

an NaCl, KCl oder K_2SO_4 und 2.5% Mg-Sulfat und 97.5% $NaNO_3$ erreichten die Fehler nicht ganz 1%. Bei höheren Gehalten an Alkalisalzen wurde die erste Fällung in Salzsäure gelöst und nochmals abgeschieden; die Fehler betragen dann höchstens $\pm 0.25\%$.

Beleganalysen⁶⁾.

Magnesium allein:

Gefunden: mg $Mg_2P_2O_7$						205.1	226.1				310.1	
						240.6	205.4	226.3			310.7	
		176.4	186.0	190.0	176.5	240.4	205.9	226.3	233.1	94.3	311.0	
		110.0	176.7	186.6	189.9	176.5	240.8	205.3	225.8	233.1	94.4	310.2
	109.8	176.6	186.4	191.1	176.7	240.7	205.6	226.4	232.9	94.2	311.2	
Mittel	109.9	176.6	186.3	190.3	176.6	240.6	205.4	226.2	233.0	94.3	310.7	
Berechnet	110.0	176.0	186.0	190.5	176.4	240.1	205.1	226.6	232.8	94.1	310.3	
Fehler: mg	-0.1	+0.6	+0.3	-0.2	+0.2	+0.5	+0.3	-0.4	+0.2	+0.2	+0.4
°/oo	-1.0	+3.4	+1.6	-1.1	+1.1	+2.1	+1.5	-1.8	+0.9	+2.1	+1.3

Phosphat allein:

Gefunden: mg $Mg_2P_2O_7$								210.0				
								210.9	178.8	227.5	204.3	
		204.5	205.6	193.0	172.7	175.2	253.6	210.3	210.8	178.9	227.9	204.4
		204.4	205.9	192.8	173.1	174.6	253.0	210.3	210.9	178.7	227.8	204.2
	204.6	205.2	193.1	173.1	175.7	252.2	210.6	210.0	179.2	227.5	204.2	
Mittel	204.5	205.6	193.0	173.0	175.2	252.9	210.4	210.5	178.9	227.7	204.3	
Berechnet	203.6	205.7	192.3	172.4	174.4	252.5	210.1	210.8	178.7	226.7	204.4	
Fehler: mg	+0.9	-0.1	+0.7	+0.6	+0.8	+0.4	+0.3	-0.3	+0.2	+1.0	-0.1
°/oo	+4.5	-0.5	+3.7	+3.5	+4.6	+1.6	+1.4	-1.4	+1.3	+4.4	-0.5

168. Friedrich L. Hahn und Helmut Meyer:

Maßanalytische Bestimmung von Phosphat und von Magnesium.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M., Anorgan. u. analyt. Abteil.]

(Eingegangen am 12. März 1927.)

Die Fällung von Ammonium-magnesium-phosphat und der kürzlich angegebene Farbnachweis für Magnesium mit 1.2.5.8-Tetraoxy-anthrachinon¹⁾ sind in ammoniumsalz-haltiger, ammoniakalischer Lösung von ungefähr gleicher Konzentrations-Empfindlichkeit, nämlich 6—10 γ /ccm²⁾. Man sollte daher erwarten, daß eine über Magnesium-ammonium-phosphat als Bodenkörper stehende, mit dem Farbstoff versetzte Lösung bei geringem Phosphat-Überschuß rötlich, bei ebenso geringem Magnesium-Überschuß blau gefärbt sei. Tatsächlich schlägt eine solche Lösung mit wenigen Tropfen $\frac{1}{10}$ -molarer Magnesium- oder Phosphat-Lösung so scharf um, daß der Gedanke nahe liegt, hierauf eine maßanalytische Bestimmung zu gründen. Zweifelhaft erschien nur, ob es gelingen würde, die

⁶⁾ Einzelheiten enthält die Dissertation von Helmut Meyer, Frankfurt a. M. 1927.

¹⁾ Fr. L. Hahn, H. Wolf und G. Jäger, B. 57, 1394 [1924].

