

A. Wassermann (l. c.) in seinen Untersuchungen über die Konfiguration der Polymethylenedicarbonsäuren. Schon heute weiß man, daß eine Vergrößerung der Winkelspannung im allgemeinen auch eine Zunahme des Moments zur Folge hat. Von stereochemischen Gesichtspunkten aus haben ferner auch die Messungen von Ebert, v. Hartel und Eisenschitz<sup>29)</sup>, Williams<sup>30)</sup> sowie von Estermann<sup>31)</sup> über die Symmetrieverhältnisse bei den Pentaerythriderivaten eine ganz besondere Bedeutung erlangt. Bekanntlich hat Weissenberg<sup>32)</sup> auf Grund röntgenographischer Untersuchungen für den Pentaerythrit und seine Derivate eine pyramidale Struktur angenommen, im Gegensatz zu den Forderungen der klassischen Stereochemie, die bekanntlich für  $C_{6s}$ -Verbindungen tetraedrische Struktur verlangt. Ebert, v. Hartel und Eisenschitz konnten nun zeigen, daß dem Pentaerythrit und seinen Derivaten ein endliches Moment zukommt (Estermann konnte mit Hilfe der Molekularstrahlenmethode dies Ergebnis bestätigen). Dies Resultat schien die Behauptung von Weissenberg zu bekräftigen. Indessen ist auch vom Standpunkte des Tetraedermodells ein endliches Moment denkbar, wenn man, wie unter anderem W. Hückel<sup>33)</sup> auseinander setzte, in Betracht zieht, daß die Substituenten an der Sauerstoffbindung frei drehbar sind. Bemerkenswert erscheint in diesem Zusammenhange die Tatsache, daß nur sauerstoffhaltige  $C_{6s}$ -Derivate, wie z. B. das Pentaerythrittetraacetat  $C(CH_2OOCCH_3)_4$  ein Moment haben, während sauerstofffreie Derivate, wie das Tetrachlor-methylmethan, symmetrisch gebaut sind und das Moment Null haben.

<sup>29)</sup> L. Ebert, v. Hartel u. Eisenschitz, Ztschr. physikal. Chem. [B] 1, 94 [1928].

<sup>30)</sup> J. W. Williams, Physikal. Ztschr. 29, 683 [1928].

<sup>31)</sup> J. Estermann, Leipziger Vorträge 1929.

<sup>32)</sup> K. Weissenberg, Physikal. Ztschr. 28, 829 [1927].

<sup>33)</sup> W. Hückel, Ztschr. physikal. Chem. [B] 2, 451 [1929].

Es konnte mit diesem Aufsatz nicht beabsichtigt sein, einen erschöpfenden Überblick über das gesamte Gebiet zu geben. Für das nähere Studium sei auf die verschiedenen noch in allerletzter Zeit erschienenen Monographien verwiesen (Literaturzusammenstellung am Schluß). Aus Raumangst mußte leider auch die Behandlung der apparativen Seite unterbleiben, ebenso wie die Behandlung verschiedener weiterer mit den Momentmessungen in Zusammenhang stehender Fragen. Ich denke hier vor allem an das Thema Assoziation und Dipolmoment<sup>34)</sup>, ferner Diskussion der Momente der Diphenylderivate<sup>35)</sup> und der Momente der anorganischen Verbindungen. Zweck dieser Abhandlung war vielmehr, einen größeren Leserkreis auf die Bedeutung der Dipolmessungen im allgemeinen und ihrer Anwendungen in der organischen Chemie im besonderen hinzuweisen.

[A. 68.]

#### Literatur:

1. P. Debye, Polare Moleküle, Leipzig 1929.
2. Dipolmoment und chemische Struktur, Leipziger Vorträge 1929. Herausgegeben von Prof. P. Debye.
3. Kr. Højendahl, Studies of Dipolmoment, Copenhagen 1928.
4. H. Sack, Dipolmoment und Molekularstruktur. Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, Bd. 8.
5. I. Estermann, Elektrische Dipolmomente von Molekülen. Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, Bd. 8.
6. J. W. Williams, Molekulare Dipolmomente und ihre Bedeutung für die chemische Forschung. Fortschritte der Chemie, Physik und der physikalischen Chemie. Herausgegeben von Prof. Dr. A. Eucken, Bd. 20, Heft 5.

