

Farbe bestehen, beim Übersättigen aber mit Alkali schlägt die Farbe in orange um. Auch das Natriumsalz zeigt bei längerer Berührung mit festem Ätznatron eine intensiv weinrote Färbung. Die Sulfonsäure ist an der Luft zerfließlich. In Aceton, Äther, Benzol ist sie unlöslich, in Alkohol und Wasser löslich. Einen Schmelzpunkt besitzt sie nicht. Bei 110—120° gibt sie unter Aufschäumen Wasser ab und färbt sich von 180° ab allmählich rot. Dieses 2,3-dimethyl-chromon-6-sulfonsaure Natrium nach den oben beschriebenen Methoden in das zugehörige Sulfochlorid zu verwandeln, gelang bisher noch nicht.

Berlin, Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule.

66. Richard Willstätter und Ernst Waldschmidt-Leitz: Alkalimetrische Bestimmung von Magnesium- und Calciumsalzen.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akad. d. Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 11. Dezember 1922.)

Bei der Messung enzymatischer Hydrolysen begegneten wir gewissen Fällen, in denen gebildete Fettsäure oder Amino-säure in alkohol. Lösung alkalimetrisch titriert werden sollte bei Gegenwart von Erdalkalisalz, das als Aktivator der enzymatischen Reaktion angewandt war. Dabei kamen Störungen vor, die auf der Schwerlöslichkeit von Magnesiumhydroxyd in Alkohol beruhten. Die für den Umschlag gewisser Indikatoren erforderliche Hydroxyl-ionen-Konzentration wird nicht erreicht, solange Magnesiumsalz zugegen ist und durch das hinzutretende Alkali Magnesiumhydroxyd abgeschieden wird. Für Phenol-phthalein zwar genügt die Löslichkeit der Magnesia in Alkohol, aber nicht für Thymol-phthalein. Auf diese Erscheinung läßt sich eine alkalimetrische Bestimmung der Magnesiumsalze in wäßrig-alkoholischen Lösungen gründen, die auch bei Gegenwart von Calciumsalzen ausführbar ist. Calciumhydroxyd löst sich nämlich in Äthyl- und Methylalkohol in genügendem Maße; die in Calciumsalzen enthaltene Säure läßt sich daher in wäßrig-alkoholischen Lösungen nicht alkalimetrisch titrieren. Aber man braucht nur die Alkohole durch Aceton zu ersetzen, um analog und zwar unter Anwendung von Phenol- oder Thymol-phthalein die Säure eines Calciumsalzes, mithin den äquivalenten Kalk, alkalimetrisch zu bestimmen.

Bestimmung der Magnesia.

Die wäßrige Lösung eines Magnesiumsalzes fällen wir unter Umschütteln durch Zutropfen von $n/_{10}$ - bis n -Alkalilauge im Überschusse und bringen darauf die Flüssigkeit mit Äthylalkohol auf eine Alkohol-Konzentration von 66—75%. Nach 10—15 Min. langem Stehen wird das Alkali unter Anwendung von Thymol-phthalein¹⁾ als Indicator, und zwar etwa

1) Zur Darstellung von Thymol-phthalein schmelzen wir Thymol (20 g) mit Phthalsäure-anhydrid (10 g) bei 100—105° zusammen und versetzen die Schmelze unter Umschütteln mit Zinnchlorid (20 g), worauf sie sich tiefviolett färbt. Dann wird das Erhitzen bis auf 110° noch $\frac{1}{2}$ Stde. fortgesetzt; dabei wird die Schmelze zäh und erstarrt. Nach dem Erkalten wird die Masse zerrieben, mit siedendem Wasser ausgewaschen und mit Wasserdampf von Thymol befreit.

