

442. J. Messinger und G. Vortmann: Maassanalytische Bestimmung der Phenole.

[Aus dem anorganischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 14. August.)

Vor einiger Zeit haben wir eine neue Körperklasse jodirter Phenole beschrieben (diese Berichte XXII, 2312), welche bei der Einwirkung von Jod auf die alkalische Lösung der Phenole entstehen. Schon damals erwähnten wir, dass dieses Verhalten der Phenole zur quantitativen Bestimmung derselben benutzt werden kann.

Wir haben die Methode bisher für Phenol, Thymol, Naphtol und Salicylsäure ausgearbeitet.

Bestimmung des Phenols.

Bei der Einwirkung von Jod auf eine alkalische Lösung von Phenol werden auf 1 Mol. Phenol 6 Atome Jod verbraucht. Die Bestimmung geschieht in folgender Weise: 2—3 g des zu untersuchenden Phenols werden in Natron gelöst, so dass auf 1 Mol. Phenol mindestens 3 Mol. Natron vorhanden sind. Die Lösung wird auf 250 oder 500 ccm verdünnt; von dieser Lösung bringt man 5 oder 10 ccm (genau gemessen) in ein Kölbchen, erwärmt auf circa 60° und lässt nun von einer $\frac{1}{10}$ normalen Jodlösung so viel hinzufließen, bis die Flüssigkeit durch überschüssiges Jod stark gelb gefärbt ist, worauf beim Umschütteln ein hochroth gefärbter Niederschlag entsteht. Nach dem Erkalten säuert man mit verdünnter Schwefelsäure an, verdünnt auf 250 oder 500 ccm und filtrirt einen aliquoten Theil (etwa 100 ccm) ab und titrirt denselben mit $\frac{1}{10}$ normaler Natriumthiosulfatlösung, wodurch man den Ueberschuss an Jod erfährt. Die verbrauchte Menge Jod, mit dem Factor 0.123518 multiplicirt, ergiebt die Menge an reinem Phenol.

Der Factor berechnet sich aus dem Verhältnisse:

$$\frac{1 \text{ Mol. Phenol}}{6 \text{ Atome Jod}} = \frac{93.78}{759.24} = 0.123518.$$

Beleganalysen:

1.8873 g Phenol wurden in 3.3 g Natron gelöst und auf 250 ccm Wasser verdünnt.

Angewandt		Verbraucht Jod	Gefunden Phenol	Differenz
ccm	g	g	g	g
5.05	0.03777	0.30800276	0.0380	+ 0.0003
6	0.0448	0.36495862	0.0450	+ 0.0007
5	0.0374	0.3048890	0.0376	+ 0.0002
7	0.0522	0.42399032	0.0523	+ 0.0001
5	0.0374	0.3048890	0.0376	+ 0.0002
8	0.0598	0.47820162	0.0591	— 0.0008

Bestimmung des Thymols.

Aus einer alkalischen Thymollösung wird schon in der Kälte durch Jod sämmtliches Thymol in Form eines braunrothen, flockigen Niederschlages ausgefällt. Hierbei werden auf 1 Mol. Thymol 4 Atome Jod verbraucht. Der Factor, mit dem die verbrauchte Jodmenge multiplicirt werden muss, um die Menge des Thymols zu berechnen, ist also gleich:

$$\frac{1 \text{ Mol. Thymol}}{4 \text{ Atome Jod}} = \frac{149.66}{506.16} = 0.2956772;$$

die Bestimmung geschieht in der Weise, dass man 0.1 bis 0.3 g in Natron löst (1 Mol. Thymol, 4 Mol. Natron), die Lösung mit $\frac{1}{10}$ normaler Jodlösung im Ueberschuss versetzt, hierauf ansäuert und im Uebrigen genau so verfährt, wie bei der Phenolbestimmung.

Beleganalysen:

Angewandt g	Verbrauchtes Jod g	Gefunden g	Differenz g
0.2874	0.96951192	0.2902	+ 0.0028
0.1964	0.658442232	0.1947	— 0.0017
0.3878	1.307096809	0.3863	— 0.0015
0.3832	1.285106364	0.3798	— 0.0034
0.1293	0.4357413072	0.1288	— 0.0005

Bestimmung des β -Naphtols.

β -Naphtol giebt unter denselben Bedingungen wie Phenol einen schmutziggrünen Niederschlag. Auch hier müssen auf 1 Mol. Naphtol 4 Mol. Natron genommen werden.

Der Factor ist gleich:

$$\frac{1 \text{ Mol. Naphtol}}{3 \text{ Atome Jod}} = \frac{143.66}{379.62} = 0.37843106.$$

Beim Naphtol muss ebenfalls die alkalische Lösung, bevor Jod zugegeben wird, auf etwa 50—60° erwärmt werden. Sonst verfährt man genau so, wie beim Phenol.

Beleganalysen:

Angewandt g	Verbrauchtes Jod g	Gefunden g	Differenz g
0.1663	0.438662	0.16600	— 0.00030
0.1102	0.281641	0.10658	— 0.00362
0.1394	0.358407	0.13563	— 0.00377
0.2082	0.540851	0.20467	— 0.00353
0.1738	0.457355	0.17307	— 0.00073

Bestimmung der Salicylsäure.

