

Zur Kresolbestimmung.

Von F. Russig und G. Fortmann.

Vor einiger Zeit veröffentlichte Herr Dr. F. Raschig, Ludwigshafen a. Rh., in dieser Zeitschrift¹⁾ ein Verfahren, Metakresol in Kresolgemischen zu bestimmen, welches in seiner Fabrik bereits seit $1\frac{1}{2}$ Jahren in Tausenden von Fällen ausgeführt wurde und während der ganzen Zeit als zuverlässig und hinreichend genau erprobt worden war. Dasselbe ist leicht und schnell auszuführen, erfordert wenig Apparatur und macht nur geringe Kosten; es ist als Betriebsmethode thatsächlich unübertrefflich.

Im Laboratorium der chemischen Fabrik für Theerproducte von Rud. Rütgers, Schwientochlowitz O.-S., ist seit längerer Zeit eine andere aus Frankreich stammende Methode zur Bestimmung von Metakresol in Gebrauch, welche zwar nicht so einfach und rasch ausgeführt werden kann wie die Raschig'sche Methode, aber dafür etwas höhere Resultate als diese ergibt.

Der Gang der Analyse ist folgender: 50 g des Kresols werden in einem Erlenmeyerkölbchen abgewogen und 125 g Schwefelsäure von 66° Bé. hinzugefügt. Das Gemisch erwärmt sich dabei auf 60—70° C. und wird 1—2 Stunden stehen gelassen; eine weitere künstliche Erwärmung ist nicht nöthig. Der Nitirungsapparat besteht zweckmässig aus einer tubulirten Glasretorte von ca. 1 l Fassung, welche auf ein Sandbad gebracht und deren Destillationsrohr unter Einschaltung einer Waschflasche mit einem gut ziehenden Abzug verbunden wird. Man füllt 400 g Salpetersäure von 40° Bé. in die Retorte und erwärmt bis auf 60° C., worauf die Flamme entfernt wird. Auf den Tubus setzt man darauf mit Hülfe eines gut schliessenden gebohrten Gummistopfens einen cylindrisch geformten Tropftrichter, der so weit sein muss, dass man das Erlenmeyerkölbchen mit Inhalt in denselben rasch hineinstülpen kann, so dass es gefüllt bleibt infolge des äusseren Luftdruckes. Darauf lässt man die Sulfosäure tropfenweise in die heisse Salpetersäure einfließen, was ungefähr $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden dauern möge, und wobei unter

starker Entbindung nitroser Dämpfe und grosser Wärmeentwicklung vollständige Nitrirung erfolgt. Ungefähr 20 Minuten nach beendetem Einlaufen giesst man den Retorteninhalte in eine grössere Porzellanschale, in welcher sich 200 ccm Wasser befinden, und spült die Retorte mit 200 ccm Wasser nach. Man lässt bis zum folgenden Tag stehen, zerdrückt den in der Schale befindlichen Kuchen mittels eines Porzellanspatels und sammelt das Trinitrokresol auf einem gehärteten Filter vor der Saugpumpe. Zum Nachspülen der Schale und Auswaschen der Salpetersäure aus den Krystallen lässt man weitere 200 ccm Wasser in feinem Strahle zufließen, saugt scharf ab, trocknet im Dampfschrank bei 95—100° und wägt.

50 g chemisch reines Metakresol liefern auf diese Weise behandelt 87,8 g = 175,6 Proc. Trinitrokresol, während bei demselben Kresol nach der Methode von Raschig 174,0 Proc. gefunden werden. Eine ganze Reihe von Vergleichsanalysen, von betriebsmässigen Gemischen mit ortho- und para-Kresol und mit Phenol gab ebenfalls stets ein kleines Plus gegenüber der Raschig'schen Methode. — Der Grund dürfte lediglich in der vollkommeneren Nitrirung liegen.

Wie die Raschig'sche ist auch die französische Methode nicht anwendbar bei Gegenwart von mehr als 10 Proc. Phenol oder von viel Xylenolen, doch beeinträchtigt dies keineswegs ihre Brauchbarkeit, da eben in den zur Untersuchung kommenden metakresolreichen Betriebs- und Handelsproducten nicht viel Phenol und Xylenole vorhanden sein sollen.

Zur Betriebscontrole, zur raschen Gewinnung von Vergleichszahlen ist die Raschig'sche Methode vorzuziehen, die Genauigkeit ist mit 1 Proc. genügend gross, und wir haben die Publication von Raschig deshalb mit Freuden begrüsst.

Der Umstand nun, dass Herr Hugo Ditz die Methode von Raschig in dieser Zeitschrift¹⁾ einer Besprechung unterzog und dabei die von ihm und Cedivoda veröffentlichte Bromtitrationmethode²⁾ als rascher und genauer empfahl, veranlasst uns, auch diese

¹⁾ Diese Zeitschr. 1900, S. 759.