10 Tropfen $\frac{1}{2}$ -proz. alkoholischer Lösung auf 100 ccm Flüssigkeit, mit Salzsäure auf farblos zurücktitriert.

Folgende Versuche ergaben die für die Titration erforderliche Äthylalkohol-Konzentration.

a) Die Bestimmung einer Magnesiumacetat-Lösung (je 10,00 ccm) erforderte

| | | | |
|---------|-------|-------|--------------------|
| in 50-, | 60-, | 66-, | 75-proz. Alkohol |
| 4,81, | 4,85, | 4,85, | 4,86 ccm n -KOH, |

während 4,86 ccm berechnet waren.

b) Die Bestimmung einer Magnesiumchlorid-Lösung (je 10,00 ccm) erforderte beim Versetzen mit 12,50 ccm $\frac{n}{2}$ -KOH und Zurücktitrieren mit Salzsäure anstatt berechneter 9,86 ccm

| | |
|---|-------------------|
| in 66-proz. Alkohol ccm $\frac{n}{2}$ -KOH: | 9,82, |
| » 75- » » » » | 9,85, 9,83, 9,86, |
| » 90- » » » » | 9,82. |

Würde man, statt den Alkaliüberschuß zurückzutitrieren, direkt den Alkali-Verbrauch bis zur alkalischen Reaktion messen, so fielen die Werte etwas zu niedrig aus. Dasselbe gilt für sofortiges Zurücktitrieren des Alkaliüberschusses. Der Fehler wird vermieden, wenn man durch mehrere Minuten langes Stehenlassen die Abscheidung der Magnesia vervollständigt. Beispielsweise ergab sofortiges Zurücktitrieren in 75-proz. Alkohol im Beispiele b) nur einen Verbrauch von 9,53 ccm $\frac{n}{2}$ -KOH.

Die Magnesium-Bestimmung läßt sich auch in methylalkoholischer Lösung vornehmen, aber diese Art der Ausführung ist nur in besonderen Fällen, bei Gegenwart größerer Mengen von Calciumsalz, von Vorteil.

Für 5,00 ccm der oben bestimmten Magnesiumchlorid-Lösung waren

| | | |
|---------|-------|-----------------------------|
| in 50-, | 66-, | 75-proz. Methylalkohol |
| 4,76, | 4,90, | 4,92 ccm $\frac{n}{2}$ -KOH |

erforderlich statt berechneter 4,93 ccm.

Die geeignete Konzentration liegt also auch hier zwischen 66 % und 75 %. Der Umschlag des Indicators ist aber bei Anwendung von Holzgeist weniger scharf. Die Flüssigkeit wird nämlich bei der Neutralisation der überschüssigen Lauge zunächst farblos, allein dann beginnt die ausgefällte Magnesia den Indicator zu binden und sich blauviolett anzufärben. Setzt man Säure bis zu erneuter Entfärbung hinzu, so wiederholt sich jedesmal diese Erscheinung. In Äthylalkohol bleibt die Magnesia farblos.

Beleg-Analysen. MgCl_2 : 5,00 ccm der angewandten Lösung gaben gravimetrisch 0,1373 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ entspr. 0,0497 g Mg O.

| Angew. MgCl_2 | in 75-proz. Alkohol | mg Mg O | |
|------------------------|-------------------------------|---------|-------|
| ccm | verbr. $\frac{n}{2}$ -KOH ccm | gef. | ber. |
| 2,00 | 1,96, 1,96 | 19,8 | 19,9 |
| 5,00 | 4,93, 4,91 | 49,6 | 49,7 |
| 10,00 | 9,85, 9,85 | 99,3 | 99,4 |
| 20,00 | 19,61 | 197,7 | 198,8 |

MgSO_4 : 24,320 g der angew. Lösung ergaben gravimetrisch 0,5568 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ entspr. 0,2016 g Mg O.

Dann nahmen wir den Farbstoff in 10-proz. Natronlauge auf und fällten die filtrierte Lösung mit verd. Säure. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol, worin die Substanz heiß leicht löslich ist, und Waschen mit wenig Äther erhält man das Phthalein in guter Ausbeute in farblosen dünnen Prismen vom Schmp. 246—247° (korr.).

