

Leider war das uns zur Verfügung stehende Präparat recht kompliziert zusammengesetzt: 1 g enthielt 4,099 Millimole Mn_3C , 3,038 Millimole MnO , 0,283 Millimole $FeSi_2$, 0,042 Millimole Fe_2P , 0,003 Millimole Fe_3C und 1,798 Milliatome Graphit. Die Verbrennungs-

+ 17 kcal, während aus Ruff-Gerstens Bestimmungen an einem reineren Präparat +27 kcal resultieren. Le Chateliers Wert ist ähnlich. Wir halten ihn für zu hoch, da doch vielleicht nicht alles Mn zu Mn_3O_4 oxydiert worden war. Unsere Hilfssubstanz war sicherer

Zusammenstellung der Bildungswärmen in kcal mit ihren mutmaßlichen Fehlergrenzen.

	Bei konstantem Volumen				Bei konstantem Druck			
	Mn	Fe	Co	Ni	Mn	Fe	Co	Ni
MeO	+ 96,2 0,70%	+ 64,0 1 0%	(+ 57,5) *	+ 58,6 1 0%	+ 96,5 0,70%	+ 64,3 1 0%	(+ 57,8) *	+ 58,9 1 0%
Me ₃ O ₄	+ 343,8 0,30%	+ 265,7 0,20%	(+ 193) *	—	+ 345,0 0,30%	+ 266,9 0,20%	(+ 194) *	—
Me ₂ O ₃	—	+ 197,6 0,40%	—	—	—	+ 198,5 0,40%	—	—
MeCO ₃	+ 218,2 0,40%	+ 171,7 0,50%	—	—	+ 219,1 0,40%	+ 172,6 0,50%	—	—
MeO+CO ₂	+ 27,7 2-30%	+ 13,4 11 0%	—	—	+ 28,3 2-30%	+ 14,0 11 0%	—	—
MMe ₃ C	+ 23 100%	— 5,4 30 0%	—	— 9,2 100%	+ 23 10 0%	— 5,4 30 0%	—	— 9,2 100%
Me(Co) ₅	—	+ 54,4 50% (wegen CO)	—	—	—	+ 57,3 50% (wegen CO)	—	—

*) Nicht in unserem Institut bestimmt, wahrscheinlich zu klein.

wärmen von Graphit, MnO und Fe_3C haben wir bestimmt, die von $FeSi_2$ und Fe_2P mußten aus denen der Komponenten nach Abzug der zu etwa 20 kcal geschätzten Bildungswärmen berechnet werden. 384 cal mußten pro g Einwaage in Abzug gebracht werden. Da die Analyse des Verbrennungsproduktes Schwierigkeiten machte (es wurde nur nachgewiesen, daß der Phosphor quantitativ zu Phosphat oxydiert wurde), halfen wir uns mit der Annahme, daß wie bei der Verbrennung von Mn und MnO im Mittel 55% zu Mn_3O_4 oxydiert worden waren. Wären es 60% gewesen, so würde die Bildungswärme um 3 kcal höher ausfallen. Nach allen Korrekturen erhielten wir für die 4,099 Millimole Mn_3C in 1 g Einwaage 1741, 1722, 1710 und 1737 cal Wärmeentwicklung, pro mol $[Mn_3C]$ + 421 kcal, einen Wert, der gewiß um mehrere Prozente unsicher ist. Die Bildungswärme aus Metall und β -Graphit ist danach

als die der früheren Forscher, unser Präparat unreiner, wir schlagen daher vor, mit dem Mittelwert + 23 kcal, der um 10% unsicher sein kann, zu rechnen.

Zusammenfassung.

In der calorimetrischen Bombe wurde eine Reihe von Oxydations- und Reduktionswärmen von Mangan-, Eisen- und Nickelverbindungen neu bestimmt, wobei eine sichere und wirksame Hilfssubstanz benutzt wurde, und man durch Analysen und Wägungen die Reaktionsprodukte feststellte. Meist wurden höhere Bildungswärmen der Verbindungen abgeleitet, als bisher angenommen wurden; die Unterschiede sind zum Teil erheblich. Die Bildungswärmen der Oxyde, Carbonate und Carbide von Mangan, Eisen und Nickel nehmen mit steigender Ordnungszahl regelmäßig ab; die Arbeit wird fortgesetzt. [A. 106.]

