

der Regel nicht. Dieses Lithium-phenyl bleibt übrigens bei der Wert-Bestimmung im Gesamtalkali versteckt, da es sich bekanntlich mit Butylbromid nicht momentan umsetzt.

Isopropyl-lithium: 100 ccm einer 0.55-n. Lösung von Isopropylmagnesiumchlorid in Äther wurden mit 55 ccm einer 1-n. Lösung von Lithium-phenyl in Äther versetzt. Es schied sich Lithiumchlorid aus. Da sich beim vorsichtigen weiteren Zusatz von Lithium-phenyl kein Chlorid mehr abschied, versetzte man nochmals mit 55 ccm Lithium-phenyl. Um zu prüfen, ob sich wirklich Lithium-isopropyl gebildet hatte — wegen der Farblosigkeit ist der Nachweis im Gegensatz zu dem des Lithium-benzyls erschwert —, versetzte man die Lösung mit 11.4 g *asymm.* Diphenyläthylen, das Lithium-phenyl ziemlich langsam, aliphatische Lithiumverbindungen in Äther im allgemeinen recht rasch addiert. In der Tat trat sofort eine intensive Rotfärbung ein, die sich beim Stehen vertiefte. Um zu prüfen, ob sich wirklich das Additionsprodukt  $(C_6H_5)_2C(Li).CH_2.CH(CH_3)_2$  des Isopropyl-lithiums oder vielleicht doch dasjenige des Phenyl-lithiums gebildet hätte, leitete man nach einigen Tagen in die tief rote Lösung Kohlendioxyd ein und isolierte die Säuren.

Die selbstverständlich reichlich gebildete Benzoesäure wurde im Vakuum wegsublimiert. Der Rückstand siedete unter 12 mm bei 214–216° und erstarrte alsbald. Die Substanz schmolz nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Petroläther konstant bei 127°. Die Säure  $(C_6H_5)_2C(CO_2H).CH_2.C_6H_5$ , die bereits bekannt ist und bei 131–133° schmilzt, lag also offenbar nicht vor. Sie gab im Gemisch mit der von uns erhaltenen Substanz überdies eine starke Schmelzpunkts-Depression. Dagegen stimmt die Analyse auf die  $\alpha, \alpha$ -Diphenyl-iso-capronsäure,  $(C_6H_5)_2C(CO_2H).CH_2.CH(CH_3)_2$ , die nur aus dem Isopropyl-lithium entstanden sein kann.

3.680 mg Sbst.: 10.880 mg  $CO_2$ , 2.460 mg  $H_2O$ .

$C_{16}H_{20}O_2$ . Ber. C 80.3, H 7.8. Gef. C 80.6, H 7.5.

## 67. K. H. Slotta und W. Franke: Das Puffergemisch aus sek. Natriumphosphat und Citronensäure.

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

(Eingegangen am 7. Januar 1931.)

Gelegentlich unserer Arbeiten über Azo-Indicatoren benutzten wir bei  $p_H$ -Messungen mitunter das Puffergemisch aus 0.2-mol. sek. Natriumphosphat und 0.1-mol. Citronensäure<sup>1)</sup>, dessen Anwendung aus verschiedenen Gründen empfehlenswert ist. Einmal kann man die erforderlichen Lösungen durch Abwägen und Auflösen fester, käuflich reiner Substanzen ohne Verwendung eingestellter Säure oder Lauge bereiten. Wir benutzten „sek. Natriumphosphat krystallisiert nach Sörensen“ und „Citronensäure nach Sörensen“ von Merck-Darmstadt. Außerdem ist es mit diesen Lösungen möglich, Puffergemische herzustellen, die fast über das ganze saure Gebiet hin vom  $p_H$  2.2–7.4 reichen.

<sup>1)</sup> M. Ilvaine, Journ. biol. Chem. 49, 183 [1921]; s. a. J. M. Kolthoff, Der Gebrauch der Farbindicatoren, Berlin 1926, 3. Aufl., S. 149.

Es sei hierbei noch auf eine uns anfangs störende kleine Schwierigkeit hingewiesen; die mit dem destillierten Wasser des Laboratoriums erhaltene Citronensäure-Lösung war nach 2 Tagen getrübt und durch Pilzkulturen verunreinigt. Um das zu vermeiden, wurde sie aus dem Meßkolben durch eine Berkefeld-Filterkerze in ein Vorratsgefäß filtriert, aus dem wir sie unter keimfreiem Verschlusse in die Bürette nachlaufen ließen. Die potentiometrische Messung ergab, daß sich der Säuregrad durch das Filtrieren nicht ändert.

Es zeigte sich, daß die aus den so erhaltenen reinen Lösungen hergestellten Puffergemische nicht ganz den in der Literatur<sup>1)</sup> angegebenen Säuregrad besitzen. Die Abweichungen betragen zwischen der Säure-Stufe 4.0 und 7.0 bis zu 0.19 Einheiten. Bei den oben erwähnten Vorzügen dieses Puffergemisches erschien uns eine Richtigstellung dieser Werte von erheblicher Wichtigkeit. Wir haben infolgedessen noch einmal die  $p_H$ -Werte nachgemessen, die sich beim Mischen verschiedener Mengen Phosphat- und Citronensäure-Lösung einstellen. Die Messung erfolgte mittels einer Wasserstoff-Elektrode nach Michaelis<sup>2)</sup> gegen eine gesättigte Kalomel-Elektrode in der Poggendorffschen Kompensations-Schaltung mit Stöpsel-Rheostaten-Kästen.