26.160 g dieser Lösung versetzten wir mit 31.14 ccm $n/2$ -KOH und 150 ccm 96-proz. Alkohol. Nach 15 Min. wurde mit n -Salzsäure zurücktitriert, wofür 4.73 ccm erforderlich waren. Daher waren der Magnesia äquivalent 21.59 ccm $n/2$ -KOH entspr. 217.6 mg MgO statt des gravimetrisch ermittelten Gehalts von 216.9 mg MgO.

Kalk-Bestimmung.

Die wäßrige Lösung eines Calciumsalzes versetzt man unter Umschütteln tropfenweise mit überschüssigem $n/10$ — n -Alkali und bringt danach die Flüssigkeit, in der das Calciumhydroxyd feinpulvrig ausgeschieden ist, mit neutral reagierendem Aceton auf einen Gehalt von 90 %. Die geeignete Aceton-Konzentration liegt zwischen 85 % und 90 %; das Verfahren macht es also nötig, die erheblichen Mengen Lösungsmittel zurückzugewinnen.

Nach 15 Min. langem Stehen wird das Alkali unter Anwendung von Thymol-phthalein, 10 Tropfen auf 200 ccm Flüssigkeit, bis zu dauern-dem Verschwinden der Blaufärbung unter ständigem Umschütteln zurücktitriert. Gegen Ende der Titration verschwindet die Farbe auf Säurezusatz vorübergehend, kehrt aber beim Umschwenken wieder zurück, indem etwas ausgefälltes Ätzkali in Reaktion tritt. Der im Aceton klumpig gewordene Niederschlag nimmt wieder seine feinpulvrige Beschaffenheit an. Auch in diesem Falle würde bei sofortigem Zurücktitrieren etwas zu wenig Alkali verbraucht.

5.00 ccm CaCl_2 -Lösung wurden mit 6.30 ccm $n/2$ -KOH, darauf mit 90 ccm Aceton versetzt. Beim Zurücktitrieren ergab sich ein Verbrauch a) ohne Stehen von 5.03, b) nach 3 Min. von 5.06, c) nach 15 Min. langem Stehen von 5.10 ccm $n/2$ -KOH; berechnet waren 5.10 ccm.

Beleg-Analysen: CaCl_2 : 10.00 ccm ergaben gravimetrisch 0.3486 g CaSO_4 entspr. 0.1436 g CaO .

| Angew. CaCl_2 ccm | verbr. $n/2$ -KOH ccm | mg CaO | |
|-------------------------------|--------------------------|-----------------|-------|
| | | gef. | ber. |
| 2.00 | 2.04, 2.03 | 28.5 | 28.7 |
| 5.00 | 5.07, 5.13, 5.10 | 71.5 | 71.8 |
| 10.00 | 10.26, 10.29, 10.29 | 144.1 | 143.6 |
| 20.00 | 20.51 | 287.5 | 287.2 |

Eine andere Calciumchlorid-Lösung stellte uns Hr. Prof. Prandtl freundlichst zur Verfügung. Nach dem Eindampfen auf 20 ccm wurde sie mit 21.09 ccm $n/2$ -KOH und mit 360 ccm Aceton versetzt, darauf nach 15 Min. mit 4.63 ccm n -Säure zurücktitriert; aus dem Verbrauch von 11.83 ccm $n/2$ -KOH berechnen sich 0.1658 g CaO , während der im Laboratorium des Hrn. Prof. Prandtl gravimetrisch bestimmte Gehalt 0.1653 g CaO betrug.

Analyse von Calcium- und Magnesiumsalzen in Gemischen.

Um Magnesia und Kalk nebeneinander zu bestimmen, titrieren wir die Summe der Basen in 90-proz. Aceton, wie für Calciumsalz angegeben. Die Magnesia ist natürlich ebenso wie Kalk in Aceton unlöslich und auf gleiche Weise titrierbar. Das Magnesium allein wird durch Titration in Äthyl- oder Methylalkohol von 66 % gefunden. Sind die Calciummengen verhältnismäßig gering, so verdient Äthylalkohol wegen des schärferen Indicator-Umschlags den Vorzug. Bei Anwendung von annähernd ebensoviel oder mehr Calciumsalz verliert die Bestimmung in Äthylalkohol an Genauigkeit, die Magnesium-Werte werden etwas zu hoch. Der Niederschlag

von Magnesia nimmt unter diesen Bedingungen etwas Kalk mit und hält ihn zurück, während in Methylalkohol der Kalk reichlicher löslich ist und beim Titrieren dem Niederschlag vollständig entzogen wird.