Über Bestimmung und Extraktion der Phenole in den Abwässern der Braunkohlenschwelereien.

Von Professor Dr.-Ing. P. ROSIN, Dresden, und Dr.-Ing. H. JUST, Dresden.

(Eingeg. 24. Mai 1929.)

(Fortsetzung aus Heft 40, S. 968.)

Inhalt: Entwicklung analytischer Verfahren zur Phenolbestimmung in Braunkohlen-Schwelwässern*).

Wir gingen nunmehr daran, die Schwelwasserphenole gewichtsanalytisch nach der Äthermethode zu bestimmen, woraus sich neue Anhaltspunkte für die Richtigkeit der Chinolinmethode ergeben sollten.

Ullrich und Kather fanden bei Kokerei-Ammoniakwasser beide Methoden übereinstimmend, beschreiben aber leider nicht genau, wie sie die Äthermethode ausführen. Über die Ausführung bestehen ja zunächst auch keine Zweifel: Extraktion im Scheidetrichter mit genügender Menge Äther, Trocknen des Ätherextraktes über Natriumsulfat, Abfiltrieren, Abdestillieren des Äthers, Aufnehmen mit Benzol, Ausziehen der Phenole aus der benzolischen Lösung mit 10%iger Natronlauge, Waschen der Lauge mit Äther zur Entfernung der Neutralöle, hierauf Neutralisieren der Phenolatlösung mit Schwefelsäure, Ausschütteln der freien Phenole mit Äther, Wiedertrocknen der ätherischen Lösung über Natriumsulfat und Abfiltrieren, schließlich Abdestillieren des Äthers. Schwierigkeiten fanden wir nur im letzten Teil der Methode, wo es sich um Vertreibung der letzten Äthermengen handelt, welchen Vorgang wir als „Trocknung der Phenole“ bezeichnen. Diese

hat so zu erfolgen, daß der Äther quantitativ vertrieben wird, ohne daß gleichzeitig Phenole verflüchtigt werden. Das erfordert vor allem die Einhaltung einer ganz bestimmten Trocknungstemperatur. Ähnliche Verhältnisse hatten wir gelegentlich anderer Arbeiten bei Kreosotbestimmungen in Schwelteeren vorgefunden. Hier erhielten wir gut übereinstimmende Werte, wenn wir bei der Trocknung folgendermaßen verfahren: Vertreiben der Hauptäthermenge auf dem Wasserbad, dann 20 Minuten langes Erwärmen im Trockenschrank bei 50° (wobei sich die Phenole in einer Kristallschale befanden), nach dem Abkühlen erstmaliges Wägen. Es wurde dann noch ein- bis zweimal je 10 Minuten in den 50° warmen Trockenschrank eingestellt, worauf praktisch Gewichtskonstanz erreicht war.

In der gleichen Weise versuchten wir zunächst die Trocknung der Schwelwasser-Phenole. Wir nennen die gewichtsanalytisch erhaltenen Phenole „Roh-Phenole“, da sie, wie oben erörtert, vermutlich Fettsäuren enthalten.

Versuch 27. 500 ccm Schwelwasser werden mit 1mal 100 und 3mal 50 ccm Äther extrahiert. Weiterverarbeiten des

*) Vgl. Inhaltsangabe der gesamten Arbeit in Heft 40, 968.

Extraktes, wie oben beschrieben. Die Phenolatlösung wird mit Wasser auf 250 ccm gebracht.

a) 100 ccm davon (200 ccm Schwelwasser entsprechend) werden zur gewichtsanalytischen Phenolbestimmung verwandt (s. oben).

Tabelle VIII (Trocknung der Rohphenole).

