

Beim Erhitzen mit methylalkoholischer Kalilauge wurde das 9.9'-Diamino-10.10'-dianthryl erhalten¹⁰⁾. Schmp. 308—309°.

Aus dem Rückstand von den Aceton-Auszügen wurden etwa 2% d. Th. des gelben Körpers erhalten.

Anthron.

10 g Anthrachinon wurden durch Umfällen aus konz. Schwefelsäure feinverteilt im Autoklaven mit 30 g techn. Natriumhydrosulfit, 8 g NaOH und 150 ccm Wasser 8 Stdn. bei 150—160° und 3.5—4 Atm. behandelt. Nach dem Erkalten filtriert, befand sich im Filtrat eine sehr geringe Menge Dianthranol. Den Rückstand bildeten schön ausgebildete Krystalle vom Schmp. 158—162°. Ausb. 8.9 g (82% d. Th.).

Ein gleicher Versuch mit Natriumsulfit ergab nur geringe Umsetzung. Mit steigender Umsetzungstemperatur steigert sich auch die Menge Anthron. Die Wirkung ist jedoch wesentlich geringer als die von Hydrosulfit.

6 Stdn. bei 25—28 Atm. gehalten. Alkalilöslich = Anthranol + Dianthranol.

Vers.-Beding. (A'on) : (Na ₂ S ₂ O ₃) in Mol.	Anthramin-(9) % d. Th.	Gelber Körper %	Anthra- chinon %	alkali- löslich %	Summe %
1 : 2	65	5	20	5	95
1 : 3	40	9	35	10	94
1 : 5	38	5	16	6	65
Anthrahydrochl. ...	30	2+5	50	—	87
Anthranol	38	17	34	5	94
1 : 2 Sulfit	60	6	25	5	96
1 : 3 Sulfit	55	8	24	5	92

184. A. Thiel und Eitelfriedrich van Hengel: Grundlagen und Anwendungen der Absolutcolorimetrie, XVIII. Mittel.¹⁾: Die absolut-colorimetrische Bestimmung des Magnesiums.

[Aus d. Physikal.-chem. Institut d. Universität Marburg.]
(Eingegangen am 21. April 1938.)

Eine brauchbare colorimetrische Methode zur Bestimmung des Magnesiums ist bisher nicht allgemein bekanntgeworden, und so ist der Wunsch nach einem rasch ausführbaren und dabei genügend genauen Bestimmungsverfahren, so dringlich er auch geäußert wurde²⁾, noch unerfüllt.

Wir sind in der Lage, diese analytische Lücke nunmehr zu schließen, und hoffen, damit namentlich der Leichtmetallindustrie einen Dienst zu erweisen.

Echte Farbreaktionen des Magnesiumions sind nicht bekannt, auch theoretisch nicht zu erwarten. Die einzige Farbreaktion, die für eine Magnesiumbestimmung in Frage kommt, ist u. W. die Reaktion nach Hahn³⁾. Sie besteht darin, daß Magnesiumhydroxyd mit einer alkalischen Lösung von Chinalizarin (1.2.5.8-Tetraoxy-anthrachinon) eine indigoblaue Färbung

¹⁾ XVII. Mittel.: B. 71, 756 [1938].

²⁾ s. die Aussprache beim Reichstreffen des V. d. Ch., Angew. Chem. 50, 608 [1937].

³⁾ F. L. Hahn, H. Wolf u. G. Jäger, B. 57, 1394 [1924].

gibt, die von der violetten Farbe des Reagenses in alkalischer Lösung auch für das unbewaffnete Auge auffällig absticht.

Es kann keinem Zweifel unterliegen, daß es sich hier um die Bildung eines Farbblackes handelt, also einer Adsorptionsverbindung, und es war nicht zu erwarten, daß sich für diesen Fall eine einfache Beziehung zwischen Farbstärke (oder Farbstärkedifferenz gegen die magnesiumfreie Lösung des Reagenses) und Magnesiumgehalt ergeben würde. Damit müssen dann auch die bekannten einfachen Folgerungen aus dem Verfahren der „abgestimmten Schichtdicke“ entfallen. Unsere Erfahrungen haben diese Vermutungen bestätigt. Gleichwohl hat sich auf der vorliegenden, etwas unübersichtlicheren Grundlage ein verhältnismäßig einfaches Meßverfahren entwickeln lassen⁴).