Ch. 1901.

¹⁾ Diese Zeitschr. 1900, Heft 42, S. 1050.

²⁾ Diese Zeitschr. 1899, S. 873, 897.

Methode nachzuprüfen, und sind wir dabei zu Resultaten gekommen, welche wesentlich von den von Ditz und Cedivoda gemachten Angaben abweichen, ja direct die Unbrauchbarkeit der Bromtitration auch von Ditz und Cedivoda sogar bei den reinen Kresolen beweisen.

Um von vornherein die Reinheit der von uns zur Titration benutzten 3 Kresole unzweifelhaft darzuthun, geben wir zunächst die Schmelz- und Siedepunkte an, letztere bestimmt mit einem — auf den Siedepunkt des Wassers = 100° — eingestellten Thermometer, also unabhängig vom Barometerstande:

sulfatlösung stets auf ihre Richtigkeit nachgeprüft.

Nachstehend geben wir in tabellarischen Übersichten die Resultate, welche bei Arbeiten nach den angezogenen Versuchen von Ditz und Cedivoda erhalten wurden, wenn man dabei die zum Zurücktitriren gebrauchte Zeit variierte.

A. Parakresol.

(Nach Versuch 3.) 3,2556 g reines Parakresol von den angegebenen Siedegrenzen wurden in 1 l Wasser unter Zusatz von etwas verdünnter Natronlauge gelöst. 25 ccm der Lösung (= 0,08139 g Kresol) wurden mit

Ortho-Kresol Erstarrungspunkt = 28,4° C.	Meta-Kresol fi.	Para-Kresol Erstarrungspunkt = 34,6° C.
Beg. 188,75—189 = 5,5 Proc. 189,5 = 66,5 190 = 94,0 190,5 = 97,0	Beg. 198,5—199,5 = 5 Proc. 200 = 40 200,5 = 90 201 = 93 202 = 95 203 = 97,5	Beg. 199—199,5 = 2 Proc. 200 = 12 200,5 = 93 201 = 95

Was nun die Arbeitsweise selbst anbetrifft, so sei ausdrücklich bemerkt, dass die von Ditz und Cedivoda in der Vorschrift angegebenen Zeitverhältnisse etc. auf das Genaueste innegehalten wurden; ebenso wurden sämtliche Lösungen genau den Anforderungen entsprechend hergestellt, und die Thio-

50 ccm Bromidbromatlösung und 5 ccm conc. Schwefelsäure versetzt, 10 Minuten stehen gelassen, 5 Minuten geschüttelt, durch Glaswolle mit Seesand filtrirt, das Filtrat mit 20 ccm einer 5 proc. Jodkaliumlösung versetzt und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat zurücktitrirt.

Lösung No. 1.

1 ccm Thiosulfatlösung = 0,01239 g Jod
= 0,007810 g Brom
50 ccm Bromidbromatlösung = 50,6 ccm Thiosulfatlösung
(9,9167 g K Br + 2,7833 g K Br O₃ im Liter).

Dauer der Titration	Verbrauchte ccm Thiosulfatlösung	Dem Bromverbrauch entsprechen ccm Thiosulfatlösung	Bromverbrauch	Bromverbrauch, berechnet auf Atome Brom	Bromaufnahme	Gefundene g Kresol, berechnet auf 6 At. Br	Differenz Proc. der angewandten Menge
	ccm	ccm	g	At.	At.	g	Proc.
2 Min.	1,25 1,25	49,35	0,3854	6,40	3,20	0,086823	+ 6,6
4 -	1,80 1,85 1,90	48,75	0,3807	6,3224	3,1612	0,085764	+ 5,4
6 -	2,1 2,1	48,5	0,3788	6,291	3,1455	0,085336	+ 4,8
15 -	2,4	48,2	0,3764	6,251	3,1255	0,08479	+ 4,2

Lösung No. 2.

1 ccm Thiosulfatlösung = 0,01246 g Jod
= 0,007854 g Brom
50 ccm Bromidbromatlösung = 51,1 ccm Thiosulfatlösung

2 Min.	2,05 2,1 2,15	49,0	0,3848	6,3889	3,19445	0,086688	+ 6,5
4 -	2,4 2,5 2,6	48,6	0,3817	6,339	3,1695	0,085989	+ 5,6
6 -	2,7 2,7	48,4	0,3801	6,3125	3,1563	0,085629	+ 5,2

B. Orthokresol.

(Nach Versuch 16 resp. 2.) 1,6038 g Orthokresol in 500 ccm Wasser gelöst, davon wurden 25 ccm (= 0,08019 g Kresol) mit 50 ccm Bromidbromatlösung, 10 ccm Salzsäure (1 : 1) versetzt, eine Minute kräftig geschüttelt, dann versetzt mit 20 ccm Jodkaliumlösung (5 Proc.), eine Stunde unter vollkommenem Lichtabschluss stehen gelassen und mit Thiosulfatlösung zurücktitriert.