Temperatur °C	Trocknungs- dauer Min.	g Rohphenole gewogen	g Rohphenole im l
50	20	0,8790	4,39
50	10	0,8600	4,24
50	10	0,8230	4,12
			4,18

Für das gleiche Schwelwasser waren oben (Versuch 9/10) nach der Chinolinmethode 5,5 g Phenol/l errechnet worden. Wenn gewichtsanalytisch nur 4,2 g Roh-Phenol/l gefunden wurden, so konnte das daran liegen, daß diese Rohphenole Bestandteile enthielten, die wesentlich mehr als dieser Berechnung zugrunde gelegte drei Atome Br pro Molekül banden, womit sich dann die Voraussetzung für unsere titrimetrische Phenolbestimmung als falsch erwiesen hätte. Um das festzustellen, wurden die zuletzt gewogenen 0,8230 g Phenole (entsprechend 200 ccm Schwelwasser) in wenig verdünnter Natronlauge und Wasser gelöst, aufgefüllt und eine 5 ccm Schwelwasser entsprechende Menge 2 Stunden bromiert.

Verbraucht: 0,0525 g Br, entspr. 2,41 g Phenol/l, entspr. 57,7% der gelösten Menge, entspr. 44,0% der Chinolinmethode.

Der Bromverbrauch ist über Erwarten gering, so daß sich die Annahme eines Bromverbrauches von mehr als drei Atomen pro Molekül erübrigt. Sieht man von der Möglichkeit ab, daß die Phenole durch die Trocknung zersetzt worden sind und deshalb weniger Brom aufnehmen, so ist also ein Verlust von 56% der bromierbaren Bestandteile eingetreten, entweder durch unvollständige Extraktion oder durch Phenolverflüchtigung beim Verdampfen des Äthers und beim Trocknen. Dagegen enthält das Rohphenol offenbar unbromierbare Substanzen, da der Bromverbrauch nur einem Reinphenolgehalt von 57,7% entspricht.

b) 50 ccm der Phenolatlösung (100 ccm Schwelwasser entsprechend) werden auf 1000 ccm aufgefüllt, 25 ccm hiervon, entsprechend 2,5 ccm Schwelwasser, werden 2 Std. bromiert.

Verbraucht: 0,0469 g Br = 4,27 g Phenol/l (Phenolzahl) = 77,7% der bei Extraktion mit Chinolin-Benzol gefundenen Menge (5,5 g).

Hiernach würde der Verlust von 56% der Phenole (berechnet nach der Chinolinmethode) zu 22,3% auf unvollkommene Extraktion durch Äther, zu 33,7% auf Trocknungsverluste entfallen.

Auf diese Weise war also die absolute Richtigkeit der Chinolinmethode nicht zu beweisen. Die Versuche gingen nun darauf aus, an Stelle des Rohphenols, das seiner Herstellungsart nach auch unbromierbare Fettsäuren enthalten konnte, ein Produkt zu bekommen, das die Phenole in möglichst großer Reinheit enthielt. Dieses Produkt war erst gewichtsanalytisch zu bestimmen und hierauf zu bromieren. Der aus dem Bromverbrauch errechnete Phenolgehalt mußte mit dem gewichtsanalytisch bestimmten übereinstimmen. Eine Grundlage für die Trennung der Phenole und der Fettsäure gibt ihr verschieden saurer Charakter. Die Fettsäuren sind stärkere Säuren als die Kohlensäure, während die Phenolate nach Literaturangaben durch Kohlensäure zersetzt werden.

c) Auf Grund dieser Überlegung werden die restlichen 100 ccm der Phenolatlösung (entspr. 200 ccm Schwelwasser) nach Auswaschen der Neutralöle mit 2mal 20 ccm Äther mit Schwefelsäure angesäuert und hierauf mit Natriumbicarbonat

im Überschuß versetzt. Diese Lösung wird mit Äther extrahiert. Weiter wird wie unter a) verfahren.

Gewicht des bei 50° getrockneten Phenols: 0,64 g, entspr. 3,20 g/l.

Die Phenole werden darauf in Natronlauge und Wasser gelöst, aufgefüllt und ein Teil, entspr. 5 ccm Schwelwasser, 2 Std. bromiert.

Verbraucht: 0,0645 g Br, entspr. 2,96 g Phenol/l, entspr. 92,5% der gelösten Menge.

Die Abtrennung der Fettsäuren durch Bicarbonat scheint im wesentlichen gelungen. Aus dem Bromverbrauch errechnet sich für das gereinigte Phenol ein Reinheitsgrad von 92,5%, während sich für das Roh-Phenol (unter a) nur ein Reinheitsgrad von 57,7% errechnet. Geringe Mengen Fettsäuren können aber auch infolge der Dissoziation der fettsauren Salze in das gereinigte Produkt gelangen, so daß sich ein völlig von Fettsäure freies Produkt gar nicht erwarten ließ.