Zunächst war jedoch eine Reihe von Schwierigkeiten zu überwinden. Der Farblack ist, wie das Magnesiumhydroxyd selbst, eine in Wasser schwerlösliche Substanz. Die bei geringen Magnesiumgehalten zunächst entstehenden klaren blauen Lösungen neigen darum zur Ausscheidung eines blauen Niederschlages, der sich je nach dem Magnesiumgehalte der Lösung rascher oder langsamer bildet. Zur Stabilisierung der blauen Lösungen ist die Zufügung eines Schutzkolloids notwendig. Als solches hat sich unter zahlreichen erprobten Stoffen nur das Gummi arabicum bewährt, das auch von anderer Seite gelegentlich empfohlen worden ist. Hierbei ist aber anscheinend nicht bemerkt worden, daß die käuflichen Präparate samt und sonders beträchtliche Mengen von Magnesium enthalten, die von Präparat zu Präparat wechseln und eine genaue Bestimmung des Magnesiums verhindern, falls man nicht den natürlichen Gehalt des Gummi an Magnesium ermittelt und jedesmal in Rechnung stellt. Aber auch dann bildet der natürliche Magnesiumgehalt ein ernstes Hindernis, weil das Verfahren dann in doppeltem Sinne ein Differenzverfahren wird (siehe weiter unten), was sich ungünstig auf die Genauigkeit auswirkt.

Man muß sich daher in irgendeiner Weise völlig magnesiumfreies Gummi arabicum beschaffen. Will man eines der gewöhnlichen Handelspräparate verwenden, so bestimmt man zunächst den Magnesiumgehalt durch Versaschen einer Probe und Analyse der Asche in üblicher Weise. Dann entfernt man das Magnesium folgendermaßen:

Man löst etwa 10 g Gummi in 80 ccm Wasser, fällt das Mg^{++} in üblicher Weise als Phosphat, indem man nur einen kleinen Überschuß der Reagenzien zugibt, filtriert durch ein dichtes Glasritzenfilter, scheidet im Filtrat das überschüssige PO_4''' mit Bariumchlorid ab, filtriert wiederum und befreit das Filtrat vom überschüssigen Ba^{++} durch Zusatz von Natriumsulfat (die Reagenzien immer wieder nur in geringem Überschuß verwendend). Das Filtrat vom Bariumsulfat wird endlich auf 200 ccm aufgefüllt, so daß man eine Gummilösung von 5% in völlig magnesiumfreiem Zustande erhält. Versuche zur Herstellung magnesiumfreien Gummis in technischem Maßstabe sind im Gange.⁵)

Weiterhin erwies sich auch das bisher im Handel erhältliche Chinalizarin als ungenügend rein; es gibt keine klare Lösung in Alkohol. Man kann das

⁴) Die Modifikation des Verfahrens, die Hahn (Mikrochemie, Pregl-Festschrift, 1929, 127) „Stufencolorimetrie“ nennt, kann man kaum als einfache Methode bezeichnen.

⁵) Über den Bezug von magnesiumfreiem Gummi gibt die Firma Ernst Leitz, Wetzlar, Auskunft.