Die Lösungen waren dieselben wie beim Parakresol.

ducten abgesehen. Der Fehler liegt nach Vorstehendem darin, dass die Bromabspaltung keine fassbare Grenze zeigt, sondern sich rascher oder langsamer immer weiter fortsetzt. Wird z. B. eine sofort titrierte Probe eine Zeitlang stehen gelassen, so tritt wieder Blaufärbung ein; wird diese wieder durch Zusatz von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ entfernt, so wiederholt sich der Vorgang immer wieder. Offenbar hat auch während der Titration selbst, so rasch sie auch ausgeführt werden möge, das Licht sehr starken Einfluss, der sich nicht

I. Lösung.

Dauer der Titration	Verbrauchte ccm Thiosulfatlösung ccm	Dem Bromverbrauch entsprechen ccm Thiosulfatlösung ccm	Bromverbrauch g	Bromverbrauch, berechnet auf Atome Brom At.	Bromaufnahme At.	Gefundene g Kresol, berechnet auf 6 At. Br g	Differenz Proc. der angewandten Menge Proc.
2 Min.	15,5 15,5 15,6 15,5	35,07	0,2739	4,6168	2,3084	0,092556	+ 15,4
4 -	16,2 16,3 16,4	34,3	0,2679	4,5157	2,2579	0,090528	+ 12,89
6 -	17,2 17,3 17,4	33,3	0,2611	4,402	2,201	0,088028	+ 9,77
15 -	18,0 18,2	32,5	0,2538	4,278	2,139	0,085764	+ 6,95
II. Lösung.							
2 Min.	16,2 16,2	34,9	0,2741	4,6202	2,3101	0,092624	+ 15,5
4 -	16,9 17,1	34,1	0,2678	4,514	2,257	0,090495	+ 12,84
6 -	18,4 18,2	32,8	0,2576	4,342	2,171	0,087047	+ 8,55

C. Metakresol.

(Nach Versuch 11.) 2,8713 g Kresol wurden in 1 l Wasser unter Zusatz von etwas Natronlauge gelöst, davon 25 ccm (= 0,07178 g Kresol) mit 75 ccm Bromidbromatlösung versetzt und nach Versuch 2 wie beim Orthokresol verfahren.

bestimmen, aber auch nicht vermeiden lässt, da man im Dunkeln nicht titrieren kann. Wir zweifeln übrigens keineswegs, dass man unter gewissen Umständen auch die von den beiden Herren angegebenen Resultate finden kann; eine Methode aber, bei welcher das Resultat direct von Zufälligkeiten abhängig ist, dürfte

1 ccm Thiosulfatlösung = 0,01239 g Jod
= 0,007810 g Brom
50 ccm Bromidbromatlösung = 50,6 ccm Thiosulfatlösung.

Dauer der Titration	Verbrauchte ccm Thiosulfatlösung ccm	Dem Bromverbrauch entsprechen ccm Thiosulfatlösung ccm	Bromverbrauch g	Bromverbrauch, berechnet auf Atome Brom At.	Bromaufnahme At.	Gefundene g Kresol, berechnet auf 6 At. Br g	Differenz Proc. der angewandten Menge Proc.
4 Min.	32,0 32,2	42,9	0,3369	6,344	3,172	0,075897	+ 5,4
8 -	32,8 32,9 33,0	42,1	0,3307	6,2274	3,1137	0,07450	+ 3,8

Angesichts dieser mit den reinen Kresolen erhaltenen Resultate wurde von Anstellung weiterer Versuche mit selbsthergestellten Gemischen derselben oder gar mit Handelspro-

doch wohl nicht ganz brauchbar sein, auch wenn sie, wie Ditz in seiner letzten Veröffentlichung angiebt, nur 2 Stunden dauert.

Zum Schluss wollen wir nur noch zum Schlusssatze der Ditz'schen Besprechung (Zeitschr. 1900, S. 1052) bemerken, dass die „in mehrfacher Hinsicht interessante Tatsache“ des Verbrennens von o- und p-Kresol zu Oxalsäure bei Salpetersäureüberschuss in der Siedehitze wohl keiner weiteren Angabe über ihren quantitativen Verlauf bedarf, um daraus sowohl in theoretischer wie in praktischer Hinsicht eine Anzahl von Schlüssen zu ziehen.

Zur Kresolbestimmung.

Von Hugo Ditz.

Die Verfasser vorstehender Abhandlung hatten die Freundlichkeit, mir ihre Arbeit vor der Veröffentlichung einzusenden, wodurch ich in die Lage versetzt bin, auf ihre in derselben gemachten, sich auf meine mit F. Cedivoda publicirte Arbeit¹⁾, sowie auf meine spätere Mittheilung²⁾ beziehenden Angaben sogleich zu antworten.