Versuch 28. 500 ccm Schwelwasser werden mit 1mal 150 ccm und 4mal 100 ccm Äther ausgeschüttelt. Die letzten 100 ccm Äther färben sich hierbei nur noch ganz schwach gelb. Der Ätherextrakt wird nach dem Trocknen abdestilliert und der Rückstand mit Benzol aufgenommen. Die benzolische Lösung wird mit Benzol auf 100 ccm gebracht.

1. 50 ccm der benzolischen Lösung, entsprechend 250 ccm Schwelwasser, werden mit NaOH extrahiert und die Phenolatlösung auf 250 ccm gebracht.

a) 50 ccm davon werden auf 1000 ccm gebracht, 50 ccm hiervon, entspr. 2,5 ccm Schwelwasser, werden 2 Std. bromiert.

Verbraucht: 0,0455 g Br, entspr. 4,14 g Phenol/l (Phenolzahl), entspr. 75,3% der Chinolinmethode.

Trotzdem mit bedeutend mehr Äther extrahiert wurde als in Versuch 27, bleibt der Wascheffekt wieder um etwa 25% hinter der Chinolinmethode zurück.

b) 100 ccm Phenolatlösung, entspr. 100 ccm Schwelwasser, werden zur gewichtsanalytischen Phenolbestimmung verwandt. Gewicht des bei 50° getrockneten Rohphenols 0,388 g : 3,88 g/l.

Das Rohphenol wird hierauf in Natronlauge und Wasser gelöst und ein Teil entspr. 2,5 ccm Schwelwasser 2 Std. bromiert.

Verbraucht: 0,0327 g Br, entspr. 2,97 g Phenol/l, entspr. 76,5% der Äthermethode, entspr. 54,0% der Chinolinmethode.

Der Phenolgehalt des Rohphenols, gefunden durch Bromierung, ist in diesem Falle mit 76,5% etwas höher als im Versuch 27, vielleicht weil infolge etwas stärkerer Trocknung überwiegend Fettsäuren verdampft sind.

2. Der Rest der benzolischen Lösung (50 ccm entspr. 250 ccm Schwelwasser) wird wieder auf ein möglichst hochprozentiges Phenolgemisch verarbeitet. Dies wird diesmal in der Weise versucht, daß das Gemisch von in Benzol gelösten Phenolen und Fettsäuren mit einer NaHCO_3 -Lösung ausgeschüttelt wird. Hierbei werden die Fettsäuren in erster Linie als Natriumsalze in Lösung gehen. — Es wird mit 6mal 20 ccm 10%iger NaHCO_3 -Lösung ausgeschüttelt. Der Bicarbonatextrakt (I) ist zunächst bordeauxrot, zuletzt nur ganz schwach gelb gefärbt. Dann wird mit 10%iger NaOH ausgeschüttelt: der Extrakt (II) sieht hellbraun aus. Extrakt I soll sämtliche Fettsäuren, Extrakt II fettsäurefreie Phenole enthalten.

a) Gewichtsanalytische Bestimmung des Bicarbonatextraktes (I). Gewicht des bei 50° getrockneten Produktes: 0,8145 g : 3,26 g/l. Das Produkt wird hierauf in NaOH und Wasser gelöst, aufgefüllt und ein Teil, entspr. 5 ccm Schwelwasser, 2 Std. bromiert.

Verbraucht: 0,0495 g Br, entspr. 0,90 g Phenol/l, entspr. 69% der gelösten Menge.

b) Gewichtsanalytische Bestimmung des NaOH-Extraktes (II). Gewicht der Phenole (bei 50° getrocknet): 0,2320 g : 0,93 g/l. Es wird wieder in NaOH und Wasser gelöst und ein Teil der Lösung, entspr. 12,5 ccm Schwelwasser, 2 Std. bromiert.

Verbraucht: 0,0495 g Br., entspr. 0,90 g Phenol/l, entspr. 97% der gelösten Menge.

