

concentrirter Schwefelsäure löste er sich, in der Kälte langsam, schneller beim Erwärmen, mit rothvioletter Farbe. — Da Krystallisationsversuche kein befriedigendes Ergebniss hatten, so versuchten wir die Darstellung eines Pikrats. Wir erhielten auch ein solches, welches sich aus Alkohol in gelben, undeutlich krystallinischen Warzen abschied. Es schmolz aber ganz unscharf zwischen 130—150°, und seine Menge war so gering, dass eine weitere Reinigung und sichere Identificirung nicht thunlich war.

Braunschweig, Techn. Hochschule. Labor. für analyt. und techn. Chemie.

686. Richard Meyer und Ernst Hartmann:

**Zur directen Bestimmung von Acetyl- und Benzoyl-Gruppen.**

(Eingeg. am 21. Nov. 1905; mitgeth. in der Sitzg. von Hrn. J. Meisenheimer.)

Eine Methode zur directen Bestimmung von Acetylgruppen, wie sie bei der technischen Analyse der Fette erforderlich ist — Ermittlung der »Acetylzahl« — wurde vor längerer Zeit von J. Lewkowitsch<sup>1)</sup> angegeben; sie ist später von R. und H. Meyer<sup>2)</sup> etwas modifizirt und zugleich für Benzoylbestimmungen ausgearbeitet worden. In beiden Fällen werden die zu untersuchenden Acetate oder Benzoate mit alkoholischem Alkali verseift, dann die entstandenen Alkalosalze durch eine starke, nicht flüchtige Mineralsäure zersetzt, die Essig- bzw. Benzoë-Säure durch Wasserdampf abgetrieben und im Destillate titrimetrisch bestimmt. In der zweitgenannten Abhandlung wurde auf einige Fehlerquellen des ursprünglichen Verfahrens hingewiesen und zugleich die Mittel zu ihrer Vermeidung angegeben.

Es hat sich nun gezeigt, dass auch das modifizierte Verfahren unter Umständen ungenaue und zwar zu hohe Werthe liefern kann. So wurden bei der Analyse von Phenolphthaleindiacetat, dessen Reinheit durch den Schmp. 143° controllirt war, 37 pCt. und 35 pCt. Essigsäure gefunden, statt der berechneten 29.8 pCt.

Die Ursache dieses Fehlers wurde darin gefunden, dass bei längerem Erhitzen der alkoholischen Alkalilauge am Rückflusskühler durch den nicht ganz auszuschliessenden Luftsauerstoff eine Oxydation des Alkohols zu Essigsäure stattfindet. In einem blinden Versuche

<sup>1)</sup> Journ. Soc. chem. Ind. 9, 982 [1890].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 2965 [1895].

wurden 5 g Aetznatron mit 150 ccm Aethylalkohol 4 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, die Lösung darauf abgekühlt und mit 50 ccm wässriger Phosphorsäure,  $d = 1.104$ , angesäuert. Nach dem Destilliren mit Wasserdampf wurden 0.0129 g Essigsäure gefunden. — Auch ein Gemisch von Alkohol und Phosphorsäure ergab, für sich mit Wasserdampf destillirt, ein saures Destillat; die Menge der Säure war aber so gering, dass sie das Ergebniss nicht merklich beeinflussen konnte.

Es wurde nun ein Versuch genau gleich dem ersten ausgeführt, dabei aber die 150 ccm Aethylalkohol durch 150 ccm Methylalkohol ersetzt. Jetzt wurde im Destillate eine Menge von Säure, entsprechend 0.064 g Essigsäure gefunden, also halb soviel als früher.

Eine zweite Fehlerquelle ist die Kohlensäure, welche aus der Luft aufgenommen werden oder in dem angewandten Wasser enthalten sein kann. Wendet man Natronlauge als Titerflüssigkeit an, so enthält ja auch diese immer mehr oder weniger Carbonat. Wir haben daher immer Barytwasser benutzt. — Man darf auch das zu titrirende Destillat nicht längere Zeit an der Luft stehen lassen, da es sonst merkliche Mengen von Kohlensäure oder andere saure Gase aus der Laboratoriumsatmosphäre aufnehmen kann.

Das Verfahren für die Acetylbestimmung gestaltet sich nun folgendermaassen.