Bevor ich zur Besprechung der von den Herren Russig und Fortmann angestellten Versuche übergehe, will ich bemerken, dass wir seiner Zeit unsere Versuche, wie dies auch angegeben ist, selbstverständlich mit chemisch reinen Producten angestellt haben. Das Ortho- und Parakresol stammten von Kahlbaum-Berlin, das chemisch reine Metakresol (synthetisch hergestellt) von Kalle & Cie.-Biebrich; das chemisch reine Phenol bezogen wir von einer Wiener Firma, welche ihre chemisch reinen Präparate von Merck-Darmstadt erhält. Das Ortho- und Parakresol, sowie das Phenol zeigten, da schon längere Zeit auf Lager, eine geringe Abweichung in den Schmelzpunkten von den in den Lehr- und Handbüchern für die reinen Producte angegebenen, was auf einen geringen Feuchtigkeitsgehalt schliessen liess. Wir fanden es daher für nöthig, die Producte vor ihrer Verwendung zu fractioniren; wir verworfen $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{3}$ des Destillats als Vorlauf und fingen die folgende Fraction in einem trockenen Kölbchen auf, das sofort mit einem dicht passenden Korkpfropfen verschlossen wurde, in welch' letzterem zwecks Entnahme bei der durch Zurückwägung vorgenommenen Einwage für die Herstellung der Lösungen ein mit einer Kautschukkappe verschliessbares Glasrohr eingeführt war, wie ich dies auch in meiner letzten Mittheilung angegeben habe. Bei unserer zweiten Versuchsreihe hatten wir, wie angegeben, die so erhaltenen Producte nochmals fractionirt und abermals den

zuerst abfliessenden Theil als Vorlauf verworfen. Das frisch bezogene Metakresol, von dessen Reinheit wir uns durch eine Probedestillation überzeugten, wurde direct als solches verwendet.

Ich will des Weiteren bemerken, dass wir, wie angegeben, unsere Versuche mit verschiedenen Lösungen der reinen Producte anstellten, und dass, abgesehen von der grossen Zahl von Vorversuchen, die nur zum geringsten Theile in unserer Mittheilung angegeben sind, jeder der angegebenen Versuche 3—4mal und auch öfter angestellt wurde, um jede Irrung auszuschliessen. Die Titer der verwendeten Lösungen wurden auf zwei Urteritersubstanzen gestellt, in kurzen Zeiträumen auf ihren Wirkungswerth untersucht, die sämmtlichen vorgenommenen Berechnungen auf das Genaueste revidirt.

Russig und Fortmann geben, um von vornherein die Reinheit der von ihnen benutzten Kresole unzweifelhaft darzuthun, die Schmelz- und Siedepunkte an. Ich habe, wiewohl wir, wie schon erwähnt, sowohl die Schmelzpunkte als auch die Siedegrenzen der angewendeten Producte wiederholt bestimmten, von der Angabe derselben abgesehen, aus dem einfachen Grunde, weil diese Zahlenwerthe für die reinen Producte in den verschiedenen Lehr- und Handbüchern ganz bedeutend variiren. So z. B. sind in Lunge-Köhler's ausgezeichnetem Buche über „Die Industrie des Steinkohlentheers“ 1900, S. 198 folgende Angaben enthalten: „Das Orthokresol schmilzt bei 31° und siedet bei 185 bis 186°. Eine neuere Bestimmung von Béhal ergab den Schmelzpunkt 30° und den Siedepunkt 188,5°. Das Parakresol hat den Schmelzpunkt 36,5 und siedet bei 199°. Das Metakresol siedet bei 195—200°.“ — In Richter's „Organische Chemie“ 1898, Bd. II, S. 143 finde ich

	Schmelzpunkt	Siedepunkt
für das Orthokresol . . .	31°	188°
- - Metakresol . . .	4°	201°
- - Parakresol . . .	36°	198°

Nach Beilstein, Organische Chemie 1896 hat

	Schmelzpunkt	Siedepunkt
das Orthokresol . . .	30°	190,8°
- Metakresol . . .	—	202,8°
- Parakresol . . .	36°	201,8°

Russig und Fortmann bemerken ausdrücklich, dass, was die Arbeitsweise anbelangt, die von uns in der Vorschrift angegebenen Zeitverhältnisse etc. auf das Genaueste innegehalten wurden. Ebenso wurden sämmtliche Lösungen genau den Anforderungen entsprechend hergestellt und die Thiosulfatlösung stets auf ihre Richtigkeit nachgeprüft. Trotz der „ausdrücklichen Be-

¹⁾ Z. f. angew. Chemie 1899, 873, 897.

²⁾ ibid. 1900, 1050.