Wie man sieht, ist eine Trennung von Fettsäuren und Phenolen nicht erzielt worden. Ein großer Teil der Phenole ist im Bicarbonatextrakt, der davon 69% ent-

hält. Dagegen ist der Hauptzweck des Versuches, ein fettsäurefreies Phenolgemisch zu erhalten, noch besser als im Versuch 27 gelungen: Das aus dem NaOH-Extrakt gewonnene Produkt ergibt bei der Bromierung nach unserer Berechnung einen Phenolgehalt von 97%.

Wir haben dieses Ergebnis in einer Anzahl von weiteren Versuchen, von deren Mitteilung wir absehen, bestätigt gefunden. Es erschien uns damit glaubhaft gemacht, daß sich die Schwelwasserphenole nach der Chinolinmethode bei Berechnung auf Grund einer Bromaufnahme von drei Atomen je Molekül und eines mittleren Molekulargewichts von 109 gut bestimmen lassen, daß also unsere „Phenolzahl“ nicht nur Vergleichswerte, sondern tatsächlich mit großer Annäherung die Gramm Phenol/l Schwelwasser angibt. Es ergibt sich weiter aus unseren Versuchen, daß die Äthermethode als gewichtsanalytische Phenolbestimmungsmethode für Schwelwasser ungeeignet ist, da einerseits die Phenole nur zu 75% extrahiert werden und weitere Verluste beim Entfernen des Äthers eintreten, andererseits das erhaltene Produkt ein schwer trennbares Gemisch von Phenolen und Fettsäuren darstellt. Auch hierüber wurden noch weitere Versuche gemacht, die hier unveröffentlicht bleiben können.

Neues gewichtsanalytisches Verfahren.

Da für uns neben der Chinolinmethode ein gewichtsanalytisches Verfahren von Wert war, schlugen wir zu diesem Zweck einen neuen Weg ein, indem wir zunächst wie bei der Chinolinmethode mit Chinolin-Benzol extrahierten und den Extrakt mit NaOH auszogen. Dann wuschen wir mit Äther zur Entfernung der neutralen Bestandteile und arbeiteten im übrigen nach der Äthermethode weiter. Für die Trocknung wählten wir diesmal mit geringen Abänderungen das von Erdmann-Dolch⁹⁾ zur Kreosotbestimmung in Teeren angegebene Verfahren, das bei sehr guter Übereinstimmung der Resultate mit geringeren Phenolverlusten arbeitet als unsere bisherige Methode. Das neue Verfahren garantiert im Gegensatz zur Äthermethode auf bequeme Weise eine vollständige Extraktion und arbeitet überdies rascher, da das Abdestillieren des Extraktionsmittels fortfällt. Eine Trennung von Phenolen und Fettsäuren erfolgt naturgemäß auch hier nicht. Der Phenolgehalt des Rohphenols ist aber leicht durch Auflösen und Bromieren zu ermitteln.

Aus unseren Versuchen hatten sich nunmehr drei Arbeitsmethoden ergeben, die wir immer wieder anwandten, und die wir folgendermaßen benennen:

- Reinphenolbestimmung (Chinolinmethode, titrimetrisch).
- Rohphenolbestimmung (gewichtsanalytisch).
- Reinphenolbestimmung im Rohphenol.

In vielen Fällen war uns eine Bestimmung nach Methode I ausreichend; in wichtigen Fällen zogen wir Methode II und III heran.

Im folgenden geben wir eine kurze Beschreibung unserer Methoden:

a) Reinphenole (titrimetrisch).

1. Extraktion. 50 ccm Schwelwasser werden in einem Scheidetrichter abgemessen und mit 0,5 ccm 15%iger Schwefelsäure versetzt. Hierauf werden 20 ccm Chinolin-Benzol in einer Mensur abgemessen und das Schwelwasser damit gut durchgeschüttelt (1 bis 2 Minuten). Nachdem Schichtentrennung ein-

getreten ist, läßt man die untere wäßrige Schicht durch den Hahn ab und gießt hierauf das Benzol-Chinolin, das völlig klar sein muß, durch den oberen Tubus in ein Becherglas. Das Ausschütteln wiederholt man noch dreimal mit je 20 ccm Benzol-Chinolin, worauf das Schwelwasser erschöpfend extrahiert ist. Will man sich überzeugen, so schüttelt man noch ein fünftes Mal mit 20 ccm Benzol-Chinolin, zieht die wäßrige Schicht ab, gibt einige Kubikzentimeter 10%ige NaOH zu und schüttelt: die NaOH muß farblos bleiben. Sollte doch noch eine Braunfärbung eintreten (das Schwelwasser würde dann ganz ungewöhnlich große Mengen Phenol enthalten), so hebt man die Lauge auf, um sie später mit der Hauptmenge zu vereinigen.

