

210. F. W. Küster: Ueber die acidimetrische Bestimmung von Naphtalin, Acenaphten, α - und β -Naphtol und ähnlichen Substanzen, welche moleculare Pikrinsäureverbindungen liefern.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 23. April.)

Gelegentlich einer Untersuchung über die »festen Lösungen«, welche Naphtalin mit α - und β -Naphtol bildet, hatte ich kleine Mengen der Naphtole in wässriger Lösung möglichst genau quantitativ zu bestimmen. Da eine grosse Zahl solcher Bestimmungen auszuführen war, lag mir naturgemäss daran, mich einer zugleich zuverlässigen und wenig zeitraubenden Methode zu bedienen, also womöglich einer titrimetrischen. In der mir zugänglichen Literatur fand ich keine Angabe über eine solche, die zugleich auf beide Naphtole anwendbar gewesen wäre¹⁾, ich unternahm es daher, ein Verfahren zur maassanalytischen Bestimmung der fraglichen Substanzen ausfindig zu machen. Als Grundlage versuchte ich mit bestem Erfolge die grosse Schwerlöslichkeit der Naphtol-Pikrate zu benutzen, und da sich das Verfahren ohne Weiteres auf die grosse Zahl aller der Substanzen übertragen lässt, welche beim Digeriren mit wässriger Pikrinsäurelösung in moleculare Pikrinsäureverbindungen übergehen, so möchte ich dasselbe hier mittheilen, zumal für die Mehrzahl der fraglichen Stoffe, namentlich für die condensirten aromatischen Kohlenwasserstoffe, quantitative Bestimmungsmethoden bisher noch nicht bekannt geworden sind, in manchen Fällen aber doch von Nutzen sein können.

Digerirt man Naphtalin, Acenaphten, Chrysen, eines der Naphtole oder dergleichen mit einer gemessenen Menge einer bei Zimmertemperatur nahezu gesättigten, wässrigen Pikrinsäurelösung auf dem Wasserbade, so verschwindet allmählich die fragliche Substanz und an ihrer Stelle scheidet sich die äquivalente Menge der molecularen Pikrinsäureverbindung ab, entweder sofort oder auch erst beim Abkühlen, fast immer aber so gut wie quantitativ. Es lässt sich nun schnell und sicher durch Titration die Menge der Pikrinsäure in der ursprünglich angewandten wässrigen Lösung, wie auch in einem aliquoten Theile des Filtrates vom Pikrat bestimmen, und hieraus die Pikrinsäure, welche in den Niederschlag übergegangen ist; eine einfache Multiplication mit dem fraglichen Aequivalenzfactor giebt dann die gefundene Menge Naphtalin oder dergleichen.

Das Digeriren auf dem Wasserbade muss natürlich in hermetisch verschlossenen Gefässen vorgenommen werden, und zwar blieb ich nach mehrfachen Versuchen bei folgender Anordnung als der mir am zweckmässigsten erscheinenden stehen.

¹⁾ Messinger und Vortmann beschrieben in diesen Berichten 23, 2754, ein Verfahren zur jodometrischen Bestimmung von β -Naphtol.

Die zu untersuchende Substanz kommt mit der abgemessenen Pikrinsäurelösung von bekanntem Gehalt in eine kleine Kochflasche, die so gross zu wählen ist, dass sie etwa bis zum Halse angefüllt wird. Bei der Bemessung der Pikrinsäurelösung ist zu beachten, dass die für die Zimmertemperatur gesättigte Lösung etwa $\frac{1}{20}$ normal ist, und dass nach vollendeter Umsetzung noch ein genügender Ueberschuss von Pikrinsäure in der Lösung verbleiben muss, da nur in diesem Falle die Bildung der Molecularverbindung quantitativ erfolgt. Die Flasche muss genügend stark im Glase sein, sodass sie ohne Gefahr leergepumpt werden kann. Verschlossen wird sie mit einem guten Kautschukpfropfen, durch dessen Durchbohrung eine etwa 7 cm lange Röhre geht, die ohne grosse Mühe verschoben werden kann und am unteren Ende zugeschmolzen ist. Etwa $1\frac{1}{2}$ cm oberhalb dieses Endes ist ein kleines, seitliches Loch eingeblasen, sodass die Flasche durch dieses hindurch ausgepumpt werden kann, wenn die Röhre genügend tief eingeschoben ist. Nach vollendetem Evacuiren zieht man, während die Pumpe noch wirkt, die Röhre so weit empor dass das zugeschmolzene Ende mit der unteren Fläche des Stopfens abschneidet, wodurch die Communication des Flascheninneren mit der Umgebung unterbrochen wird. Passt alles gut und hat man Stopfen und Röhre beim Einsetzen schwach angefeuchtet, so hält die Flasche die Leere tagelang unverändert, sodass man auf dem Wasserbade erhitzen kann, ohne dass Ueberdruck in der Flasche entsteht. Ist die Umsetzung vollendet, so lässt man abkühlen und am besten noch über Nacht stehen. Vor dem Oeffnen der Flasche lässt man durch Hinunterschieben der Röhre Luft eindringen.