Um die Apparatur zu erproben, wurde zunächst damit eine 0.05-mol. Borax-Lösung gemessen, die die Säurestufe 9.24 besitzt<sup>3)</sup> und sehr verläßlich herzustellen ist. Nach Umrechnung mit Hilfe der Nernstschen Formel fanden wir für sie einen  $p_H$ -Wert von 9.24, 9.21 und 9.27. Die Fehlergrenze von  $\pm 0.03$   $p_H$ -Stufen konnte bei größerer Übung später noch verengt werden.

Die Entnahme der Lösungen erfolgte aus 2 gleichen Normalbüretten von 5 ccm Inhalt, die in  $\frac{1}{100}$  ccm eingeteilt waren. Die Spannung der gesamten Kette wurde bei 21° gemessen, wobei wir die in Tafel I angegebenen Millivolt-Zahlen erhielten. Durch Subtraktion von 244 Millivolt für die Spannung der gesättigten Kalomel-Elektrode ergeben sich daraus die unter E angegebenen Werte für das Eigenpotential der Pufferlösung. Dividiert man diese E-Werte durch Z, den aus der Nernstschen Formel für die Temperatur von 21° zu 58.3 Millivolt zu errechnenden Faktor, so erhält man die  $p_H$ -Werte der rechten Spalte.

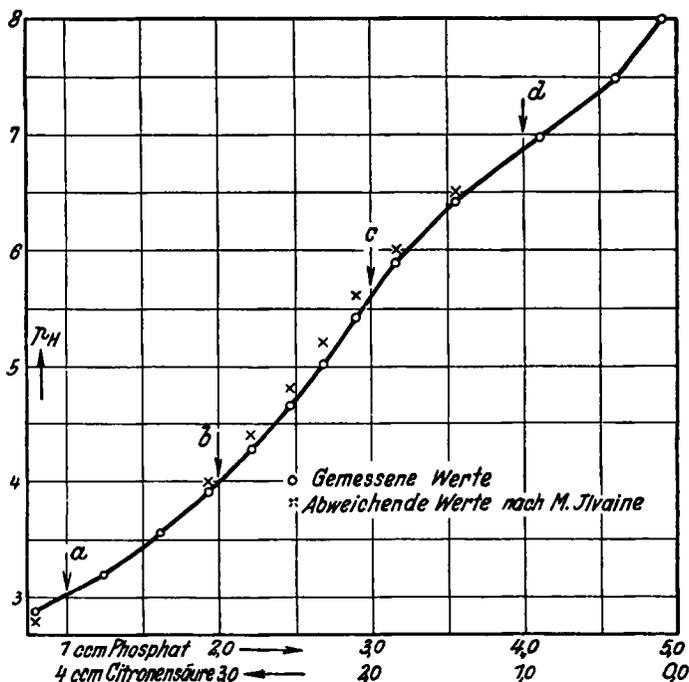
Tafel I.

Lit. <sup>1)</sup> $p_H$	ccm		Gemessene Kette	E	gef. $p_H$
	Phosphat	Citronensäure			
2.8	0.79	4.21	411.9 MV	167.9 MV	2.88
3.2	1.24	3.76	430.6 „	186.6 „	3.20
3.6	1.61	3.39	451.8 „	207.8 „	3.57
4.0	1.93	3.07	472.5 „	228.5 „	3.92
4.4	2.21	2.97	493.3 „	249.3 „	4.27
4.8	2.47	2.53	515.4 „	271.4 „	4.66
5.2	2.68	2.32	536.5 „	292.5 „	5.01
5.6	2.90	2.10	560.5 „	316.5 „	5.43
6.0	3.16	1.84	586.5 „	342.5 „	5.88
6.5	3.55	1.45	618.2 „	374.2 „	6.42
7.0	4.12	0.88	650.5 „	406.5 „	6.97
7.5	4.61	0.39	680.6 „	436.6 „	7.49
8.0	4.86	0.14	710.3 „	466.3 „	8.00

<sup>1)</sup> L. Michaelis, Praktikum d. physikal. Chemie, Berlin J. Springer 1922, 2. Aufl., S. 147ff.

<sup>2)</sup> S. Palitzsch, Biochem. Ztschr. 70, 333 [1915]; C. 1915, II 757; s. a. Kolthoff, Anm. 1.

Trägt man die Zusammensetzung der Puffergemische als Abszissen, die gefundenen  $p_H$ -Werte als Ordinaten eines rechtwinkligen Koordinatensystems auf, so ergibt sich eine Kurve, die sich in den Anfangs- und Endwerten mit der von anderen, früher bestimmten<sup>1)</sup> vorzüglich deckt, aber im mittleren Teile deutlich von ihr abweicht. Daß die neu gemessenen Werte die richtigen sind, wurde durch Kontrollmessungen auch an neu eingewogenen Lösungen häufig bewiesen.



Aus der Kurve lassen sich Zwischenwerte mit ausgezeichneter Genauigkeit ablesen, wie die Übereinstimmung der folgenden gemessenen  $p_H$ -Werte mit den aus der Kurve intrapolierten ohne weiteres ergibt.

Tafel II.

$t = 20,5$ , Kalomel-Elektrode 245 MV,  $Z = 58,2$ .

	cm		Gemessene Kette	gef. $p_H$	abgelesen
	Phosphat	Citronensäure			
a)	1.00	4.00	419.3 MV	3.00	3.00
b)	2.00	3.00	477.5 „	4.00	4.00
c)	3.00	2.00	570.8 „	5.60	5.60
d)	4.00	1.00	643.4 „	6.85	6.87