Die vereinigten Chinolin-Benzol-Extrakte werden nun in einem neuen Scheidetrichter mit 1mal 20 und 2mal 10 ccm NaOH ausgeschüttelt. Man läßt jedesmal sauber absitzen und zieht die Natronlauge unten ab. Ist die Natronlauge beim dritten Male noch nicht fast farblos, so wird noch ein viertes Mal mit weiteren 10 ccm 10%iger Lauge geschüttelt. Die Lauge, die nunmehr die gesamten im Schwelwasser enthaltenen Phenole als Natriumphenolat enthält, wird im Maßkolben mit dest. Wasser auf 1000 ccm aufgefüllt.

2. Bromierung. Man gibt nun in eine 200 bis 300 ccm fassende, mit eingeschliffenem Stöpsel versehene Flasche (Reagenzienflasche) je 50 ccm der Lösungen von 1,670 g KBr bzw. 6,000 g KBrO₃ im Liter, fügt 50 ccm Phenolatlösung (entspr. 2,5 ccm Schwelwasser) hinzu und säuert mit 10 ccm 15%iger H₂SO₄ an, wodurch das Brom in Freiheit gesetzt wird. Man schließt sofort, schüttelt gut durch und überläßt die Lösung 2 Std. sich selbst, worauf die Bromierung beendet ist. Dann öffnet man schnell, läßt 20 ccm 10%ige KJ-Lösung zulaufen und schüttelt durch. Nach 10 Minuten spült man den Inhalt der Flasche in eine weiße Porzellanschale und titriert das ausgeschiedene Jod, das dem nicht verbrauchten Brom äquivalent ist, unter Anwendung von Stärkelösung als Indikator zurück.

Die Berechnung der Phenole aus dem Bromverbrauch erfolgt, wie bei Versuch 1 angegeben. Die Menge der Phenolatlösung zur Bromierung ist so abzumessen, daß vom angewandten Brom nicht mehr als etwa ein Drittel verbraucht wird, da die Bromierung nur bei genügendem Bromüberschuß vollständig verläuft.

b) Rohphenolbestimmung (gewichtsanalytisch).

Die Extraktion und Gewinnung der Natrium-Phenolat-Lösung erfolgt genau, wie oben beschrieben. Die zu extrahierende Menge Schwelwasser wird so gewählt, daß man mit einer Auswaage von 0,5 bis 1 g Rohphenol rechnen kann, wozu im allgemeinen 50 bis 100 ccm erforderlich sind. Ist nur wenig Material vorhanden, so kann die Extraktion aber auch schon mit 10 ccm Schwelwasser mit einer praktisch hinreichenden Genauigkeit ausgeführt werden. Dementsprechend sind die oben angegebenen Mengen Extraktionsmittel zu vergrößern oder zu verringern. Die unverdünnte Phenolatlauge wird unter Kühlung mit etwa 20%iger H₂SO₄ neutralisiert und schwach sauer gemacht, nachdem man vorher mit 2mal 20 ccm Äther zur Entfernung der Neutralöle ausgeschüttelt hat. Die freien Phenole werden nunmehr durch viermaliges Ausschütteln mit je 20 ccm Äther (bei 50 bis 100 ccm Schwelwasser), bei geringeren Mengen entsprechend weniger, extrahiert, wobei die wäßrige Schicht wieder unten abgelassen wird, während die ätherische Schicht durch den oberen Tubus in ein trockenes Kölbchen abgegossen wird. Eine gute Trennung der Schichten wird hier, wie auch schon bei der Chinolin-Benzol-Extraktion, außerordentlich beschleunigt, wenn man an den Tubus des Scheidetrichters kurz das Vakuum einer Wasserstrahlpumpe anlegt. Der Ätherextrakt bleibt nunmehr eine Nacht über Natriumsulfat stehen (5 bis 10 g) und wird dann durch ein trockenes Filter in einen Fraktionierkolben von etwa 50 ccm Inhalt filtriert, auf dessen dicht über dem Ansatzrohr abgesprengten Hals ein Tropftrichter aufgesetzt ist. Der Fraktionierkolben, dessen Gewicht etwa 25 g beträgt, wurde vorher auf der analytischen Waage genau gewogen. Denjenigen Teil des Ätherextraktes, dessen Menge sich durch den zum Auswaschen des Natriumsulfates und des Filters benötigten trockenen Äther auf etwa 120 ccm vermehrt hat, der zunächst im Fraktionierkolben keinen Platz findet, läßt man während des Abdestillierens aus dem Tropftrichter langsam zutropfen.