Pikrinsäure kann mit $\frac{1}{10}$ normalem Barytwasser und Phenolphthaleïn als Indicator ¹⁾ sehr scharf titrirt werden, man wird kaum über den Mehr- oder Minderzusatz von auch nur einem Tropfen im Zweifel sein können. Allein der Farbumschlag ist bei seinem ersten Eintreten doch ein nur durch Vergleich und durch dauernd angepannte, ermüdende Aufmerksamkeit wahrnehmbarer, sich allmählich entwickelnder. Viel augenfälliger ist, wie ich gefunden habe, der Farbumschlag von Bräunlichgelb in Grün, wenn man Lakmoïd (von Kahlbaum) als Indicator anwendet. Der Umschlag erfolgt scharf mit dem Tropfen und der Verbrauch an Barytwasser ist bei Anwendung beider Indicatoren absolut der nämliche.

Was die Einzelheiten der Bestimmungen anbetrifft, so mag es genügen, hier die für Naphtalin erhaltenen etwas eingehender anzuführen; von anderen Verbindungen sollen nur einige Beleganalysen mitgetheilt werden.

¹⁾ Chem.-Ztg. 1888, Rep. 210.

Naphtalin.

Erhitzt man Naphtalin in der angegebenen Weise mit Pikrinsäurelösung, so schmilzt es, und bald beginnen sich sowohl in der wässrigen Flüssigkeit, wie auch besonders in dem Tropfen der geschmolzenen Substanz die intensiv gelben Nadeln der molecularen Pikrinsäureverbindung abzuscheiden. Ist nach längerer Zeit, bei mehr Substanz oft erst nach Stunden, das Naphtalin völlig verschwunden, so erhitzt man zur Sicherheit noch etwa eine Stunde lang und lässt dann unter mehrfachem Umschütteln erkalten, wobei sich noch ein Theil des gelöst gewesenen Pikrates in feinen Krystallflocken abscheidet. Nach mehrstündigem Stehen in der Kälte bestimmt man dann die Pikrinsäure im Filtrate.

1 ccm der benutzten Baryumhydroxydlösung entsprach 0.02283 g Pikrinsäure oder $0.02283 \cdot \frac{128.1}{229.2}$ g Naphtalin, da 128.1 das Moleculargewicht des Naphtalins und 229.2 das der Pikrinsäure ist, beide Verbindungen aber in molecularen Mengen zusammentreten.

Beleganalysen.

angewandte Pikrinlösung ccm	angewandtes Naphtalin g	Barytwasser für je 50 ccm ccm	Naphtalin gefunden g	Differenz g
50	—	21.80	—	—
100	0.0680	19.15	0.0676	—0.0004
100	0.1474	16.00	0.1480	+0.0006
100	0.2291	12.85	0.2284	—0.0007
50	—	21.21	—	—
100	0.0961	17.52	0.0941	—0.0020
100	0.1017	17.26	0.1008	—0.0009
150	0.1377	17.66	0.1359	+0.0018
200	0.3133	15.06	0.3140	+0.0007

Für die zweite Versuchsreihe wurde eine Pikrinsäurelösung anderer Darstellung, deshalb auch etwas anderer Concentration, benutzt.

Die Resultate können als recht befriedigend bezeichnet werden, denn die Differenzen sind ausnahmslos recht klein, bald positiv, bald negativ, woraus hervorgeht, dass der Methode kein größerer, immer wiederkehrender Fehler anhaftet.

Anfangs bekam ich übrigens mehrfach ganz unbrauchbare, viel zu niedrige Resultate, weil ich nicht genügend lange und nicht hoch genug auf dem Wasserbade erhitzt hatte. Auch müssen die Flaschen noch während des Abkühlens mehrfach umgeschüttelt werden, um das infolge von partieller Dissociation immer wieder in geringer Menge aus der noch warmen Flüssigkeit in den schon kalten, leeren Theil der Flasche heraussublimirende Naphtalin in die Pikrinsäurelösung zurückzuspülen.

Acenaphten.

