Maassanalytische Bestimmung des Phenols.

Von

Dr. W. F. Koppeschaar.

Gegenwärtig wird die Quantität an Phenol in Steinkohlen-Kreosotöl beinahe ausschliesslich auf die Weise bestimmt, dass man ein bekanntes Volum in einer calibrierten Röhre mit einer starken Lösung von Aetzkali einige Zeit schüttelt und nachher das Volum an Kohlenwasserstoffen abliest, das sich allmählich abgesetzt hat. Das Princip dieser Methode ist folgendes: Phenol wird durch Aetzkali in einen in Wasser löslichen Körper übergeführt, wie es durch folgendes Schema ausgedrückt wird

Jedermann, der sich mit dieser Bestimmung beschäftigt hat, wird erstens erfahren haben, wie schwer es bisweilen ist, die Säule meistens sehr dunkelgefärbter Kohlenwasserstoffe mit einiger Sicherheit zu bestimmen. Zweitens kann die Verminderung des Volums keine sichere Richtschnur für die Quantität an Phenol sein, wenn man nicht eine Correction anbringt, wofür keine constante Ziffer aufzufinden ist; überdies muss ein Gehalt an Wasser die Unsicherheit noch vergrössern.

Da ich vor einiger Zeit zehn Proben von Kreosotöl, welches zur Desinfection von Cloaken und Abtritten angewandt werden sollte, auf Phenol zu prüfen hatte, genügte mir die angegebene Methode so wenig, dass ich mich entschloss, ein besseres Princip aufzusuchen, um eine für die Praxis brauchbarere Methode darauf zu gründen.

In den Berichten der Deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin, Bd. 4, Seite 770 findet sich ein Aufsatz von Landolt über Bromwasser, als Reagens auf Phenol und verwandte Körper. Bei seinen Untersuchungen fand derselbe, dass Bromwasser noch eine deutliche Trübung veranlasst in einer Lösung von 1 Th. Phenol in 43700 Th. Wasser; — in einer Lösung von 1 Th. Phenol in 54600 Th. Wasser war die Reaction nicht mehr sichtbar. Der Niederschlag, den man erhält, wenn man eine wässrige Lösung von

Phenol mit einem Ueberschuss von Bromwasser mischt, ist ausschliesslich Tribromphenol, so dass die Reaction durch folgendes Schema ausgedrückt wird:

Landolt hat dies durch folgende Beleganalysen bewiesen: 0,3573 Gramm krystallisirtes Phenol wurden in Wasser gelöst und mit einem Ueberschuss von Bromwasser zersetzt. Der voluminöse Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und getrocknet. Er lieferte 1,241 Gramm Tribromphenol. — 0,7146 Gramm Phenol, auf gleiche Weise behandelt, lieferten 2,494 Gramm Bromsubstitut.

Die Resultate dieser Bestimmungen ersieht man aus folgender Zusammenstellung:

Gefunden:	Berechnet:	Phenol in Procenten:
326,5	331	98,6
328,1		99,1.

Auf diese Zahlen gestützt, lässt Landolt mit Recht den Ausspruch folgen: «Hieraus zeigt sich zugleich, dass das Verfahren auch zur quantitativen Bestimmung des Phenols benutzt werden kann.»

Dieses Verfahren von Landolt gibt zwar sehr befriedigende Resultate, aber die Ausführung ist ohne Abänderung desselben in der Praxis mit vielen Beschwerden verknüpft. Tribromphenol ist zwar so gut wie unlöslich in Wasser, aber es kann nicht auf 100° C. erhitzt werden ohne Zersetzung und Verflüchtigung. Der ausgewaschene, sehr voluminöse Niederschlag muss daher unter einer Glocke neben einem hygroskopischen Stoff getrocknet werden, bis das Gewicht sich nicht mehr ändert. Bei einer etwas grösseren Quantität nimmt diess einige Tage in Anspruch. Das Trocknen geht zwar in einem luftverdünnten Raum geschwinder, aber man hat nicht überall und nicht immer eine Luftpumpe zu seiner Disposition.

Durch das Princip geleitet, welches dem Verfahren von Landolt zu Grunde liegt, kam ich sehr bald auf die Idee, die Bestimmung des Phenols maassanalytisch auszuführen, mit Hülfe eines bekannten Volums titrirten Bromwassers, welches mehr als genügend sein muss, um alles anwesende Phenol in Tribromphenol überzuführen.

