0,0	0,19	7,5
b) 5	4,3	5,9	5,9	4,73	93,6	2,9	3,0	4,0	3,30	65,5
c) 10	10,3	10,3	9,6	10,07	99,7	8,5	7,6	7,8	7,97	72,5
	a:b = 1:2,1 b:c = 1:2,1					a:b = 1:17,5 b:c = 1:2,4				

Wie man sieht, ist in aluminium-freien Lösungen die Fällung so gut wie vollständig, und mit steigendem Gehalt steigen auch die gefundenen Mengen nahezu proportional an, in aluminium-haltigen ist dies durchaus nicht der Fall. Bei c entspricht die Mischung ungefähr 1% Magnesium im Aluminium; statt dessen würde man also 0,7% finden, statt 0,5 nur 0,3% und statt 0,2 gar 0,015%. Bis nicht Fällungsbedingungen aufgefunden und genau festgelegt werden, die in aluminium-haltigen Lösungen zu den gleichen Ergebnissen führen, wie in gleich starken, aluminium-freien, muß man daher wohl sagen, daß dies sonst so vorteilhafte Verfahren zur Bestimmung kleinster Magnesium-Mengen im Aluminium leider versagt.

#### Nachtrag.

Nach Fertigstellung der Arbeit kommt mir eine weitere Mitteilung von Wilke-Dörfurt zur Kenntnis<sup>7)</sup>. Er empfiehlt jetzt, in der Kälte zu fällen und nach 12 Stdn. zu filtrieren, und findet so stets zu hohe, aber durchaus brauchbare Werte, statt 1% z. B. 1,1% Mg. Bedenklich erscheint es, daraus auf das Ergebnis zu „extrapolieren“, das man bei 0,1% Mg erhalten würde; nach unsern Versuchen tritt unterhalb 1% noch eine durchaus nicht berechenbare Steigerung des Fehlers ein. Vor allem aber muß noch irgendein unbekannter Umstand das Ergebnis vollkommen verändern können; W. Biltz erhielt unbefriedigende Ergebnisse<sup>8)</sup>, Wilke-Dörfurt fand stets zu viel, beim Füllen in der Wärme noch viel mehr, wir fast durchweg viel zu wenig, und eins unserer ersten technischen Laboratorien konnte in einer sicher magnesium-haltigen Legierung nach dieser Methode das Magnesium überhaupt nicht nachweisen. Dies war, lange vor dem Erscheinen der ersten Arbeit Wilke-Dörfurts, der Anlaß zu meiner Untersuchung. Solange nicht aufgeklärt ist, weshalb verschiedene Beobachter so abweichende Ergebnisse erhalten, läßt sich nichts sagen, als daß die sonst vorzüglich bewährte Methode versagt, wenn man sie auf Legierungen kleinsten Magnesium-Gehaltes zu übertragen versucht. Die Technik lehnt sie übrigens gerade für diesen Fall wegen des dann besonders hohen Verbrauchs an teurem Tartrat und der Langwierigkeit ab, selbst soweit sie mit den Ergebnissen zufrieden ist. Man zieht es vor, Zink und Aluminium durch überschüssiges Alkali vom Magnesiumoxyd zu trennen. Dem ersten Niederschlag ist zwar etwas Alumi-

<sup>7)</sup> Wissensch. Veröff. a. d. Siemens-Konzern 3, II 9 [1924].

<sup>8)</sup> wie Wilke-Dörfurt angibt.

nium oder Zink beigemischt, aber das Magnesium ist in ihm so angereichert, daß man durch einmaliges Lösen und Fällen mit Schwefelammonium eine vollständige Trennung erreichen kann. Dieses vom Staatlichen Materialprüfungsamt in Berlin benutzte Verfahren wurde von Dornauf und mir als vorzüglich befunden, hat sich im Laboratorium der Metallbank in Frankfurt a. M. dauernd bewährt und wird neuerdings im Gegensatz zu der Tartrat-Phosphat-Methode auch aus dem Laboratorium des Siemens-Konzerns empfohlen<sup>9)</sup>.

### 368. Friedrich L. Hahn und Hans Wolf: Die Trennung von Arsen und Antimon durch Destillation.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 16. September 1924.)

Trotz zahlreicher und sehr sorgfältiger Untersuchungen, die über den vorliegenden Gegenstand ausgeführt wurden, scheint eine recht wichtige Frage noch nicht mit Sicherheit entschieden, nämlich ob es möglich ist, das gesamte Arsen abzudestillieren, ohne daß ein Gas durchgeleitet oder die Operation zum Nachgießen von neuen Mengen starker Salzsäure unterbrochen wird, ohne ferner Substanzen zuzufügen, die eine maßanalytische Bestimmung des Arsens unmittelbar nach der Destillation hindern (Thionylchlorid). Die Durchsicht gerade der neueren Literatur könnte zu der Ansicht führen, daß es nicht möglich sei, unter diesen Bedingungen sicher alles Arsen abzutreiben und sicher alles Antimon zurückzuhalten; aber Beobachtungen im analytischen Praktikum und theoretische Überlegungen führten zu der Vermutung, daß das Mitgehen von Antimon nicht in der Methode an sich und den Eigenschaften der beiden Chloride begründet sei, sondern an einer Unvollkommenheit der verwendeten Apparatur bzw. mangelnder Vorsicht bei der Destillation liegen müsse. Es schienen sich nämlich stets dann besonders große Mengen Antimon im Destillat zu finden, wenn der Destillierkolben mit großer tiefstehender Flamme erhitzt wurde, und es lag die Vermutung nahe, daß dann aufspritzende Teile der Lösung an der oberen überhitzten Kolbenwand rasch eintrockneten, wobei das in ihnen enthaltene Antimonchlorid verdampfte und nun natürlich durch den lebhaften Dampfstrom mitgeführt wurde. Während es in der Tat, solange der Destillationskolben auf einem Drahtnetz (mit oder ohne Asbestbelag) stand, nicht möglich war, aus dem Destillat irgendeine Fraktion herauszufangen, die völlig frei von Arsen und noch frei von Antimon war (meist enthielten einige Kubikzentimeter Destillat das eine wie das andere), konnte eine solche metall-freie Fraktion stets erhalten werden, wenn der Kolben gut anschließend in die Öffnung einer starken Asbestpappe eingepaßt war<sup>1)</sup> und während der ganzen Destillation mit einer kleinen, dicht unter dem Kolben befindlichen Flamme so erhitzt wurde, daß nur der von der Flüssigkeit bedeckte Raum von der Flamme erwärmt werden konnte. Allerdings erfordert die Destillation unter diesen Bedingungen recht große Sorgfalt und lange Zeit. Dagegen kann man das gesamte Arsen

<sup>9)</sup> Fetkenheuer u. Konarsky, Wiss. Veröff. a. d. Siemens-Konzern 3, 1119 [1924].

<sup>1)</sup> Gelegentlich, z. B. bei Treadwell (Lehrbuch), findet man diese Anordnung gezeichnet, offenbar aber ohne daß ihr grundsätzliche Bedeutung beigemessen wird.