²⁾ 1 γ = 1 Mikro-gramm = 0.001 mg = 10^{-6} g; die früher verwendete Bezeichnung μ g ist zu Gunsten der von Emich angewandten γ aufgegeben.

Stoffe stets genau im molaren Verhältnis 1:1 in den Niederschlag zu bringen, denn bekanntlich werden die großen Schwierigkeiten bei der gewichtsanalytischen Bestimmung von Magnesium bzw. Phosphorsäure wesentlich mit darauf zurückgeführt, daß sich dem Niederschlag Mono-magnesium-di-ammonium-phosphat oder tertiäres Magnesiumphosphat beimengt. Es hat sich aber gezeigt, daß Einhalten gewisser Konzentrations-Bedingungen und, was sehr wesentlich ist, kräftiges Bewegen der Reaktionsflüssigkeit diese Fehlerquelle ausschließt. Versetzt man eine ammoniakalische, ammoniumsalz-haltige Phosphat-Lösung mit dem Farbstoff und fügt nun eine unzureichende Menge Magnesium hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit blau, während ein amorpher Niederschlag ausfällt. Allmählich wird dieser krystallin, und gleichzeitig geht die Farbe der Lösung wieder nach rot zurück. Diese Umwandlung erfolgt langsam, wenn man die Lösung ruhig stehen läßt, rascher beim Umschwenken und sehr schnell, wenn man kräftig rührt. Mechanisches Rühren ist daher auch für die Titration empfehlenswert; unbedingt erforderlich ist es, wenn die Lösung größere Mengen an Alkalisalz enthält.

Der in der Flüssigkeit aufgeschwemmte Niederschlag läßt die Farben der Lösung etwas anders erscheinen, als sie sonst bei der Magnesium-Probe sind; die phosphat-haltige Lösung erscheint rosa, die magnesium-haltige blaßblau. Läßt man den Niederschlag absitzen, so zeigt die überstehende Lösung die Farben rotviolett bzw. kornblumenblau. Ein wenig hängt der Farbton der Lösung auch vom Gehalt an Alkalisalzen ab; in jedem Fall aber ist der Äquivalenzpunkt leicht daran zu erkennen, daß an ihm die stärkste Farbänderung auftritt. Um jeder Selbsttäuschung über die Sicherheit in der Erkennung des Umschlages vorzubeugen, hat für die Versuchs-Bestimmungen stets der eine von uns die Substanz abgemessen, der andere die Titration ausgeführt.

Arbeitsvorschriften.

Maßlösungen: $\frac{1}{10}$ -molare Lösungen von Magnesiumsulfat und Natrium-ammonium-phosphat³⁾.

Indicator: 10 g kryst. Natriumacetat und 0.2 g 1.2.5.8-Tetraoxy-anthrachinon werden im Mörser innig verrieben und 0.3 g des Gemisches in Alkohol gelöst⁴⁾.

Bestimmung von Phosphat: Die zu titrierende Lösung soll in 100 ccm nicht über 2.5 Mmol Phosphat und mindestens 10 Mmol Ammoniumchlorid enthalten (bis 50 Mmol schaden nicht, falls mechanisch gerührt wird) und 150 Mmol freies Ammoniak (10 ccm 25-proz. Lösung). Man fügt 2 ccm Indicator hinzu und unter kräftigem Rühren zunächst etwa 2 ccm Magnesium-Lösung. Die Lösung färbt sich blau, während eine schwache Trübung entsteht, die ziemlich rasch in eine stärkere Abscheidung von Magnesium-ammonium-phosphat übergeht; dabei wird die Lösung wieder rot. Nun läßt man die Magnesium-Lösung weiter zutropfen, so rasch, daß man gerade

³⁾ Als Urmaß-Substanzen zum Einstellen der Lösungen eignen sich metallisches Magnesium, das sehr rein im Handel zu haben ist, oder primäres Kaliumphosphat. Wir haben die verwendeten Lösungen gewichtsanalytisch nach dem voranstehend beschriebenen Verfahren miteinander verglichen.