Ermittelt man alsdann den Ueberschuss des Broms, indem man Jodkalium einwirken lässt und das ausgeschiedene Jod wie üblich mit Natriumhyposulfit bestimmt, so ergibt sich die Menge des zur Bildung von Tribromphenol verwandten Broms.

Meine Erwartung ist bei Anstellung von Versuchen in befriedigender Weise in Erfüllung gegangen. Dieselben wurden mit ein wenig gefärbtem krystallisirtem Phenol von Calvert, Nr. 1, angestellt. Für alle zu erwähnenden Proben habe ich eine und dieselbe Lösung gebraucht, die bereitet war durch Lösen von acht Gramm des erwähnten Phenols in destillirtem Wasser zu einem Volum von 2000 CC.

Die erste Reihe von Versuchen wurde in folgender Weise angestellt: 25 CC. Phenollösung, worin 0,1 Gramm Phenol, wurden in einem Halbliterkolben, der mit einem guten eingeschliffenen Stopfen versehen war, mit Bromwasser übergossen bis zur Marke, also mit 475 CC. Vor dem Zufügen des Bromwassers pipettirte ich für jede Probe 50 CC. desselben in ein Becherglas, worin sich eine genügende Quantität gelöstes Jodkalium befand, um so den Titer des angewandten Bromwassers zu bestimmen. Um Gewissheit zu erlangen, dass das Bromwasser von genügender Stärke war, bereitete ich vorher in einer geräumigen Stöpselflasche eine grosse Quantität, gab ihm genügende Stärke und füllte den Inhalt in Stöpselflaschen von ungefähr 600 CC. Inhalt ab. Die Lösung von Natriumhyposulfit entsprach in ihrem Wirkungswerth einer Lösung von 5 Gramm Jod im Liter. — Vorausgesetzt, dass das Phenol ganz rein ist, ergibt sich durch Berechnung, dass die 475 CC. Bromwasser dann die der Theorie entsprechende Quantität an Brom enthalten; wenn 50 CC. davon, mittels Jodkaliums zersetzt, 17,9 CC. Natriumhyposulfit nöthig haben. — Da ein gewisser Ueberschuss von Brom die Entstehung von Tribromphenol befördert, habe ich immer Bromwasser von etwas höherem Titer angewandt.

Der Grund, warum ich schwaches Bromwasser gewählt habe, liegt darin, dass stärkeres beim Ausgiessen durch Verflüchtigung zu viel Brom verliert.

Die ersten Quantitäten Bromwasser, welche man zusetzt, verursachen keinen bleibenden Niederschlag, weil zunächst Mono- und Dibromphenol entstehen. Erst später bildet sich ein bleibender Niederschlag. Sobald die nöthige Quantität Brom hinzugekommen, sieht man das Tribromphenol durch die ganze Lösung verbreitet, während diese eine braune Färbung annimmt, zum Zeichen dass das Brom vorwaltet.

Nach einiger Zeit brachte ich 10 CC. einer Jodkaliumlösung, die 125 Gramm im Liter enthielt, in ein geräumiges Becherglas, fügte den ganzen Inhalt der Flasche hinzu und spülte sie mit etwas destillirtem Wasser in das Becherglas aus. Das in Freiheit gesetzte Jod entspricht dem Ueber-

schuss an Brom und wird entweder mit der erwähnten Lösung von Natriumhyposulfit allein bestimmt, oder mit einem Ueberschuss von dieser versetzt und mit Jodlösung von gleicher Volumstärke zurücktitrirt. Das Verschwinden oder Entstehen der durch Jodamylum bedingten blauen Farbe war sehr deutlich mit je einem Tropfen der Flüssigkeiten hervorzurufen. Bei dem Verschwinden hatte das Tribromphenol eine weisse Farbe. In folgender Tabelle sind die auf diese Weise erhaltenen Resultate zusammengestellt.