⁹⁾ Erdmann-Dolch, Die Chemie der Braunkohle 1927, 197.

Das Abdestillieren des Äthers erfolgt durch Einstellen in Wasser von 50° am absteigenden Kühler. Wenn im Kühler kein Äther mehr kondensiert wird, nimmt man den Fraktionierkolben heraus und kühlt an der Wasserleitung. Hierauf wird im Exsikkator 5 Minuten scharf mit der Wasserstrahlpumpe abgesaugt und darauf erstmalig gewogen. Dann wird der offene Kolben 5 Minuten in 50° warmes Wasser eingestellt, abgekühlt, 5 Minuten evakuiert und wieder gewogen. Diese Operation wird so lange fortgesetzt, bis die Gewichtsabnahme weniger als 5% des Phenolgewichtes beträgt, was im allgemeinen nach dem zweiten oder dritten Male der Fall ist.

c) Reinphenolgehalt des Rohphenols.

Das Rohphenol wird unter Zusatz von einigen Tropfen Natronlauge in Wasser gelöst und im Maßkolben auf ein passendes Volumen gebracht. Ein aliquoter Teil wird dann in der unter I beschriebenen Weise bromiert und aus dem Bromverbrauch der Reinphenolgehalt berechnet.

Ein uns neu zur Verfügung gestelltes Schwelwasser von Edderitz wurde in der beschriebenen Weise vollständig untersucht.

Versuch 29. Für jede Einzelbestimmung werden 50 ccm Schwelwasser verwandt, denen bei „Extraktion aus saurer Lösung“ 1 ccm 15%ige Schwefelsäure zugesetzt wurde.

1. Reinphenolbestimmung. Aus neutraler Lösung: 6,36 g/l (Phenolzahl). Aus saurer Lösung: 6,36 g/l (Phenolzahl).

2. Rohphenolbestimmung. Wir bringen den Trocknungsprozeß der neutral extrahierten Rohphenole diesmal ausführlich, um den gleichmäßigen Verlauf beim Arbeiten nach dem neuen Trocknungsverfahren zu zeigen. Späterhin muß das aus Platzmangel unterbleiben.

Tabelle IX.

Trocknung der Rohphenole	a		b	
	g Phenol im l	Gew.- verl. %	g Phenol im l	Gew.- verl. %
Äther, abdest., 5 Min. evak.	10,24	—	10,64	—
5 Min. auf 50° erw., 5 Min. evak.	8,88	13,3	9,22	13,3
5 " " 50° " 5 " "	8,22	7,4	8,38	9,1
5 " " 50° " 5 " "	7,96	3,2	8,05	3,9

Endgewicht der getrockneten Rohphenole.

Neutral extrahiert:

a) 7,96 g/l

b) 8,05 g/l

Mittel 8,00 g/l

Sauer extrahiert:

a) 10,86 g/l

b) 11,34 g/l

Mittel 11,10 g/l

3. Reinphenolbestimmung in den Rohphenolen.

Neutral extr. Rohphenole:

a) 5,19 g/l

b) 5,05 g/l

Mittel 5,12 g/l

= 81% d. dir. Best.

Sauer extr. Rohphenole:

a) 5,56 g/l

b) 5,41 g/l

Mittel 5,46 g/l

= 86% d. dir. Best.