<sup>34)</sup> Vgl. J. Rolinski, Physikal. Ztschr. 29, 658 [1928].

<sup>35)</sup> Vgl. J. W. Williams u. A. Weissenberg, Ztschr. physikal. Chem. [B] 3, 367 [1929]; ferner E. Bretscher, Helv. phys. Acta 1, 355 [1928]; 2 [1929]; sowie Hassel u. Naeshagen, Ztschr. physikal. Chem. [B] 6, 152 [1929].

## Die Fortschritte der organischen Chemie 1924—1928. III.

Von Dr. ERICH LEHMANN,

Chemisches Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule Berlin.

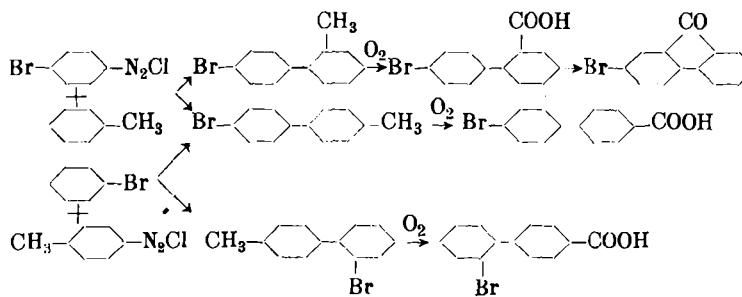
(Eingeg. 28. Februar 1930.)

(Fortsetzung aus Heft 29, S. 655.)

Inhaltsübersicht: 2. Aromatische Verbindungen: b) Polyphenylverbindungen: Diphenyl, Terphenyl, Polyphenylalkylene.

### b) Polyphenylverbindungen. Diphenyl.

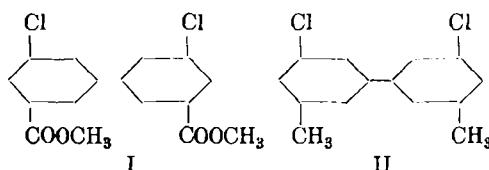
Zweifach p-substituierte Diphenylderivate besitzen kein elektrisches Moment, wenn die Teilmomente der einzelnen Ringe antiparallel gelagert sind; bei Vorhandensein eines elektrischen Moments müssen verschiedene Konfigurationsmöglichkeiten in Betracht gezogen werden. Nach E. Bretscher<sup>27)</sup> haben p,p'-Difluor-, -Dichlor-, -Dibromdiphenyl kein Dipolmoment, wohl aber p,p'-Dimethoxy- und Diaminodiphenyl. — M. Gomberg und Mitarbeiter<sup>28)</sup> gewinnen Methyl-diphenyle nach folgenden Reaktionen:



<sup>27)</sup> Helv. phys. Acta 1, 355.

<sup>28)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 48, 1372.

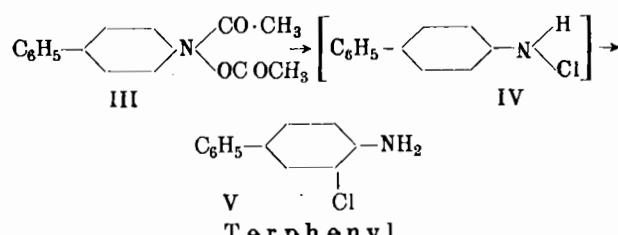
5,5'-Dichlordiphenyl-3,3'-dicarbonsäure I und 5,5'-Dichlor-3,3'-ditolyl II werden von F. B. McAlister und J. Kennen<sup>29)</sup> aus 3-Cl-5-J-toluol bzw. 3-Cl-5-J-benzoesäuremethylester dargestellt. —



4-Hydroxylamino-diphenyl gibt nach F. Bell und J. Kenyon<sup>30)</sup> mit HCl beim Erwärmen 4-Azoxodiphenyl. Die Diacetylverbindung III geht mit HCl in IV und V über. Das Halogen wandert also in die 3-Stellung. Wenn die Stellungen 4 und 4' gemäß der Kauflerschen Diphenylformel benachbart wären, sollte es in die 4'-Stellung überspringen. —

<sup>29)</sup> Journ. Soc. chem. Ind. 46, 218.