Natriumhyposulfit für 50 CC. Bromwasser.	Lösung von Phenol.	Hinzugefügtes Bromwasser.	Zeit der Reaction.	Natriumhyposulfit für den Ueberschuss an Brom.	Gefundenes Phenol in Procenten.
19,86 CC.	25 CC.	475 CC.	15 Minuten.	28,7 CC.	98,8
18,1 "	25 "	475 "	30 "	11,95 "	98,8
18,9 "	25 "	475 "	15 "	19 "	99,1
19,5 "	25 "	476,8 "	12 Stunden.	22,35 "	101
19,3 "	25 "	475 "	15 Minuten.	20,4 "	100,6
19,4 "	25 "	475 "	12 "	20,4 "	101
18 "	25 "	475 "	10 "	11 "	98,8
21,98 "	25 "	475 "	30 "	44,5 "	101,4
21,75 "	25 "	475 "	15 "	43,1 "	101
21,96 "	25 "	475 "	15 "	44,2 "	101,4
22,22 "	25 "	475 "	45 "	47 "	101,3
19,55 "	25 "	475 "	30 "	23,6 "	100,1
9,75 "	25 "	975 "	30 "	27 "	100,7

Der mittlere Durchschnitt dieser Resultate ist 100,3, welche Zahl ein wenig zu gross ist, wahrscheinlich in Folge Verlustes an Brom beim Uebergiessen des Bromwassers.

Vergleicht man den kleinsten mit dem grössten Werth, so ergibt sich, dass die Methode eine Unsicherheit hat von etwa 2,5 % der ganzen Quantität vorhandenen Phenols.

Obleich diese Resultate mich so befriedigten, dass ich nach dem beschriebenen Verfahren die 10 Proben von Kreosotöl untersuchte, habe ich doch danach gestrebt die Methode in der Weise zu ändern, dass erstens der Fehler kleiner wird und dass man zweitens das übelriechende freie Brom nicht nöthig hat.

Es ist mir diess auch nach Wunsch geglückt, indem ich das Brom im nascirenden Zustande einwirken liess nach Maassgabe der folgenden Schemata:

Die Erfahrung lehrte dabei, dass das nascirende Brom in verdünnten Lösungen auf gleiche Weise wirkt wie das freie, d. h. dass durch dasselbe nur Tribromphenol und keine Additionsproducte gebildet werden, was ich gefürchtet hatte.

Das Gemenge von Bromalkalimetallen und Alkalibromaten wird bereitet durch Einwirkung überschüssigen Broms auf die ätzenden Alkalien und Abdampfen zur Trockne. Da die Bromate der Alkalien ohne zersetzt zu werden eine höhere Temperatur ertragen können als die Chlorate, so ist beim Abdampfen auf dem Sandbade eine Zersetzung der Salzmasse nicht zu befürchten, wenn man die Temperatur nicht allzu sehr steigert. Die Salzmasse wird schliesslich, um sie ganz gleichmässig zu erhalten, zerrieben.

Zur Bromirung von 0,1 Gramm Phenol bedarf man der Theorie nach 0,7606 Gramm von dem Gemenge von Bromkalium mit Kalibromat oder 0,751 Grm. von dem Gemenge von Bromnatrium mit Natronbromat.

Da ich aber keine chemisch reinen Aetzalkalien anwandte, und das Brom im Ueberschuss zugesetzt werden muss, so überzeugte ich mich zuvor von der Wirksamkeit der beiden Gemenge, indem ich bekannte Quantitäten in Wasser löste, Jodkalium zufügte, die Lösung durch Salzsäure zersetzte und das ausgeschiedene Jod titirte. Zersetzung durch Schwefelsäure lieferte keine guten Resultate.

Für die meisten Proben stellte ich von den beiden Salzgemengen solche Lösungen dar, dass 100 CC. nach der Zersetzung für 0,1 Grm. Phenol die genügende Quantität Brom lieferte.

Kennt man den Grad der Reinheit der Aetzalkalien, welche zur Bereitung der Salzgemenge dienen sollen, einigermaassen, so ist es nicht erforderlich, die Wirksamkeit letzterer durch besondere Versuche zu ermitteln.

In der folgenden Tabelle findet man die Resultate zusammengestellt, welche ich mit dem Gemenge von $5 \text{ K Br} + \text{K Br } \Theta_3$ erhalten habe.