Salicylsäure haben wir sowohl für sich, als auch gemischt mit Benzoëssäure volumetrisch bestimmt. Auch hier müssen auf 1 Mol. Salicylsäure mindestens 4 Mol. Natron angewendet werden. Wird zu der 50—60° warmen Lösung $\frac{1}{10}$ normale Jodlösung zugefügt, so darf nicht sofort ein Niederschlag entstehen, erst nachdem Jodlösung im Ueberschuss vorhanden ist und man wieder schwach erwärmt hat, entsteht ein lebhaft rothgefärbter Niederschlag, dessen Menge nach dem Ansäuern zunimmt. War zu wenig Alkali vorhanden, so entsteht, noch bevor Jod im Ueberschuss zugesetzt wurde, ein gelblich-weisser Niederschlag; in diesem Falle fügt man noch so viel Alkali hinzu, dass sich dieser noch eben löst und fährt mit dem Zusatz der Jodlösung fort. Die Ausführung der Titration geschieht wie oben.

Der Factor ist gleich:

$$\frac{1 \text{ Mol. Salicylsäure}}{6 \text{ Atome Jod}} = \frac{137.67}{759.24} = 0.18132606.$$

Beleganalysen:

Angewandt		Verbrauchtes Jod g	Gefunden Salicylsäure g	Differenz g
Salicylsäure g	Benzoëssäure g			
0.05	—	0.271820	0.0493	— 0.0007
0.05	—	0.270259	0.04902	— 0.00098
0.1085	—	0.599328	0.10867	+ 0.00017
0.0560	—	0.305907	0.05547	— 0.00053
0.0841	—	0.453866	0.08231	— 0.00169
0.1980	—	1.083160	0.19665	— 0.00135
0.1100	0.1	0.626922	0.11367	+ 0.00367
0.1437	0.15	0.791987	0.14360	— 0.00010

Zum Schlusse möchten wir noch erwähnen, dass das angewandte Alkali frei von Nitrit sein muss, oder man bestimmt die Jodmenge, welche durch eine bestimmte Anzahl Cubikcentimeter der Alkalilauge beim Ansäuern in Freiheit gesetzt wird, in welchem Falle man stets mit einer genau gemessenen Alkalilauge arbeiten muss.

Um ferner Rechnungen zu ersparen, ist es gut folgendes zu berücksichtigen: Bezeichnen wir mit f = den Factor,

mit t = den Titer der Jodlösung,

so ergibt das Product $f \cdot t$ sofort die Menge des betreffenden Phenols in Grammen, welche einem Cubikcentimeter der Jodlösung entspricht.

Was die Zusammensetzung der erhaltenen Niederschläge bei der Titration anbetrifft, verweisen wir auf unsere oben erwähnte Abhandlung, welche wir in nächster Zeit ergänzen werden.

Aachen, am 12. August 1890.

443. Josef Messinger: Zur Kohlenstoffbestimmung organischer Substanzen auf nassem Wege.

[Aus dem anorganischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 14. August.)

Die Methode zur Bestimmung von Kohlenstoff in organischen Substanzen mit Chromsäure und concentrirter Schwefelsäure, ist von mir in diesen Berichten XXI, 2910 ausführlich beschrieben worden. Obzwar ich seitdem sowohl aus diesen Berichten, als auch aus Privatmittheilungen ersehen konnte, dass auch Andere nach meinem Verfahren befriedigende Resultate erhalten haben, war ich dennoch bemüht, die Mannichfaltigkeit der organischen Substanzen in Betracht genommen, Verbindungen verschiedener Körperklassen in den Kreis meiner Untersuchungen zu ziehen.

In der That stiess ich auf Substanzen, bei denen constant 0.8—1 pCt. zu wenig Kohlenstoff erhalten wurde¹⁾, also ein ganz geringer Theil des Kohlenstoffes nicht als Kohlendioxyd, sondern als Kohlenoxyd, beziehungsweise in Form von Kohlenwasserstoffen entw. Der Versuch, das entweichende Gasgemenge durch ein zweites Kölbchen von Chromsäure und Schwefelsäure streichen zu lassen, führte nicht zu dem gewünschten Resultate, da das einmal gebildete Kohlenoxyd durch Chromsäure und Schwefelsäure nicht mehr zu Kohlendioxyd oxydirt wird. Es blieb nichts anderes übrig, als das Gasgemisch durch ein schwach erhitztes Röhrchen mit Kupferoxyd, welches mit Bleichromat gemischt wurde, streichen zu lassen, wobei man durchgehends gute Resultate erzielt. Es genügt eine 15 cm lange Schicht, welche von einem Dreibrenner schwach erhitzt wird. Das Verbrennungsrohr wird auf beiden Enden ausgezogen und braucht so zu sagen nie erneut zu werden, mag die Substanz ausser Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor

¹⁾ Hr. Prof. Kjeldahl theilte mir privatim mit, dass er nach meiner Methode bei einigen Substanzen wohl den richtigen Gehalt an Kohlenstoff erhielt, bei einigen anderen nicht.