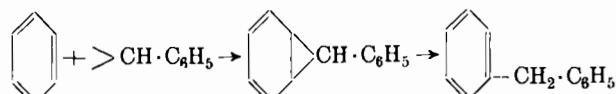
<sup>30)</sup> Journ. chem. Soc. London 1926, 1239, 2711, 3044, 3050; 1927, 1127, 1695, 2234; 1928, 2770. W. H. Mills, Journ. Soc. chem. Ind. 45, 884; H. H. Hodgson, Journ. chem. Soc. London 1926, 1754. Vgl. Teil A. R. J. W. Le Fèvre u. E. E. Turner, ebenda 1926, 476, 1759, 2476, 2041; 1927, 2330; 1928, 245, 963; Journ. Soc. chem. Ind. 45, 831, 864, 883.



Terphenyl (1,4-Diphenylbenzol),  $C_{18}H_{14}$ , entsteht nach J. v. Braun<sup>241)</sup> bei der Einwirkung von zwölf Atomen Brom auf 1,4-Dicyclohexylbenzol, das seinerseits leicht aus Cyclohexylbromid und Benzol mit  $AlCl_3$  erhältlich ist.—

#### Polyphenalkylene.

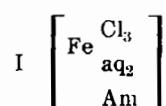
Mit Hilfe des Benzolsulfonsäurebenzylesters läßt sich nach J. Földi<sup>242)</sup> der Benzylrest in Kohlenwasserstoffe, Phenole, Phenoläther, Carbonsäureester und Aldehyde einführen. Die Reaktion wird mit der intermediären Dissoziation des Benzylesters in Sulfonsäure und Benzalradikal erklärt, und die weitere Umsetzung folgendermaßen formuliert:



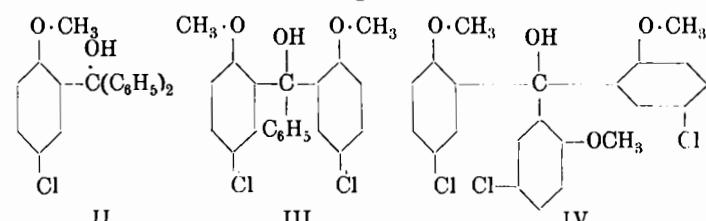
Asymmetrische Dinitro- und Diaminotane addieren Wasser nur träge an die Acetylenbindung; die Diacetylverbindungen der Diamine nehmen dagegen nach H. A. Harrison<sup>243)</sup> sehr willig Wasser auf. 3,4'-Dinitrostilbendichlorid liefert bei der HCl-Entziehung  $\alpha$ -Cl-4,3'-dinitrostilben<sup>244)</sup>. — P. Ruggli und Mitarbeiter<sup>245)</sup> untersuchen die o,o'-Disulfonsäuren der Stilben-, Tolan- und Desoxybenzoinsäure. — J. Lifschitz und Mitarbeiter<sup>246)</sup> fassen die salzartigen Triphenylmethanderivate als Einlagerungsverbindungen  $[(C_6H_5)_3C \dots R]X'$  auf. Diese Anschauung schließt auch die ungefärbten Derivate dieser Klasse ein. Farbigkeit ist durch die Natur des Liganden R oder durch chinoide Konstitution des Kations bedingt. — Ein Farbstoff entsteht nach W. Dilthey und R. Wizinger<sup>247)</sup> aus einem Chromogen durch Einführung einer ionogenen Gruppe<sup>248)</sup>. Chromogen ist das Ion, das durch die ionogene Gruppe direkt erzeugt wird oder indirekt erzeugbar wird, z. B. ist  $[C_6H_5O^-]$  Chromogen von Pikrinsäure,  $[(C_6H_5)_2N^+]$  von Aurantia und Bindschedlers Grün. — Die Einwirkung von kurzwelligem Licht auf Triphenylmethan stellt