Lösung von Phenol.	Gemenge, 5 K Br + K Br Θ_3 .	Salz-säure.	Dauer der Reaction.	Na ₂ S ₂ Θ_3 für den Ueber-schuss von Brom.	Ermittelter oder am meisten wahrscheinlicher Titer.	Gefundene Procente Phenol.
25 CC.	60,05 CC.	20 CC. (*)	16 Stunden	19,5 CC.	75,2 CC. für 25 CC.	99,6
25 "	64,95 "	20 " "	24 "	34,7 "	75,2 " " 25 "	99,3
25 "	100 "	20 " "	5 "	18,5 "	89,8 " " 50 "	99,5
25 "	100 "	20 " "	12 "	18,35 "	89,8 " " 50 "	99,6
25 "	100 "	25 " "	12 "	17,95 "	89,8 " " 50 "	99,8
25 "	100 "	5 " "	30 Minuten	20,9 "	90,9 " " 50 "	99,4
25 "	100 "	25 " "	12 Stunden	19,3 "	90,9 " " 50 "	100,3
25 "	100 "	25 " "	12 "	19,25 "	90,9 " " 50 "	100,3
25 "	100 "	25 " "	30 Minuten	20 "	90,9 " " 50 "	99,9
25 "	100 "	25 " "	20 Stunden	21,3 "	90,9 " " 50 "	99,1

Die folgenden Bestimmungen machte ich mit dem Gemenge
5 Na Br + Na Br Θ_3 .

Lösung von Phenol.	Gemenge, 5 Na Br + Na Br Θ_3 .	Salz-säure.	Dauer der Reaction.	Na ₂ S ₂ Θ_3 für den Ueber-schuss von Brom.	Ermittelter Titer.	Gefundene Procente Phenol.
25 CC.	100 CC.	5 CC.	15 Minuten	40,7 CC.	201,35 CC. für 100 CC.	99,2
25 "	100 "	5 "	15 "	40,2 "	201,35 " " 100 "	99,5
25 "	100 "	5 "	30 "	40,5 "	201,35 " " 100 "	99,3
25 "	100 "	25 " (*)	30 "	40,2 "	201,35 " " 100 "	99,5

Alle diese Proben sind auf folgende Weise gemacht. Ich brachte zuerst die Lösung von Phenol in eine mit gutem eingeschliffenem Stopfen versehene Flasche von etwa 250 CC. Inhalt, setzte die Lösung des Salzgemes hinzu, schüttelte ein wenig, fügte die Salzsäure hinzu und verschloss nachher die Flasche sorgfältig. Nachdem durch Schütteln vollständige Mischung erreicht war, setzte ich die Flasche zur Seite. Die zur Zersetzung gebrauchte Säure, welche in der Tabelle mit (*) markirt ist, war verdünnte Salzsäure, ungefähr von der Stärke der Normalsäure, also etwa 36,46 Grm. HCl im Liter enthaltend. Zu den übrigen Bestimmungen habe ich gewöhnliche concentrirte Salzsäure gebraucht. Wenn

man die verdünnte Säure anwendet, sieht man in der ersten Minute keine Aenderung, aber in der zweiten wird die Lösung opalisirend. Allmählich nimmt das Opalisiren zu durch die Abscheidung von weiss gefärbtem Tribromphenol; der Ueberschuss an Brom wird erst nach 15—20 Minuten sichtbar, je nach dem Concentrationsgrade und der Quantität der angewandten Salzsäure. Wenn man concentrirte Säure gebraucht, wird das Tribromphenol und das Brom sogleich abgeschieden.

Nach Ablauf der für die Reaction angegebenen Zeit wurde die Flasche geöffnet, 5 CC. Lösung von Jodkalium hinzugefügt, die Flasche wieder geschlossen und nachher gut geschüttelt. Das Zurücktitriren fand in den meisten Fällen in der Flasche selbst statt; nur bei zwei Versuchen wurde der Inhalt der Flasche in ein geräumiges Becherglas gegossen und die Flasche mit Wasser in das Becherglas nachgespült. Das abgeschiedene Jod wurde bei allen Proben mit Natriumhyposulfit allein bestimmt, bis die Blaufärbung durch Jodamylum nach einigen Minuten nicht mehr wiederkehrte. Das Tribromphenol blieb bei allen Proben mit den nämlichen physikalischen Eigenschaften in der Flüssigkeit zurück wie bei der Bestimmung mit Bromwasser.

