

Ueber eine Methode zur alkalimetrischen Bestimmung von Phenol.

Von

Dr. R. Bader.

Zur Bestimmung von Phenol sind schon die verschiedenartigsten Vorschläge gemacht worden. Die brauchbarsten Methoden laufen alle darauf hinaus; dasselbe als Tribromphenol zu fällen und das überschüssige Fällungsmittel zurückzutitriren. Versuche einer alkalimetrischen Bestimmung scheiterten, da es an einem geeigneten Indicator fehlte.

Im Verlaufe anderweitiger Untersuchungen kam ich auf die Idee, ob sich nicht auf die Eigenschaft des symmetrischen Trinitrobenzols, mit wässrigen Alkalien eine blutrothe Färbung zu erzeugen, eine Methode zur alkalimetrischen Bestimmung von Phenol gründen liesse. Ich habe den Gegenstand jetzt weiter verfolgt und berichte im Nachstehenden kurz über die gewonnenen Resultate.

Lässt man zu einer wässrigen Lösung von reinem Phenol, die mit einigen Tropfen einer alkoholischen Lösung von symmetrischem Trinitrobenzol versetzt ist, langsam verdünnte Natronlauge tropfen, so bleibt die Flüssigkeit so lange farblos, als noch freies Phenol vorhanden ist, wohingegen sich der geringste Ueberschuss von Alkali durch eine deutliche, zwiebelrothe Färbung zu erkennen gibt. Die erforderliche Trinitrobenzollösung bereitet man sich, indem man eine Messerspitze voll reinen, symmetrischen Trinitrobenzols (Schmelzpunkt 122°) mit 50 cc absolutem Alkohol wiederholt durchschüttelt und filtrirt. Sie darf nur ganz schwach gelblich gefärbt sein und ist vor Licht geschützt aufzubewahren; am besten wird sie von Zeit zu Zeit frisch bereitet.

Will man nun Phenol in wässriger Lösung alkalimetrisch bestimmen, so verfährt man folgendermaassen:

Man stellt sich eine nicht zu verdünnte, farblose Lösung her, die wenn möglich nicht unter 20 g Phenol im Liter enthält, gibt davon 50 cc in ein Becherglas und bringt dazu 2—3 Tropfen (nicht mehr!) der oben erwähnten Trinitrobenzollösung; die Flüssigkeit muss dabei vollkommen klar und farblos bleiben. Hierauf lässt man tropfenweise unter fortwährendem Umschwenken des Glases aus einer Bürette Normalnatronlauge zufließen. Gegen Ende der Reaction bekommt die Flüssigkeit einen kaum merklichen Stich in's Gelbliche. Ist dieser Punkt erreicht, so titriert man am besten in der Weise weiter, dass man allemal

2—3 Tropfen Natronlauge auf einmal zugibt, umschwenkt und dies so oft wiederholt, bis die durch Natron hervorgerufene röthlich gelbe Färbung nicht mehr verschwindet. Die letzten drei Tropfen sind von der Gesamtmenge der verbrauchten Normalnatronlauge in Abzug zu bringen. Die Endreaction erkennt man am deutlichsten, wenn man das Becherglas während des Versuchs auf eine weisse Porzellanplatte stellt.

Was die erhaltenen Resultate anlangt, so lassen dieselben bei Anwendung hinreichend concentrirter Phenollösungen an Genauigkeit nicht das Geringste zu wünschen übrig, wie die unten angeführten Beleganalysen darthun; bei den ersten Titrationen findet man leicht um $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}\%$ zu hohe Werthe. Ich habe, um mich von der Brauchbarkeit der Methode vollkommen zu überzeugen, mehr als ein Dutzend Phenollösungen von verschiedenstem Gehalte untersucht; stets stimmten die bei der Titration erhaltenen Werthe mit den durch Rechnung ermittelten innerhalb der Fehlergrenzen überein. Als Beleg hierfür greife ich zwei beliebige Versuchsreihen heraus:

I. Es wurden 31,979 g Phenol¹⁾ zu einem Liter gelöst; zur Neutralisation erforderten:

50 cc	Phenollösung:	17,05 cc	Normalnatronlauge
50 cc	«	17,05 cc	«
50 cc	«	17,05 cc	«
50 cc	«	17,08 cc	«

Demnach entsprachen 50 cc Phenollösung 17,05 cc Normalnatronlauge oder 1,602 g Phenol; aus der Wägung berechnet sich ihr Gehalt auf 1,599 g Phenol, die Titration ergab also ein Plus von 0,2%.

II. 18,034 g Phenol¹⁾ wurden zu einem Liter gelöst; neutralisirt wurden

50 cc	Phenollösung	von	9,6 cc	Normalnatronlauge
50 cc	«	«	9,55 cc	«
50 cc	«	«	9,6 cc	«
50 cc	«	«	9,7 cc	« (?)

Im Mittel entsprachen 50 cc der Lösung 9,6 cc Normalnatronlauge, gleich 0,9024 g Phenol; aus der Wägung berechnet sich ein Gehalt von 0,9017 g Phenol, es wurden also 0,08% zu viel gefunden.

¹⁾ Ich benutzte hierzu synthetisch dargestelltes Phenol, von E. Merck in Darmstadt bezogen.

Die angeführten Beispiele zeigen zur Genüge, dass die alkalimetrische Methode Resultate liefert, deren Genauigkeit von keiner anderen übertroffen wird.

Zur Entscheidung der Frage, ob sich auch die Homologen des Phenols alkalimetrisch titrieren lassen, habe ich Versuche mit den drei Kresolen angestellt, erhielt aber bei Ortho- und Meta-Kresol ziemlich unsichere Werthe, während Parakresollösung schon durch die ersten Tropfen Alkalilauge eine störende gelbe Farbe annahm.

Ebenso versagt natürlich die Methode bei Brenzcatechin und seinen Isomeren, wohingegen ich nicht zweifle, dass z. B. die Chlorphenole recht gute Resultate ergeben würden.

Hann. Münden, September 1891.

Zur volumetrischen Bestimmung des Zinks.

(Briefliche Mittheilung.)

Von

L. Blum.

Gelegentlich der Veröffentlichung der Donath und Hattensaur'schen Methode zur volumetrischen Bestimmung des Zinks durch Titration mit Ferrocyankalium in ammoniakalisch-weinsaurer Lösung wies ich auf die Fehlerquelle hin, welche durch die gleichzeitige Anwesenheit eines Mangangehaltes in der zu untersuchenden Probe entstehen muss.¹⁾

D. F. Moldenhauer²⁾, welcher die Titration des Zinks zwar in einfach ammoniakalischer Lösung vornimmt, sucht den beregten Uebelstand dadurch zu umgehen, dass er nach der Ausfällung des Eisens durch Ammoniak die kalt gewordene Lösung sammt dem darin suspendirten Eisenhydroxyd mit 1—2 cc einer 10procentigen Lösung von Natriumphosphat versetzt, womit die Abscheidung, respective Ueberführung in unlösliche Verbindungen, des Mangans und der Magnesia bezweckt wird.

Diese Modification ist jedoch nicht einwandsfrei, denn erstens gelingt es nicht, aus einer Chlorammonium enthaltenden ammoniakalischen Lösung durch Natriumphosphat das Mangan vollständig auszufällen, da

¹⁾ Diese Zeitschrift **29**, 271.

²⁾ Chemiker-Zeitung **15**, 223 (1891).