Die einzuhaltende Konzentration von Holzgeist beträgt 66—70 %, bei höherem Gehalt an Methylalkohol bliebe Kalk in der Fällung, würde also das Magnesium etwas zu hoch gefunden. Den Endpunkt der Titration in Methylalkohol zeigt das erstmalige völlige Verschwinden der Blaufärbung des Thymol-phthaleins an, ohne daß der allmählich in der Magnesia auftretende blauviolette Farbton zu berücksichtigen ist.

Für die folgenden Beispiele haben Gemische aus den Calcium- und Magnesium-Lösungen gedient, deren Gehalte nach gravimetrischen Bestimmungen oben angegeben wurden.

Beleg-Analysen.

(Nr. 1 in Äthyl-, Nr. 2—5 in Methylalkohol von 66 %).

| Nr. | Mg Cl ₂ | Ca Cl ₂ | MgO | | | CaO | | |
|-----|--------------------|--------------------|------------------------|---------|-------|------------------------|---------|-------|
| | ccm | ccm | ccm $\frac{1}{2}$ -KOH | mg gef. | ber. | ccm $\frac{1}{2}$ -KOH | mg gef. | ber. |
| 1 | 20.00 | 2.00 | 19.81 | 199.7 | 198.8 | 1.99 | 27.9 | 28.7 |
| 2 | 10.00 | 2.00 | 9.89 | 99.7 | 99.4 | 2.01 | 28.2 | 28.7 |
| 3 | 5.00 | 5.00 | 4.95 | 49.9 | 49.7 | 5.05 | 70.8 | 71.8 |
| 4 | 2.00 | 10.00 | 1.99 | 20.1 | 19.9 | 10.19 | 142.8 | 143.6 |
| 5 | 2.00 | 20.00 | 1.97 | 19.9 | 19.9 | 20.49 | 287.2 | 287.2 |

Wenn auch Eisen zugegen ist, wie bei der Dolomit-Analyse, so wird es entweder zusammen mit Tonerde ausgefällt und Ammoniumsalmagat verjagt, oder man bringt das Eisen, etwa mit schwefliger Säure, vollständig in Ferroform. Das Ferrohydroxyd verhält sich in Aceton oder Alkohol enthaltender Flüssigkeit wie Magnesia und wird zusammen mit dieser bestimmt, während sich der Wert für Eisenoxydul allein aus der Titration mit Kaliumpermanganat ergibt.

67. Bruno Emmert und Otto Varenkamp: Über chinhydron-artige Verbindungen der *N,N'*-Dialkyl-[dihydro- γ,γ' -dipyridyle].

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 29. Dezember 1922.)

Vor kurzem haben wir gezeigt, daß γ,γ' -Dipyridyl-Dijodbenzylat durch *N,N'*-Dibenzyl-[tetrahydro- γ,γ' -dipyridyl] (I) zu *N,N'*-Dibenzyl-[dihydro- γ,γ' -dipyridyl] (II) reduziert wird, welches sich sofort mit einem zweiten Molekül Dipyridyl-Dijodbenzylat zu einer chinhydron-artigen¹⁾ Substanz (III) zusammenlagert. Das Dibenzyl-[tetrahydro- γ,γ' -dipyridyl] geht dabei in Benzyl-pyridiniumjodid über.

¹⁾ B. 55, 2322 [1922]. Wenn wir sagten, unser Chinhydron erinnert an das Wurstersche Rot, so übersahen wir nicht den Unterschied, daß nämlich bei unserer Substanz das Chinon die niedrigere Oxydationsstufe darstellt und das Halogen an die aromatische Komponente gebunden ist. Der innere Grund dieser Umkehrung liegt in der verschiedenen Stellung der Stickstoffatome (innerhalb resp. außerhalb) des aromatischen Kerns.