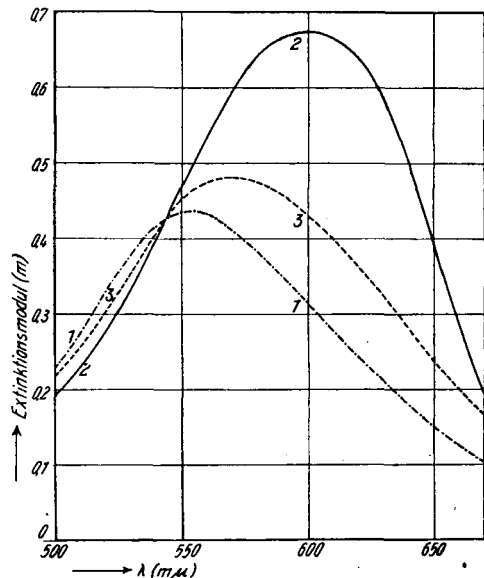
Reagens reinigen, indem man es im Soxhlet mit 96-proz. Alkohol extrahiert und die entstehende Lösung eindampft. Das gereinigte Produkt wird jetzt auch als „Chinalizarin zur Mg-Bestimmung, klar löslich“ von E. Merck hergestellt.

Die Absolutcolorimetrie des Magnesiums ist nur mit dem gereinigten Reagens ausführbar.

Chinalizarin zeigt in sauren Lösungen eine gelbrote Farbe, die beim Alkalisieren in Blauviolett umschlägt. Enthält die Lösung Magnesiumsalz, so bildet sich statt der blauvioletten eine fein indigoblaue Färbung aus, falls der Magnesiumgehalt genügend groß ist, um den Farbstoff völlig als Farblack zu binden. Hierzu ist eine Magnesiummenge erforderlich, die für 1 mg Farbstoff etwa 1.5 mg Mg beträgt (äquimolare Mengen würden ein Gewichtsverhältnis von etwa $\frac{1}{11}$ mg Mg auf 1 mg Farbstoff verlangen). Hieraus geht hervor, daß das Magnesiumhydroxyd nur sehr kleine Farbstoffmengen zur Bildung eines „gesättigten“ Farblack benötigt. Bei ungenügenden Mengen von Magnesium bleibt ein Teil des Farbstoffs ungebunden, und es entstehen Mischfarben zwischen Blauviolett und Indigoblau, deren Analyse eben zur Bestimmung des Magnesiumgehaltes dient.

Die maßgebenden Extinktionskurven zeigt die Abbildung 1. Kurve 1 ist die Extinktionskurve einer magnesiumfreien Lösung des Farbstoffs in Natronlauge (Zusammensetzung der Lösung so, wie sie weiter unten in der Arbeitsvorschrift angegeben ist, Farbstoffgehalt 1 mg in 100 ccm fertiger Lösung). Kurve 2 zeigt die Extinktionsverhältnisse bei Magnesiumüberschuß (etwa $2\frac{1}{2}$ mg Mg auf wiederum 1 mg Farbstoff), Kurve 3 endlich gehört zu einer Lösung, die eine zu völliger Umwandlung des Farbstoffs in Farblack unzureichende Menge Mg (0.2 mg, alle anderen Stoffe wie bei Kurve 1) enthält.

Die drei Kurven — wir nennen sie „Isoplethen“ (Darstellungen des spektralen Extinktionsverlaufes bei gleichem Mg-Gehalt) — gehen, wie man sieht, durch einen Punkt, der die Koordinaten $m = 0.43$ und $\lambda = 544$ $\mu\mu$ hat, d. h. sie besitzen einen isobestischen Punkt, ähnlich den Isobathmen vieler Indicatoren. Von letzteren unterscheiden sie sich aber grundsätzlich dadurch, daß sich die Extinktion irgend-einer Zwischenkurve (Isoplethe), z. B. unserer Kurve 3, für eine bestimmte Wellenlänge, z. B. $\lambda = 600$ $\mu\mu$, nicht aus dem Abstände der „Grenzkurven“ 1

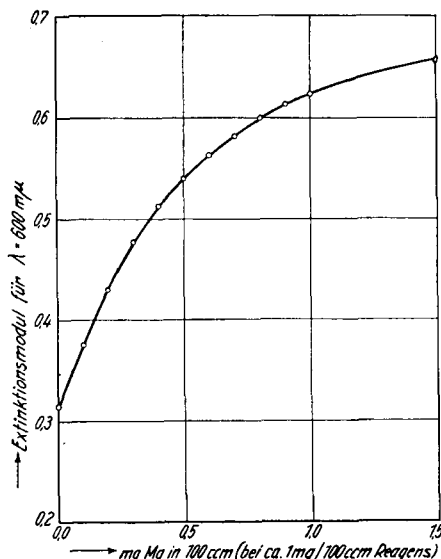


Abbild. 1.