Wenn man die erhaltenen Resultate mit denen vergleicht, welche mit Bromwasser erhalten wurden, findet man, dass sie der Wahrheit näher kommen und die Abweichungen der einzelnen Resultate von einander geringer sind.

Vergleicht man bei der Versuchsreihe mit dem Gemenge von $5 \text{ KBr} + \text{KBr} \Theta_3$ das niedrigste Resultat mit dem höchsten, so ergibt sich eine Differenz von 1,5 % von der ganzen Phenolmenge, gegenüber einer solchen von 2,5 % bei Anwendung von Bromwasser, dessen Verwendung nebenbei schädlich auf die Respirationsorgane einwirkt.

Noch günstiger stellen sich die mit dem Gemenge $5 \text{ NaBr} + \text{NaBr} \Theta_3$ erhaltenen Ergebnisse dar, denn bei diesen beträgt die Differenz weniger als 0,5 Procent, ein Resultat, welches auch nicht entfernt durch das bisher meist gebräuchliche Verfahren der Phenolbestimmung mit Aetzkali erreicht wird.

Obleich die Zeit der Reaction bei Verwendung des Gemenges der Kaliumverbindungen viel länger war als bei den Versuchen mit den Natriumverbindungen, wurden mit letzteren doch bessere Resultate erhalten. Nach meiner Meinung liegt die Ursache davon in der Unreinheit des von mir gebrauchten Aetzkalis, während das Aetznatron beinahe ganz

rein war. Diess ergab nicht allein die qualitative Analyse, sondern auch die grosse Differenz in der Wirksamkeit der beiden Salzgemenge nach Zersetzung mit Salzsäure. Durch viele Arbeit in Anspruch genommen, war ich nicht im Stande reines Aetzkali zu bereiten und damit eine neue Serie von Beleganalysen zu liefern. — Wahrscheinlich sind bei dieser Methode die Sulfate schädlich, weil sie in Gegenwart von freier Säure sich zersetzen und Schwefelsäure abscheiden.

Da Aetznatron billiger als Aetzkali, auch leichter rein zu erhalten oder zu bereiten ist als dieses, glaube ich bei Anwendung meiner Methode insbesondere das Aetznatron empfehlen zu können zur Bereitung des Gemisches von Bromid und Bromat.

Bevor ich nun zur Beschreibung meiner Methode übergehe, will ich noch die Versuche mittheilen, welche ich zur Bestimmung des Wirkungswerthes der beiden Gemenge anstellte, um dabei auf den Einfluss hinzuweisen, welchen die Verdünnung und die Salzsäuremenge ausüben.

Gemenge von 5 K Br + K Br O ₃ .	Quantität KJ und wann hinzugefügt.	Salzsäure.	Dauer der Reaction.	Natrium- hyposulfit.
25 CC.	Nach 12 Stunden 10 CC.	10 CC. (*)	16 Stunden	75,25 CC.
25 "	" 12 " 10 "	10 " "	16 "	75,2 "
50 "	" 1 " 10 "	10 " "	3 "	89,1 "
50 "	" 1 " 10 "	10 " "	3,5 "	89,7 "
50 "	" 1 " 10 "	10 " "	24 "	89,7 "
50 "	Sogleich 10 "	10 " "	10 Minuten	90 "
50 "	" 10 "	10 " "	24 Stunden	90 "
50 "	Nach 10 Minuten 10 "	20 " "	15 Minuten	89,95 "
50 "	Sogleich 5 "	10 " "	24 Stunden	86 "
50 "	" 10 "	20 " "	2 Minuten	89,82 "
50 "	" 10 "	25 " "	2 "	89,55 "
50 "	" 10 "	25 " "	5 "	90,8 "
50 "	" 10 "	25 " "	2 "	90,85 "
50 "	" 10 "	25 " "	2 "	90,85 "
50 "	" 10 "	25 " "	2 "	90,85 "
50 "	" 10 "	25 " "	8 Stunden	90,9 "
50 "	" 10 "	5 " "	2 Minuten	91,05 "
50 "	" 10 "	5 "	2 "	91,1 "