⁴⁾ In Alkohol allein ist der Farbstoff zu wenig löslich; stärkere Alkalien lösen zwar reichlich, aber die Lösungen sind nicht haltbar. Diese Lösung ist genügend konzentriert und anscheinend unbegrenzt haltbar.

noch einzelne Tropfen unterscheiden kann (langsames Zutropfen schadet natürlich nichts, schnelleres ist bei größeren Gehalten an Alkali- oder Ammoniumsalzen unvorteilhaft). Dabei bleibt die Flüssigkeit dauernd rosa, nur von der Einfallstelle ausgehend bildet sich ein blauer Streifen, durch dessen Größerwerden man auf den herannahenden Umschlag aufmerksam wird. Man titriert dann tropfenweise zu Ende. Dauer einer Bestimmung: 2 bis höchstens 5 Min.

Bestimmung von Magnesium: Man legt, bei gleichen Konzentrationen an Ammoniak und Ammoniumsalz wie oben angegeben, eine sicher ausreichende, gemessene Menge Phosphat vor und läßt die zu bestimmende Magnesium-Lösung so langsam einfließen, daß die Lösung dauernd rosa bleibt. Dann titriert man den Überschuß an Phosphat mit eingestellter Magnesium-Lösung.

Beleganalysen: Die folgenden Tabellen geben den aus der bekannten Einwaage berechneten und den tatsächlich gefundenen Verbrauch an $\frac{1}{10}$ -molarer Maßlösung und den Fehler in Prozenten des Soll-Verbrauches⁵⁾.

Phosphat allein.

Gegeben	18.80	18.80	17.34	16.22	18.64	19.69	21.00 ccm
Gefunden	18.76	18.58	17.26	16.17	18.72	19.77	21.08 „
Fehler	-0.2	-1.1	-0.5	-0.3	+0.4	+0.4	+0.4 %

Phosphat neben Alkalisalz. Die Menge des zugesetzten Alkalisalzes beträgt 2—10 Mol. auf 1 Mol. Phosphat.

Zusatz Menge in Mmol	KCl		NaCl		NaNO ₃		Na ₂ SO ₄	
	15	20	5	10	20	10	15	10
Gegeben ccm ..	22.97	21.82	24.20	15.31	20.14	17.69	15.12	21.63
Gefunden ccm .	22.96	21.82	24.16	15.42	20.00	17.65	15.18	21.49
Fehler in % ...	—	—	-0.2	+0.7	-0.7	-0.2	+0.4	-1.4

Magnesium.

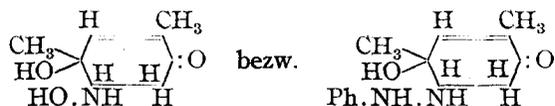
Gegeben	12.26	6.25	9.01	9.76	6.13	10.83 ccm
Gefunden ...	12.26	6.30	9.05	9.82	6.19	10.97 „
Fehler	—	+0.8	+0.5	+0.6	+0.9	-0.4 %

169. Eug. Bamberger:

Additionsprodukte aus 2.4-Dimethyl-chinol und Anilin.

(Eingegangen am 21. Februar 1927.)

Hydroxylamin und ebenso Phenyl-hydrazin vereinigen sich additiv mit Dimethyl-chinol¹⁾ zu Substitutionsprodukten des Tetrahydro-benzols vom Typus:



⁵⁾ Einzelheiten über die Ausführung der Versuche enthält die Dissertation von H. Meyer, Frankfurt a. M. 1927.

¹⁾ B. 40, 2236, 2258 [1907]. — In Wirklichkeit entsteht das Oxim (l. c., S. 2238 bzw. (primär) das Phenyl-hydrazon dieser Carbonylverbindungen (l. c., S. 2258—2260), was der Einfachheit halber und weil es prinzipiell belanglos ist, im Text unberücksichtigt blieb.