J. Lifschitz<sup>249)</sup> durch die Gleichung:  $Ar_3CX \xrightarrow{\text{Licht}} (Ar_3C)^+ + X^-$  dar, wobei X eine ionisierbare Atomgruppe ist. Dieser durch Verlagerung eines Valenzelektrons vom C-Atom zur X-Gruppe verursachte Vorgang wird als „primärer photochemischer Effekt“ angesprochen. — Zur chinoiden Konstitution der Triphenylmethane vgl. F. Kehrmann und Mitarbeiter<sup>250)</sup>. — W. Madelung<sup>251)</sup> erweitert die v. Baeyer sche<sup>252)</sup> Carboniumauffassung der Triphenylmethanfarbstoffe zu einer all-

gemeinen Komplexauffassung der organischen Salze im Sinne Werners. Unter Komplex ist ein elektrisch geladenes oder neutrales Atomaggregat mit folgenden Eigenschaften zu verstehen: 1. Um ein Zentralatom mit anormaler Bindefähigkeit ist eine bestimmte Zahl (Koordinationszahl) von Liganden (Atomen, Resten, Molekülen) angeordnet. 2. Liganden gleicher Atomart und gleicher Atomverkettung sind nach Bindungsweise und Funktion gleich, und an die Stelle eines Liganden kann nur eine andere entsprechende Bindungsweise in Funktion treten, wenn nicht der Komplextypus eine Änderung erfahren soll (näheres im Original). Für die Darstellung der Bindungsverhältnisse werden Elektronenformeln angegeben. Die blauen Anlagerungsverbindungen substituierter Triphenylamine mit Substanzen der höchsten Valenzstufe werden als Komplexverbindungen



der Form I aufgefaßt. Das Vorliegen chinoider Verbindungen wird mit dem Hinweis abgelehnt, daß die blaue Lösung von  $N(C_6H_5)_3$  in rauchender  $H_2SO_4$  nach dem Gießen auf Eis keine Jodstärkereaktion gibt. Auch die von H. Wieland<sup>253)</sup> und von Weitz und Schwechten<sup>254)</sup> erhaltenen Verbindungen werden zu diesem Typus gezählt. — Aus den Absorptionsspektren des Sulfonfluoresceins und seiner Derivate schließen R. G. Gibbs und Mitarbeiter<sup>255)</sup>, daß diese Verbindungen die Struktur innerer Salze besitzen. An Phthaleinen und Sulfophthaleinen des Phenols und Kreols wird gefunden, daß die Absorption der Triphenylmethanderivate in erster Linie durch die drei Phenylkerne, nicht durch das zentrale Kohlenstoffatom hervorgebracht wird. — K. Brand und Mitarbeiter<sup>256)</sup> stellen die Triphenylmethanderivate II, III und IV dar und untersuchen die hydrolytische Beständigkeit ihrer Sulfate und Perchlorate nach der Methode von Baeyer und Villiger<sup>257)</sup>. Die Beständigkeit wird durch zunehmenden Cl-Gehalt herabgedrückt.



Die beiden Komplexsalzreihen: A.  $[(RR'C \cdot OCH_3)Cl, HgCl_2]$  und B.  $[(RR'C \cdot OH)Cl, HgCl_2]$  mit  $R = C_6H_5$ ,  $R' = C_6H_5$ ,  $C_6H_5 \cdot CH : CH$ ,  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH$  entsprechen nach F. Straus einander vollkommen, und Reihe B läßt sich durch Methylierung in Reihe A überführen. — H. Lund<sup>258)</sup> findet an methoxysubstituierten Triphenylcarbinolen, daß mit steigender Zahl der Methoxygruppen die Tendenz zur Radikalbildung wächst. Zwei Methoxygruppen in jedem Kern des Hexaphenyläthans bewirken Dissoziation zu 25%; bei drei solchen Gruppen ist die Dissoziation vollständig. Die Carbinole sind nicht basisch. — Für die Messung der Basizität von Carbinolen beschreiben K. Ziegler und E. Boyle<sup>259)</sup> ein

<sup>241)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 1180.

<sup>242)</sup> Ebenda 61, 1609.

<sup>243)</sup> Journ. chem. Soc. London 1926, 1232.

<sup>244)</sup> Ebenda 1926, 577.