Gemenge von 5 Na Br + Na Br O ₃ .	Quantität KJ und wann hinzugefügt.	Salzsäure.	Dauer der Reaction.	Natrium- hyposulfit.
100 CC.	Sogleich 20 CC.	10 CC.	2 Minuten	201,6 CC.
100 „	„ 20 „	10 „	2 „	201,2 „
100 „	„ 20 „	10 „	2 „	201,3 „
100 „	„ 20 „	10 „	2 „	201,3 „

Aus dem bisher Mitgetheilten folgt, dass Phenol in Flüssigkeiten, welche keine anderen Körper enthalten, auf die Brom einwirkt, in verhältnissmässig kurzer Zeit und mit grösserer Sicherheit mittels dieses Halogens maassanalytisch bestimmt werden kann als durch Schütteln mit einer starken Aetzlauge.

Phenolbestimmungen finden nun fast ausschliesslich statt bei Untersuchung von Kreosotöl und von wasserhaltigen, nicht krystallisirten Qualitäten von Phenol. Bei Prüfung solcher Gemenge kann nun die maassanalytische Methode gute Dienste leisten.

Handelt es sich nur um eine Probe und kommt es nicht darauf an die grösstmögliche Genauigkeit zu erreichen, so kann man getrost Bromwasser anwenden. Gilt es aber viele Proben zu untersuchen oder überhaupt eine grössere Zahl von Phenolbestimmungen auszuführen, so ist das andere Verfahren vorzuziehen, denn ist man einmal im Besitze einer grösseren Quantität der Lösung des Gemenges 5 Na Br + Na Br O₃ von bekanntem Titer, so bietet es grössere Sicherheit, nimmt weniger Zeit in Anspruch und schliesst den Bromgeruch aus.

Liegt zur Untersuchung wasserhaltendes Phenol vor, so braucht man nur eine verdünnte Lösung desselben zu bereiten und darin das Phenol zu bestimmen.

Bei Bestimmung von Phenol in Kreosotöl aber, welches viele Kohlenwasserstoffe enthält, muss man die abgewogene Quantität in einem Literkolben mit warmem Wasser übergiessen, um das vorhandene Phenol besser lösen zu können.

Ich habe beobachtet, dass alsdann nach dem Abkühlen und Stehen die braungefärbten theerigen Substanzen an der Wandung des Kolbens fest anhaften, so dass man im Stande ist, eine wasserhelle, farblose

Lösung mit der Pipette herauszunehmen. Trüb bleibende Lösungen muss man filtriren.

Wie bekannt enthält das Kreosotöl ausser Phenol kleine Quantitäten von Kresol und andere Homologe, welche auch in Wasser löslich sind und durch Einwirkung von Brom in Bromsubstitute übergehen. Das angewandte Brom wird daher auch diese zersetzen und da diess vielleicht auf die nämliche Weise geschieht, so kann dadurch die Genauigkeit der Phenolbestimmung beeinträchtigt werden. — Da aber die Prüfung des Kreosotöls meistens ausgeführt wird, um den Werth desselben zu bestimmen zum Desinfectiren, oder zum Conserviren von Holz, die verschiedenen Kresole wahrscheinlich eine gleiche Wirkung ausüben wie Phenol und man diesen Werth in Procenten Phenol ausdrückt, so wird der entstehende Fehler nicht gross, zumal in den durch Fractionirung des Steinkohlentheers erhaltenen Producten das Phenol immer in sehr überwiegender Menge vorhanden ist im Vergleich zu der Quantität seiner Homologen.

Da ich nicht im Besitze reinen Kresols war, auch nicht Zeit hatte, eine der bekannten isomeren Verbindungen zu bereiten, muss ich es unentschieden lassen, ob das besprochene Verfahren auch zur Bestimmung von Körpern dieser Art zu gebrauchen ist.

Ich lasse nun eine detaillirte Beschreibung der Bestimmungsweisen des Phenols folgen.

1. Maassanalytische Bestimmung von Phenol mittelst Bromwassers.

Erfordernisse.