Die Gegenüberstellung der Ergebnisse aus neutralem und angesäuertem Schwelwasser zeigt wieder die schon weiter oben (Versuch 6) in beiden Fällen gefundene völlige Übereinstimmung bei der Reinphenolbestimmung. Dagegen werden bei der Rohphenolbestimmung 3,1 g/l oder fast 40% mehr aus saurer Lösung extrahiert als aus der neutralen. Diese 3,1 g erweisen sich also als völlig unbromierbar, wie wir das oben für eine Anzahl Fettsäuren nachgewiesen hatten. Dementsprechend wird auch bei der Reinphenolbestimmung in den neutral wie in den sauer extrahierten Rohphenolen fast ganz das gleiche gefunden. Der geringe Mehrbefund im Reinphenolgehalt bei den sauer extrahierten Rohphenolen erklärt sich ohne weiteres durch einen prozentual geringeren Verdampfungsverlust an Reinphenolen bei der etwa 40% größeren Menge der sauer extrahierten Rohphenole; denn Phenolverluste sind auch bei der vorsichtigen Trocknung nach Erdmann-Dolch nicht ganz zu vermeiden. Sie betragen beim sauer extrahierten Rohphenol mit 5,46 g/l Reinphenolgehalt 14%, beim neutral extrahierten mit 5,12 g Reinphenol/l 19%, sind also wesentlich geringer als bei der Äthermethode. Nimmt man für den unbromierten Teil des Rohphenols den prozentual gleichen Trocknungsverlust an wie für den bromierten Teil, so ergibt sich für das untersuchte Schwelwasser eine extrahierbare Rohphenolmenge von

9,9 g/l aus neutraler Lösung

bzw. 12,9 g/l aus saurer Lösung.

Hiervon sind in beiden Fällen 6,36 g/l Reinphenole, so daß im ersteren Falle 3,54 g/l, im zweiten Falle 6,54 g/l nicht bromierbare saure Körper, also wohl überwiegend Fettsäuren, extrahiert wurden. [A. 91.]

(Fortsetzung folgt.)

Die ätherischen Öle des Huahuan (*Laurelia serrata*)¹⁾.

Von Prof. Dr. G. FESTER und J. SALGADO, Santa Fé.

(Eingeg. 8. Juli 1929.)

Wenn man beim Überschreiten der südlichen Korillere von Ost nach West sich der Wasserscheide nähert, so überrascht im Gegensatz zu der sterilen patagonischen Meseta eine immer reichlicher werdende Vegetation, die auf der chilenischen Seite die Form des üppigsten Regenurwaldes annimmt. Dieser Wald, der in Flora und auch Fauna in manchem an den Urwald der Tropen erinnert, wird in den niederen Regionen besonders durch eine hochstämmige Buchenart, den Coihué (*Notofagus Dombeyi*), und den weißblühenden Muermo (*Eucryphia cordifolia*) gebildet, doch finden sich noch zahlreiche andere Baumarten, von denen die beiden Monimiaceen, der Laurel (*Laurelia aromatica* Juss.) und der Huahuan (*Laurelia serrata* Bert.) in erster Linie mit zur Waldbildung beitragen. Während

der Index Kewensis beide Arten als identisch ansieht, sind sie tatsächlich verschieden und leicht zu unterscheiden, da *L. serrata* gezackte Blätter aufweist; auch zeigt ein 1889 von Schimmel & Co.²⁾ untersuchtes Laurelblätteröl eine höhere Dichte als das von uns aus den Huahuanblättern gewonnene. Beide Klassen sind in Mittelchile verbreitet, doch findet sich im Norden (bis zur Provinz Colchagua) fast ausschließlich *L. aromatica*, während *L. serrata* im Süden vorherrscht, und die Grenze ihres Verbreitungsgebietes etwa mit der Südgrenze der Provinz Llanquihue zusammenfällt³⁾. Neben den genannten Monimiaceen kommen in dem andinen Florengebiet noch andere Arten vor, welche ätherische Öle enthalten, so z. B. der Boldo (*Peumus Boldus*

²⁾ Gildemeister u. Hoffmann, 2. Aufl., II, 432.

³⁾ Vgl. K. Reiche, Grundzüge der Pflanzenverbreitung in Chile (Pflanzengeographische Monographien VIII, S. 78).

¹⁾ Vgl. die Mitteilung in dem Bericht von Schimmel & Co., 1927, S. 60.