<sup>245)</sup> Helv. chim. Acta 9, 929.

<sup>246)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 1463.

<sup>247)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 109, 273; 112, 299. Ztschr. angew. Chem. 37, 313.

<sup>248)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 118, 321.

<sup>249)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 2434.

<sup>250)</sup> Helv. chim. Acta 10, 33.

<sup>251)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 2469. Journ. prakt. Chem. [2] 111, 100; 114, 1; 115, 24. LIEBIGS Ann. 454, 7.

<sup>252)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 38, 569.

<sup>253)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 43, 699 [1910].

<sup>254)</sup> Ebenda 59, 2307.

<sup>255)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 50, 819, 831, 1755, 2798.

<sup>256)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 120, 97, 118, 123, 199.

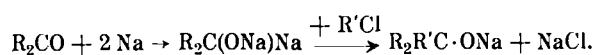
<sup>257)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 35, 3020.

<sup>258)</sup> LIEBIGS Ann. 458, 256.

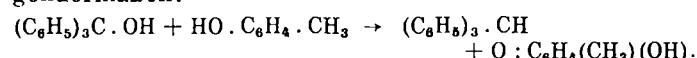
<sup>259)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 49, 1346.

<sup>260)</sup> LIEBIGS Ann. 458, 229.

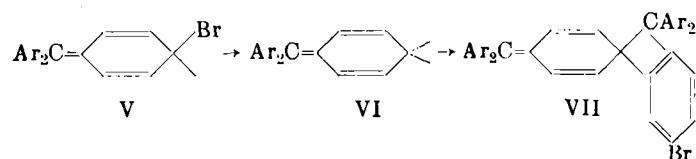
neues Verfahren. Seine Anwendung ergibt ansteigende Basizität in folgender Reihe: Triphenyl-, p-Phenyltriphenyl-, Di-p-phenyltriphenyl-, p-Tolyldiphenyl-, Tri-p-biphenyl-, p-Methoxytriphenyl-, Di-p-methoxytriphenyl-, Tri-p-tolyl-, Tri-p-methoxytriphenylcarbinol. — E. H. Rodd und F. W. Linch<sup>261)</sup> kondensieren aromatische Ketone und Halogenarene mit Natrium zu Triarylcarkinolen und Triarylmethanfarbstoffen, wobei folgender Reaktionsverlauf angenommen wird:



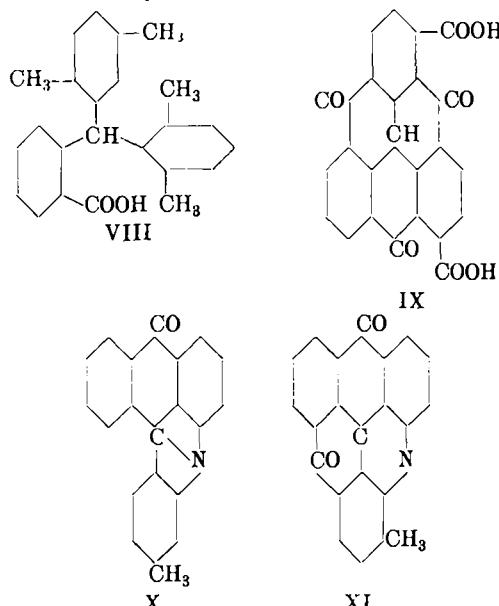
J. van Alphen<sup>262)</sup> findet im Gegensatz zu Schorign, daß p-Kresol und  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}\cdot\text{Cl}$  in Pyridin Triphenylmethyl-p-tolyläther gibt. Nach P. Schorign<sup>263)</sup> reagiert Triphenylcarbinol mit p-Kresol folgendermaßen:



Die Tatsache, daß mono-p-halogenierten Triaryl-methylradikalen nur  $\frac{1}{2}$  mol Halogen entziehbar ist, erklären M. Gomberg und Mitarbeiter<sup>264)</sup> mit der Annahme, daß das frisch halogenierte, stark ungesättigte Radikal VI mit noch nicht enthalogeniertem Ausgangsmaterial zu VII reagiert. Gomberg gelingt auch die erste Darstellung eines freien Radikals,



das eine freie Oxygruppe enthält, nämlich des 3-Oxy-2-naphthyldiphenylmethils. — Das aus p-Xylol und Phthalylchlorid entstehende p-Xylophthalin VIII läßt sich nach R. Weiß und Mitarbeiter<sup>265)</sup> in das tiefblaue Triphenylmethan IX mit verbundenen Benzolkernen über-



führen. Ferner werden Triphenylmethane X und XI dargestellt, in denen die Phenylgruppen in o-Stellung zum zentralen C-Atom durch zwei CO-Gruppen und ein N-Atom verbunden sind; es liegen somit auch Derivate

<sup>261)</sup> Journ. chem. Soc. London 1927, 2174, 2179.

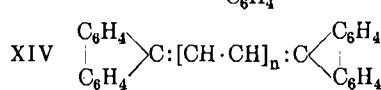
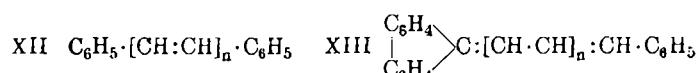
<sup>262)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 276.

<sup>263)</sup> Ebenda 60, 2373; 61, 2516.

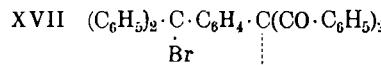
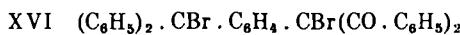
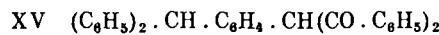
<sup>264)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 45, 1765; 47, 2373, 2392; 48, 1345.

<sup>265)</sup> Monatsh. Chem. 45, 207; 47, 307, 485.

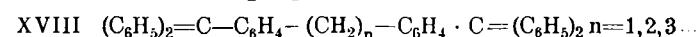
des 9-Phenylacridins und des Coeramidins vor. — R. Kuhn und Mitarbeiter<sup>266)</sup> synthetisieren Diphenylpolyene und Biphenylenpolyene der Formen XII, XIII



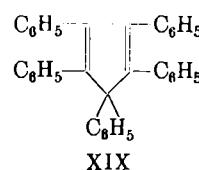
und XIV. Für die Addition von  $\text{H}_2$  mit  $\text{NaHg}$  an diese konjuguierten Systeme bleibt die Thiele'sche Theorie vollauf in Geltung. Die Bromaddition scheint unsymmetrisch zu verlaufen. Die erhaltenen Stoffe geben Molekülverbindungen und eigentümliche Farbreaktionen. — St. Goldschmidt und Mitarbeiter<sup>267)</sup> stellen aus  $\omega,\omega'$ -Diphenyl- $\omega,\omega'$ -dibenzoyl-p-xylol XV das Dibromid XVI her, das sich zu einer neuen Klasse von Radikalen XVII partiell debrömieren läßt.



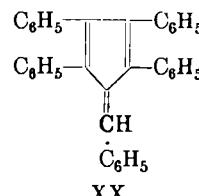
1,1,4,4-Tetraphenylbutadien, aus dem entsprechenden Diol durch Wasserentziehung erhalten, addiert nach G. Wittig und v. Lupin<sup>268)</sup> kein Brom, wohl aber 4Cl und 2K. Bei der Reaktion der K-Additionsprodukte von asymmetrischem Dibiphenyläthylen,  $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}=\text{CH}_2$ , mit Jod bildet sich asymmetrisches Dibiphenyläthylen, mit Alkohol aber entsteht 1,1,4,4-Tetrabiphenylbutan, bei dessen Bildung Radikale auftreten müssen, da sich ein cyclisches Peroxyd fassen läßt. Diradikale der Formel XVIII besitzen größere Dissoziationsstendenz als die fast völlig dimerisierten Tolyldiphenylmethyl und Triphenylmethyl. Die Ringspannung innerhalb des Diradikals verhindert intramolekulare Absättigung.