1. Eine Lösung von Natriumhyposulfit, in Volumstärke gleich einer Lösung von Jod, welche 5 Grm. im Liter enthält.
2. Eine filtrirte Lösung von Stärkemehl.
3. Bromwasser von solcher Stärke, dass 50 CC. nach Zersetzung mit Jodkalium 18—20 CC. von der Lösung des Natriumhyposulfits erfordern. Das Bromwasser wird in Flaschen mit gut eingeriebenen Stopfen von mindestens 500—600 CC. Inhalt aufbewahrt.
4. Eine Lösung von Jodkalium, die im Liter 125 Grm. enthält.

Ausführung der Analyse.

Man bereitet eine klare Lösung von der zu untersuchenden Probe von Phenol oder Kreosotöl durch Lösen von 4 Grm. zum Volum von 1000 CC., pipettirt davon 25 CC. in einen Halbliterkolben mit gut eingeschliffenem Glasstopfen, füllt die Flasche schnell mit Bromwasser bis zur Marke, verstopft und schüttelt einige Zeit.

Bevor man das Bromwasser zufügt, pipettirt man 50 CC. desselben in ein 5 CC. der unter 4 erwähnten Jodkaliumlösung enthaltendes Becherglas.

Nach Verlauf einer Viertelstunde entleert man den Inhalt der Flasche in ein geräumiges, 10 CC. der Jodkaliumlösung enthaltendes Becherglas und spült die Flasche zweimal mit Wasser in das Becherglas nach.

Schliesslich bestimmt man das ausgeschiedene Jod in dem Inhalte des grossen wie des kleinen Becherglases mit Hülfe der unter 1. erwähnten Lösung von Natriumhyposulfit, wobei man erst am Ende der Operation Stärkelösung zufügt und abliest, sobald die Blaufärbung nach Verlauf einiger Minuten nicht mehr wiederkehrt.

Berechnung.

Hat man zur Bestimmung 25 CC. der Phenollösung angewandt, worin 0,1 Grm. der Probe, 475 CC. Bromwasser hinzugefügt, zur Titrirung des Bromwassers 50 CC. gebraucht und die ausgeschiedenen Jodmengen mit einer Natriumhyposulfit-Lösung von oben angegebener Stärke bestimmt, so wird die Berechnung sehr erleichtert durch den Gebrauch der Formel:

$$(9,5 a - b) 0,61753,$$

worin a die Anzahl CC. der Natriumsulfit-Lösung angibt, welche verbraucht wurden zur Bestimmung des Bromwasser-Titers und b die Anzahl CC., welche dem Ueberschuss an Brom bei der Probe entsprachen. Die gefundene Zahl gibt die Anzahl der Procente Phenol in der untersuchten Probe an.

II. Maassanalytische Bestimmung des Phenols mittelst des Gemenges von Natriumbromid und Natriumbromat.

Erfordernisse.

1. Eine Lösung von Natriumhyposulfit, die in Volumstärke gleich ist einer 5 Grm. Jod im Liter enthaltenden Jodlösung.
2. Eine Lösung von $5 \text{ NaBr} + \text{NaBrO}_3$, von solcher Stärke, dass 50 CC., vermischt mit 10 CC. der oben erwähnten Jodkaliumlösung und zersetzt durch 5 CC. concentrirte Salzsäure, nach Verdünnung mit etwa 100 CC. Wasser 86—95 CC. von der unter 1 erwähnten Lösung von Natriumhyposulfit bedürfen.

Das Salzgemisch bereitet man, wie schon oben erwähnt, durch Zersetzen einer ziemlich reinen Aetznatronlauge mit einem Ueber-

schuss von Brom, Abdampfen zur Trockne und Zerreiben des Rückstandes, falls man denselben nicht auf einmal in Lösung bringt.

Löst man davon 9 Grm. in 100 CC. Wasser, so erhält man in der Regel eine zu starke Lösung, welche dann nach vorgenommener Untersuchung durch Zusatz von Wasser leicht auf die richtige Stärke gebracht werden kann.

3. Eine filtrirte Lösung von Stärkemehl.

4. Eine Lösung von Jodkalium, 125 Grm. im Liter enthaltend.

Ausführung der Analyse.

Wenn der Titer des Gemenges von Natriumbromid und Natriumbromat nach angegebener Art bestimmt ist, bringt man 25 CC. der Phenollösung, worin 0,1 Grm. der Probe in eine Flasche mit gut eingeschliffenem Stopfen von etwa 250 CC. Inhalt, fügt 100 CC. der titrirten Lösung des Gemenges von $5 \text{ NaBr} + \text{NaBr} \Theta_3$ und schliesslich 5 CC. concentrirte Salzsäure zu. Dann verschliesst und schüttelt man die Flasche.