und 2 voneinander und dem Magnesiumgehalte berechnen läßt, wie etwa die einer Isobathme im Umschlagsgebiete eines Indicators aus der Grenzwertdifferenz und der Stufendifferenz. Es gelten vielmehr für die vor-

liegenden Isoplethen verwickeltere Beziehungen, die sich durch eine Kurve (Abbild. 2) darstellen lassen.

Wie man sieht, steigt der Extinktionsmodul (Extinktion für 1 cm Schichtdicke) bei zunehmendem Mg-Gehalte zunächst rasch, dann immer langsamer an, um schließlich einen zur Mg-Achse asymptotischen Verlauf zu nehmen. Es läßt sich daher nicht mit Sicherheit angeben, bei welchem Extinktionswerte gerade „Sättigung des Farbstoffs mit Mg“, also reine Farblackbildung, eingetreten ist. Hieraus ergibt sich dann, daß die Bestimmung des Ma-



Abbild. 2.

gnesiums aus der Extinktionsdifferenz um so ungenauer werden muß, je mehr Mg bereits von vornherein in der Lösung ist (siehe die oben gemachten Bemerkungen über die ungünstige Wirkung eines Mg-Gehaltes im Gummi arabicum).

Es bleibt bei dieser Sachlage weiter nichts übrig, als nach empirischen Grundlagen aus der gemessenen Extinktionsdifferenz magnesiumhaltiger Lösungen gegen diejenige magnesiumfreie (unter sonst gleichen Verhältnissen) an der Hand einer Kurve (oder einer Tabelle) den zugehörigen Magnesiumgehalt abzulesen.

Hierbei ist Voraussetzung, daß man durch Innehaltung eines ganz bestimmten Farbstoffgehaltes den Extinktionsmodul der magnesiumfreien Lösung immer auf einen ein für allemal fixierten Wert bringt und die gegen

diesen gemessenen Extinktionsdifferenzen auf Magnesiumgehalte umrechnet. Hieraus erhellt die Wichtigkeit des Besitzes eines genau normierten Farbstoffes.

Die Kurve der Abbild. 2 zeigt, daß für gegebenen Farbstoffgehalt keine Proportionalität zwischen Extinktionsdifferenz und Magnesiumgehalt besteht, in dieser Hinsicht also das Beersche Gesetz nicht erfüllt ist. Dagegen fanden wir, daß bei festgehaltenem Mischungsverhältnis von Farbstoff- und Magnesiumgehalt hinsichtlich der Verdünnung eines solchen Gemisches das Beersche Gesetz Geltung hat.

Es ist nicht praktisch, für einen größeren Bereich von Magnesiumgehalten immer die gleiche Farbstoffmenge zugrunde zu legen. Denn man bekommt dann u. U. schon für geringe Mg-Mengen eine vom Farbstoff selbst herrührende hohe Extinktion, die sich im Messungsergebnis ungünstig auswirkt. Es empfiehlt sich, das für die Messung geeignete Mengengebiet (für Mg) in zwei Abschnitte zu teilen, indem man für kleinere Magnesiumgehalte einen kleineren, für größere einen größeren Farbstoffzusatz vorschreibt.