K. Ziegler und B. Schnell<sup>269)</sup> synthetisieren Pentaphenyl-cyclopentadienyl XIX aus Methylen-bis-desoxybenzoin über das 2,3,4,5-Tetraphenyl-cyclopentadien,



das dieser Verbindung entsprechende Keton und das Pentaphenylcarbinol. Es ist ein echtes, freies Radikal mit violetter Farbe. — A. Löwenstein und Mitarbeiter<sup>269a)</sup> gelangen, ausgehend vom Benzaldiphenylmaleid, das mit  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{Mg}\cdot\text{X}$  umgesetzt wird, zu demselben Tetraphenylketon, das sie mit Benzyl-Mg-Br zur



Reaktion bringen. Aus dem entstehenden Carbinol ist 2,3,4,5,6-Pentaphenylfulven XX erhältlich. Arylierte

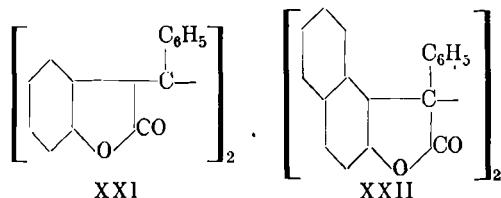
<sup>266)</sup> Helv. chim. Acta 11, 87—151.

<sup>267)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 829. <sup>268)</sup> Ebenda 61, 1627.

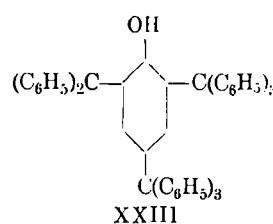
<sup>269)</sup> Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 56, 149.

<sup>269a)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 2662; 60, 1851.

Bernsteinsäurederivate der Formen XXI und XXII neigen zur Radikaldissoziation. — J. van Alphen<sup>270)</sup>



<sup>270)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas 46, 799.



gelingt die Einführung dreier Triphenylmethylgruppen in Phenol zu XXIII. An Hand der Versuche wird eine Theorie der Benzolsubstitution aufgestellt. —

(Fortsetzung folgt.)

### Analytisch-technische Untersuchungen

#### Zur Ausführungsform der „Citratmethode“. II. Mitt.

Von Dr. A. SUCHIER,

Verein für chemische und metallurgische Produktion, Aussig.

(Eingeg. 23. Juni 1930.)

In der früher<sup>1)</sup> beschriebenen Ausführungsform der „Citratmethode“ ist zunächst lediglich die genaue Vorschrift zur Erreichung richtiger Resultate angegeben. Inzwischen wurde im Analytischen Zentrallaboratorium des Vereins für chemische und metallurgische Produktion die Methode weiter verfolgt und auch für Reihenanalysen durchgeführt. Um bei möglichst kurzer Arbeitszeit die größtmögliche Analysenzahl unter strenger Beibehaltung der angegebenen Arbeitsbedingungen zu erreichen, wurde eine Waschapparatur zusammengestellt, welche sich in der Praxis außerordentlich gut bewährt hat.

Diese besteht im wesentlichen aus einer Vorratsflasche V (10-l-Flasche) mit destilliertem Wasser, welche durch ein T-Rohr mit dem eigentlichen Waschgefäß — einem in 50 zu 50 cm<sup>3</sup> eingeteilten Rohre — in Verbindung steht, das durch Öffnen des an dem T-Stück angebrachten mittleren Quetschhahnes bis zur oberen Marke gefüllt wird.

Der zweite Teil der Waschapparatur — die Saugapparatur S — besteht aus dem eigentlichen Filtriergefäß F, dessen Konstruktion aus der beigegebenen Zeichnung leicht ersichtlich ist. Statt des Glasfiltertiegels 1 G 3 hat die Firma Schott & Gen., Jena, eine kleine Glasnutsche 3 G 3 auf den Markt gebracht,

enthält, drei- bis viermal in je 50 cm<sup>3</sup> geteilt. Diese 50 cm<sup>3</sup> werden unter mäßigem Saugen (bei etwa  $\frac{1}{2}$  at Unterdruck, genau wie beim Absaugen für die gravimetrische Methode) in drei Portionen ausgewaschen, der Rest — etwa 20 cm<sup>3</sup> — wird direkt der Vorratsflasche V entnommen. Damit die angegebenen Volumina richtig eingehalten werden können, sind an dem Filtriergefäß ebenfalls zwei Marken, und zwar 50 und 70 cm<sup>3</sup>, angebracht, so daß der Analytiker doppelte Kontrolle hat. Man darf hier nicht mit vollem Vakuum der Wasserstrahlpumpen — 30—40 mm Hg-Säule — saugen, da sonst die an dem Niederschlage haftende ammoniakalische Citratlösung nicht völlig durch das nachlaufende destillierte Wasser ausgewaschen wird.