Nach etwa 15 Minuten öffnet man dieselbe, lässt schnell 10 CC. der unter 4 erwähnten Jodkaliumlösung einfließen, verschliesst wieder und schüttelt einige Zeit.

Man spritzt jetzt den abgenommenen Stopfen in die Flasche ab und bestimmt das ausgeschiedene Jod mit der unter 1 erwähnten Natriumhyposulfit-Lösung unter Zufügung von Stärkelösung gegen Ende der Operation.

Berechnung.

Hat man nach dem genannten Verfahren eine Bestimmung von Phenol ausgeführt, wobei man 0,1 Grm. der Probe, 50 CC. der Lösung des Salzgemenges $5 \text{ NaBr} + \text{NaBr} \Theta_3$ zur Bestimmung des Titers mit Natriumhyposulfitlösung und 100 CC. jener Lösung zur Zersetzung des Phenols verwandt hat, so wird ebenfalls die Rechnung sehr erleichtert durch den Gebrauch der Formel:

$$(2a - b) 0,61753,$$

worin a und b die nämliche Bedeutung haben wie in der vorigen Formel.

Aenderung der Ausführung der Analyse in besonderen Fällen.

Man erkennt leicht, dass es zweckmässig ist, bei Untersuchung von Proben, welche sehr wenig Phenol enthalten, ein Vielfaches von 4 Grm. Substanz abzuwägen und diese Quantität zu 1000 CC. aufzulösen, wobei man nur Sorge zu tragen hat, dass in 25 CC. nicht mehr als 0,1 Grm. reines Phenol enthalten sind.

Macht man in solchen Fällen nur diese Abänderung, so kann man sich doch der beiden Formeln bedienen, wenn man nur die erhaltene Zahl in demselben Maasse erniedrigt, in welchem man beim Abwägen die 4 Grm. vervielfältigt hat.

Haag, im Februar 1876.

Ueber die Zersetzung einiger Ammoniumsalze in wässriger Lösung durch Kalium- und Natriumsalze.

Von

Dr. H. C. Dibbits. *)

Nachdem ich in einer früheren Abhandlung **) gezeigt habe, dass verschiedene Ammoniumsalze, beim Kochen ihrer wässrigen Lösung, eine bestimmte Quantität Ammoniak verlieren, welche, ausser von der Quantität und der Concentration der Lösung und von der Quantität des verdampften Wassers, von der Natur des Salzes abhängt, wandte ich mich zur Bestimmung des entweichenden Ammoniaks aus Lösungen, welche, neben einem Ammoniumsalze, verschiedene Quantitäten eines Kalium- oder Natriumsalzes enthielten. Ich that dieses in der Absicht daraus abzuleiten, ob die beiden Salze sich gegenseitig zersetzen oder nicht. Indem ich z. B. Ammoniumsulfat und Kaliumchlorid im Aequivalent-Verhältnisse zusammen auflöste und die Lösung destillirte, wollte ich mittelst der im Destillate gefundenen Quantität NH_3 prüfen, ob die genannten Salze als solche in der siedenden Lösung bestehen, oder ob sie sich zu Ammoniumchlorid und Kaliumsulfat umsetzen. Während nämlich die Kaliumsalze für sich die Reaction des Destillates nicht beeinflussen, gibt Ammoniumsulfat beim Kochen der Lösung viel mehr NH_3 ab als Ammoniumchlorid, und also wäre es möglich zu entscheiden, welches dieser beiden Ammoniumsalze in der kochenden Lösung vorkommt. In derselben Art habe ich mehrere Combinationen geprüft.

Die Ausführung dieser Versuche nahm ich in derselben Weise vor wie bei meinen früheren Destillationen. Die abgewogenen Salze wurden immer

*) Auszug aus der gleichnamigen Arbeit in Poggend. Annal. Ergänz. Band 7, Seite 462, vom Verfasser für diese Zeitschrift bearbeitet.

**) Pogg. Annal. 150, 260. — Im Auszug: diese Zeitschrift 13, 395.