Wir geben zunächst die Arbeitsvorschrift für die Ausführung der absolutcolorimetrischen Magnesiumbestimmung.

a) Reagenzien: Alkoholische Lösung von Chinalizarin (klar löslich), 10 mg in 100 ccm 96-proz. Alkohol; 5-proz. Lösung von Gummi arabicum, magnesiumfrei; 2-n. Natronlauge.

b) Verfahren: Die zu untersuchende Lösung, die von störenden Fremdstoffen (siehe weiter unten) befreit sein muß und weder stark sauer (Neutralisieren!) noch stark ammonsalzhaltig (Verglühen der Ammonsalze!) sein darf, auch höchstens 0.8 mg Magnesium in der abgemessenen Probe enthalten darf, wird in einem 100-ccm-Kölbchen mit 10 ccm Gummilösung, darauf mit 10 ccm Farbstofflösung und zum Schluß mit 10 ccm Natronlauge versetzt und zur Marke aufgefüllt. Die Färbung bildet sich sofort aus und ist mindestens $\frac{1}{2}$ Stde. unverändert haltbar. Allmählich verblaßt die Lösung etwas infolge einer Zerstörung des freien Farbstoffes in der alkalischen Lösung (der Farblack ist dagegen viele Stunden unverändert haltbar).

Die Lösung wird in einer Schichthöhe von immer 25 mm unter Verwendung des Filters SF 9 (600 $m\mu$) absolutcolorimetriert. Findet man auf der Graulösungsseite weniger als 23 mm, so ist der Mg-Gehalt für den angewandten Farbstoffgehalt zu klein, und man wiederholt das Verfahren mit nur 4 ccm Farbstofflösung in 100 ccm Gesamtvolumen. Hierbei wird dann in einer Schichthöhe von 50 mm gemessen. Falls man im ersten Falle mehr als 31.5 mm Graulösung findet, ist die Versuchslösung zu konzentriert und muß zur Probenahme verdünnt oder in geringerer Menge abgemessen werden.

Die bei 10 ccm Farbstofflösung den gemessenen Graulösungsschichthöhen entsprechenden Magnesiumgehalte sind in Tafel 1 in einer zur Verwertung bequemen Form zusammengestellt. Die analogen Werte für kleinere Magnesiummengen (4 ccm Farbstofflösung) enthält die Tafel 2.

Tafel 1.

Auswertungstabelle für Magnesiummengen von etwa 200—850 γ Magnesium in 100 ccm fertig gemischter Versuchslösung. Farbstoffgehalt: 10 ccm in 100 ccm Lösung. Magnesiummengen in $\gamma/100$ ccm für 25 mm Versuchslösung und Graulösungsschichthöhen von 22.0—31.5 mm.

Graulösung mm	Zehntelmillimeter									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	Magnesium ($\gamma/100$ ccm)									
22	165	170	175	180	185	190	195	200	205	211
23	217	222	227	233	239	244	249	255	261	266
24	272	277	283	288	294	300	307	313	320	327
25	333	340	347	353	360	367	374	380	387	394
26	400	407	413	420	427	433	440	447	453	460
27	467	474	480	487	494	500	507	513	520	527
28	533	540	547	553	560	567	574	580	587	594
29	600	608	617	625	633	642	650	658	667	675
30	683	692	700	712	724	737	750	763	775	788
31	800	814	828	842	856	870	—	—	—	—

Tafel 2.

Einrichtung wie Tafel 1. 4 ccm Farbstofflösung in 100 ccm; 50 mm Schichthöhe der Versuchslösung. Für Magnesiummengen von etwa 80—300 $\gamma/100$ ccm.

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
18	71	74	76	78	80	82	84	86	88	90
19	91	92	94	96	98	100	102	104	106	108
20	110	112	114	116	118	120	123	125	128	130
21	133	136	139	141	144	147	150	153	155	158
22	161	164	167	170	173	176	179	182	186	189
23	192	196	199	203	206	210	214	217	221	224
24	228	232	235	239	242	246	250	254	258	262
25	266	272	278	284	290	296	302	—	—	—

Die Genauigkeit der Messung beträgt etwa $\pm 2\%$ vom Mg (teils etwas mehr, teils etwas weniger), wenn man mit einem Einstellfehler von ± 0.1 mm Graulösung rechnet, wie man ihn bei mehrfacher Einstellung und Mittelbildung annehmen darf.