Die Waschapparatur ist in Saugstellung gezeichnet<sup>2)</sup>. Befindet sich der Hahn in der angegebenen Stellung, so wird das Waschwasser in das Gefäß F gesaugt. Sobald der Spiegel die Marke bei 70 erreicht hat, ist das Auswaschen beendet. Der Hahn wird um 90° gedreht, und das Waschwasser fließt in die große Saugflasche (5 l) ab. Diese wird nach etwa jeweils 60 Proben entleert. Die kleine Saugflasche ( $\frac{1}{2}$  l) erfüllt einen doppelten Zweck: Einmal dient sie als Sicherheitsflasche für die Saugleitung, sodann als Regulierventil, wie schon oben erwähnt wurde.

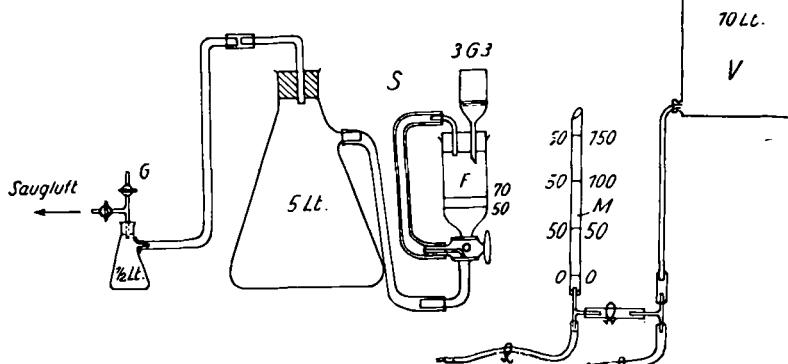
Den Tiegel 1G3 bzw. die Glasfilternutsche 3G3 behandelt man am besten folgendermaßen:

Nach etwa 10—20maligem Gebrauche füllt man, unter Ausschaltung des Vakuums, den über dem Glasfilter befindlichen Teil mit 5%iger Salzsäure, läßt 1 bis 2 min stehen, saugt langsam ab, wäscht 3—4mal mit 2,5%igem Ammoniak, sodann 6—8mal mit destilliertem Wasser, bis rotes Lakmuspapier, auf das Glasfilter aufgedrückt, nicht mehr verändert wird.

Die anschließende Tabelle ist für 1 g Einwaage und  $\frac{n}{2}$ -Lösungen von etwa 15—19% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> berechnet. Mit den angeführten Werten wird man im allgemeinen in der Praxis auskommen.

Man überzeuge sich, ob das verwendete destillierte Waschwasser gegen Methylorange wirklich neutral ist. Längere Zeit in Glasballons aufgehobenes Wasser zeigt unter Umständen beträchtliche Alkalität, die sich beim Auswaschen und späteren Aufschlämmen des Phosphatniederschlages insofern bemerkbar machen kann, als man Resultate erhält, welche 0,05% zu hoch erscheinen.

<sup>2)</sup> Die in der Zeichnung angegebene Apparatur kann durch die Firma Dittmar & Vierth, Hamburg 15, Spaldingstraße 160, bezogen werden.



deren Filter genau dieselbe Porenweite besitzt wie Tiegel 1 G 3, so daß als Verbindung zwischen dem Saugtrichter und dem Filtergefäß F lediglich ein doppelt durchbohrter Gummistopfen benötigt wird. Der Niederschlag wird nach Einstellen der Saugpumpe, deren Gang durch den oberen Glashahn G an der kleinen Saugflasche reguliert werden kann, in kleinen Portionen auf die Glasfilternutsche gespült und auf etwa 70 cm<sup>3</sup> mit neutralem, destilliertem Wasser nachgewaschen. Damit der Analytiker sich in der Anzahl der Kubikzentimeter Waschwasser nicht irren kann, ist das Rohr, welches das Waschwasser