Verhältnismässig viel Substanz — 0.5—0.7 g — wird mit etwa 5 g reinem Aetznatron und möglichst wenig, über Pottasche destillirtem Methylalkohol — 50 ccm — auf dem Wasserbade unter Rückflusskühlung erhitzt. Nach etwa 1 Stunde ist die Verseifung bei den meisten Acetaten beendet. Die Lösung wird nun abgekühlt und mit 50 ccm Phosphorsäure,  $d = 1.104$ , unter Einleiten von Wasserdampf destillirt. Dabei bedient man sich eines geeigneten Tropfenfängers und bringt in den Dampfentwickler etwas Kalk. — Um das Ende der Destillation zu erkennen, titrirt man, sobald man annehmen kann, dass die Hauptmenge der Säure übergegangen ist, von Zeit zu Zeit Anteile des Destillates. Wenn etwa 150 ccm desselben von der zum Titiren dienenden, annähernd  $1/10\text{-}n$ . Barytlösung nicht mehr als 1—2 Tropfen gebrauchen — welche auf Rechnung der unvermeidlichen Kohlensäureabsorption zu setzen ist —, so ist die Bestimmung zu Ende. — Als Indicator dient Phenolphthalein.

Nach dieser Vorschrift wurden aus 0.8402 g Phenolphthaleindiacetat 0.2425 g Essigsäure erhalten.

$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_2(\text{O.COCH}_3)_2$ . Ber.  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  29.8. Gef.  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  28.8.

Die Benzoylbestimmungen wurden in derselben Weise vorgenommen. Da aber bei den früheren, im hiesigen Laboratorium

ausgeföhrten Analysen die Destillate nach Zusatz überschüssiger *n*-Natronlauge eingedampft worden waren, wobei ein Anziehen saurer Gase aus der Laboratoriumsatmosphäre nicht leicht völlig ausgeschlossen werden kann. so versuchten wir dieses Eindampfen zu umgehen. Es fragte sich: kann man freie Benzoësäure, in der Verdünnung, wie sie bei den Benzoylbestimmungen direct erhalten wird, mit genügender Genauigkeit durch  $1/10\text{-}n$ . Barytwasser titriren?

Um hierüber Gewissheit zu erhalten, wurden 1.2134 g reine Benzoësäure in Wasser zu 500 ccm gelöst und mit der Lösung folgende Versuche gemacht.

1. 10 ccm Lösung = 0.0243 g  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$  wurden auf 100 ccm verdünnt. Die Titration mit  $1/10\text{-}n$ . Barytwasser unter Anwendung von Phenolphthalein ergab 0.0244 g  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ .

2. 50 ccm = 0.1213 g  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ , auf 500 ccm verdünnt, gaben 0.1208 g  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ .

3. 100 ccm = 0.2426 g  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ , auf 1000 ccm verdünnt, gaben 0.2441 g  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ .

Die Genauigkeit war demnach hinreichend, weshalb die Bestimmungen dann auch in der vereinfachten Form ausgeführt wurden. In Folge des höheren Molekulargewichtes der Benzoësäure kommen die Analysenfehler im Endergebniss etwas stärker zum Ausdrucke, als bei den Acetylbestimmungen. Trotzdem waren die bei der Untersuchung der Benzoylderivate von 1.3.6-Trioxynaphthalin und seines Polymerisationsproductes erhaltenen Resultate<sup>1)</sup> für die Zahl der vorhandenen Benzoylgruppen vollkommen entscheidend.

Braunschweig, Technische Hochschule. Labor. für analyt. und techn. Chemie.

### 687. Richard Meyer und Hermann Pfotenhauer:

### Ueber wechselseitigen Austausch aromatischer Complex.

(Eingegangen am 21. November 1905; mitgetheilt in der Sitzung von  
Hrn. J. Meisenheimer.)

Bei einer Darstellung von Brenzcatechinphthalein<sup>2)</sup> sollte das erhaltene Product auf eine etwaige Beimengung von Phtalsäure untersucht werden, weshalb eine Probe im Reagensglase mit Resorcin erhitzt wurde. Es resultirte eine braungelbe Schmelze, deren Alkalilösung zwar noch die für Brenzcatechinphthalein charakteristische Blau-

<sup>1)</sup> Vergl. die voranstehende Abhandlung.

<sup>2)</sup> Mit einer Untersuchung dieses Körpers sind wir beschäftigt.