Da Acenaphten in der heissen Pikrinsäure nicht schmilzt, bei 100° auch noch keine beträchtliche Dampftension hat und das entstehende Pikrat sehr schwer löslich ist, so ist es zweckmässig, die Substanz in nicht zu compacter Form anzuwenden, weil sonst die vollständige Umsetzung sehr lange Zeit erfordert. Als ich bei einem ersten Versuche ziemlich dicke Krystalle von Acenaphten unzerkleinert angewendet hatte, wurde der Titer der Pikrinsäurelösung erst nach zweitägigem Digeriren auf dem Wasserbade constant.

Beleganalysen.

angewendet	gefunden	Differenz
0.1112	0.1089	—0.0023
0.1564	0.1534	—0.0030
0.2067	0.2056	—0.0011
0.3143	0.3084	—0.0059
0.3266	0.3194	—0.0068

Alle Analysen, mit einziger Ausnahme der dritten, liessen fast genau 2 pCt. Acenaphten zu wenig finden; diese Uebereinstimmung legt die Vermuthung nahe, dass die Abweichungen auf eine Verunreinigung des benutzten, um 3° zu niedrig schmelzenden Präparates zurückzuführen sein mögen.

Phenanthren.

Bei diesem Kohlenwasserstoff versagte die Methode gänzlich, da eine quantitative Bildung des Pikrates trotz tagelangen Erhitzens nicht zu erreichen war. Die geschmolzene Substanz blieb grösstentheils unverändert in Gestalt öliger Tropfen am Boden des Gefässes liegen, und erst beim Erkalten schied sich ein Theil des Pikrates in Krystallflocken ab.

α-Naphtol.

Bei den in Wasser verhältnissmässig leicht löslichen Naphtolen erfolgt die Bildung der Pikrate weit rascher, als bei den Kohlenwasserstoffen, auch scheiden sich die Pikrinsäureverbindungen mehr oder weniger erst beim Erkalten in langen Nadeln ab.

Beleganalysen.

angewendet	gefunden	Differenz
0.0556	0.0589	+0.0033
0.1257	0.1257	0.0000
0.1542	0.1563	+0.0021
0.2169	0.2227	+0.0058
0.2804	0.2783	—0.0021
0.3358	0.3359	+0.0001

β -Naphtol.

Das Pikrinsäure- β -Naphtol ist in Wasser so löslich, dass es nicht zur Abscheidung gelangt, wenn man die kalt gesättigten, wässrigen Lösungen der Componenten mit einander mischt. Man muss deshalb bei der Berechnung der Analysen die Löslichkeit des Pikrates berücksichtigen. Ich fand, dass aus je 100 ccm der Pikrinsäurelösung durchschnittlich etwa 0.0075 g β -Naphtol nicht zur Abscheidung gelangen. Die sich hieraus ergebende Correctur ist bei den folgenden Beleganalysen in Anrechnung gebracht worden.

Beleganalysen.

angewendet	gefunden	Differenz
0.0963	0.0968	+0.0005
0.1330	0.1307	-0.0023
0.1877	0.1862	-0.0015
0.2619	0.2910	-0.0009
0.5381	0.5422	+0.0041

211. W. Lossen: Ueber die Einwirkung von Hydroxylamin und Aethoxylamin auf Oxaläther.

[Nach Versuchen der HHrn. P. Behrend¹⁾ und F. Schäfer²⁾.]

(Eingegangen am 19. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Am Schluss³⁾ seiner Arbeit über die Oxalhydroxamsäure erwähnt H. Lossen, dass er einige Beobachtungen über eine mit der Oxalhydroxamsäure isomere Verbindung gemacht habe. Vornehmlich der Wunsch, eine solche Verbindung wo möglich genau kennen zu lernen, veranlasste mich, die Einwirkung des Hydroxylamins auf Oxaläther unter mehrfach abgeänderten Umständen untersuchen zu lassen.

I. Isomere Oxalhydroxamsäure? (Behrend.)

Salzsaures Hydroxylamin (2 Mol.) wurde in gesättigtem Barytwasser (1 Mol.) gelöst, zu dieser Lösung Oxaläther (1 Mol.) zugesetzt, welcher sich nach einigem Schütteln auflöste. Nach einiger Zeit schied sich ein Baryumsalz aus, welches etwas Oxalsäure enthielt, mit Eisenchlorid aber auch die für Hydroxamsäuren charakteristische Färbung zeigte. Das Filtrat reagirte sauer und enthielt ebenfalls noch Oxalsäure; dieselbe wurde zunächst durch allmählichen Zusatz

¹⁾ P. Behrend: Ueber die Einwirkung von Oxaläther auf Hydroxylamin und Aethoxylamin. Dissertation, Königsberg 1885.

²⁾ F. Schäfer: Ueber die Einwirkung von Hydroxylamin auf Oxaläther. Dissertation, Königsberg 1892.

³⁾ Ann. d. Chem. 150, 322.