Störende Einflüsse: Von fremden Kationen dürfen nur die der Alkalimetalle zugegen sein⁶⁾. Man muß also das Magnesium nach dem üblichen Analysengang von sonstigen Fremdstoffen befreien.

Wir konnten feststellen, daß in einer Lösung, die ursprünglich neben Mg noch Al, Zn, Pb, Fe, Ti und Ca enthielt, nach der Beseitigung dieser Stoffe nach dem Gange der qualitativen Analyse im Filtrate das Mg mit genau dem Werte gefunden wurde, der sich nach der Menge der verwendeten Mg-Salzlösung berechnete.

Ist Mg neben viel Aluminium zugegen, so erfordert das Adsorptionsvermögen des Al(OH)_3 für Mg(OH)_2 besondere Maßnahmen. Man kann das zunächst in üblicher Weise gefällte Al(OH)_3 nochmals in Natronlauge lösen und so das adsorbierte Mg(OH)_2 in Freiheit setzen, um es dann in Säure zu lösen und nach dem normalen Gange zu bestimmen. Leichtmetall, in dem Mg neben viel Al enthalten ist, löst man zweckmäßig von vornherein in Natronlauge, wobei das Mg neben den anderen Metallen (außer Al) zurückbleibt. Die Trennung des Mg von den anderen Metallen erfolgt dann vor dem Absolutcolorimetrieren in üblicher Weise.

So wurden in einem Aluminiumguß, der neben 4.30% Cu, 0.60% Mn, 0.42% Fe und 0.45% Si noch 0.77% Mg enthielt, durch Lösen in Natronlauge, Lösen des Rückstandes in verd. Salzsäure und Abtrennung der Fremdstoffe vor der Mg-Bestimmung 30.7 mm Graulösung oder nach Tafel 1 ein Magnesiumgehalt von 763 γ /100 ccm gefunden. In den 100 ccm war das Mg von $\frac{1}{10}$ der Substanz (= 0.1 g) enthalten. In 1 g Substanz waren also 7.6 mg oder 0.76% Mg.

Wie aus dem Vorstehenden ersichtlich ist, kommt es sehr genau auf den Gehalt der Farbstofflösung an, die man als Farbreagens benutzt. Man muß sich daher von der Richtigkeit ihrer Konzentration überzeugen. 10 ccm der alkoholischen Lösung, mit 10 ccm 2-n. Natronlauge versetzt und zu 100 ccm aufgefüllt, müssen, frisch bereitet, im Absolutcolorimeter bei Verwendung des Filters SF 7 (551 $m\mu$) — in einer Schichthöhe von 30.0 mm — auf der Graulösungsseite eine Schichthöhe von 28.3 mm ergeben. Findet man Abweichungen von diesem Werte, so muß man die Farbstofflösung entsprechend berichtigen (Graulösungsschichthöhen und Konzentrationen sind streng proportional) oder zur Analyse entsprechend veränderte Mengen der Farbstofflösung abpipettieren. Das erstere Verfahren ist zweckmäßiger.

Mit dem vorstehend angegebenen Verfahren ist erstmalig ein Beispiel für die Absolutcolorimetrie nutzbar gemacht worden, bei dem die Nichtigkeit des Beerschen Gesetzes, die mit Rücksicht auf die Besonderheiten der Bestimmungsform (kolloid gehaltener Farblack) vorauszusehen war, zur Auswertung der Ergebnisse mit Hilfe von Kurven nötig, weil das sonst mit so viel Nutzen anwendbare Verfahren der „abgestimmten Schichthöhe“ hier versagt. Es darf an dieser Stelle bemerkt werden, daß die in anderen Fällen, nämlich bei farbigen Systemen, die aus echten Lösungen bestehen, von anderer Seite behauptete Nichtigkeit des Beerschen Gesetzes sich fast durchweg als Irrtum herausgestellt hat, wie an anderer Stelle nachgewiesen werden wird.

⁶⁾ vergl. J. Červinka, C. 1935 II, 2250; Arn. Okáč, C. 1936 I, 1271; B. Broda, C. 1936 I, 3374.