

Gef. 18.6 pCt.) aus heissem Wasser in Form kleiner Spiesse erhalten wird.

4-Nitro-2-phenyläthersulfosäure. Die aus dem Kaliumsalz der 2-Chlor-5-nitrobenzolsulfosäure erhaltene phenoxylierte Säure scheidet sich aus ihrer concentrirten wässrigen Lösung in feinen, weissen Nadeln ab, deren Schmelzpunkt bei 220° liegt.

Die bei 100° getrocknete Substanz ergab:

Procente: S 11,0.

Ausser in Wasser löst sich die Säure auch leicht in Alkohol.

Das bei 100° getrocknete Baryumsalz enthielt 18,55 pCt. Ba.

Stuttgart, Chem.-techn. Lab. der Techn. Hochschule.

### 183. B. Kuriloff: Titrimetrische Bestimmung von Gemischen aus Aethylalkohol und Essigsäureäthylester.

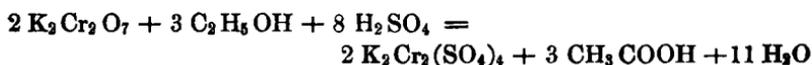
(Eingegangen am 1. April.)

Im Verlauf von Versuchen über chemische Gleichgewichte kam ich in die Lage, Gemische aus Essigsäureäthylester, Essigsäure, Aethylalkohol und Wasser analysiren zu müssen. Für die Bestimmung der Essigsäure kann man die gewöhnliche Titration anwenden, aber für die anderen Theile des Gemisches giebt es keine derartig einfache Methode. Man bestimmt Alkohol durch Titration entweder mit Kaliumpermanganat oder durch Oxydation mit Chromsäure. Die zweite Methode ist jedenfalls der ersten vorzuziehen, da wir im ersten Falle nicht wissen, was für Producte beim Prozesse gebildet werden, und daher nicht im Stande sind, die Bedingungen des Verlaufs der Reaction ganz sicher festzustellen. Die zweite Methode ist von H. Bourcart geprüft, aber seine Daten sind nicht sonderlich gut, und auch mir gelang es nicht, befriedigende Zahlen zu erhalten, wenn ich genau nach seinen Angaben arbeitete. Es wurde immer 1 bis 1½ pCt. Alkohol zu wenig gefunden, der sich also der Operation durch die Chromsäure entzogen hatte.

Für meine Analyse nahm ich käuflichen absoluten Alkohol, der mit Kalk gekocht und abdestillirt wurde. Nach dem Volumgewicht  $d_{15}^{15} = \frac{7.9564}{9.9764} = 0.79829$  enthielt er 98.9 pCt. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. Die Kaliumbichromatlösung enthielt etwa 1 g Kaliumbichromat in 100 ccm, die Schwefelsäure war mit dem fünf- bis sechsfachen Volum Wasser verdünnt, die Thiosulfatlösung war 0.118-fach normal und die Jodlösung für die Zurücktitration etwa 1/50-normal.

Die Lösungen der Chromsäure und des Thiosulfats sind so ausgewählt, dass 25 ccm der ersten 45.55 ccm der zweiten entsprechen.

Behufs Analyse wurden 25 ccm der Alkohollösung, die etwa 0.1 g Alkohol enthielten, in eine dickwandige Flasche von 200 ccm Inhalt gebracht, und 25 resp. 50 ccm der Chromsäurelösung zugefügt. Es wurden gewöhnlich mehrere Flaschen gleichzeitig vorbereitet und zusammen erwärmt. Nach mehreren Versuchen, bei denen sich die Dauer der Erwärmung sowohl wie die Concentration der Schwefelsäure änderten, habe ich folgende Bedingungen der Reaction gefunden. Erstens, man muss die Concentration der Schwefelsäure und Kaliumbichromatlösung so wählen, wie oben angegeben ist. Zweitens, man muss die Flaschen im kochenden Wasserbade etwa 10 Minuten lang erhitzen. Beim Erhitzen wurden die Flaschen mit gewöhnlichen Korkstopfen versehen und mit Fäden zugebunden. Nach dem Abkühlen wurde der Flascheninhalt in ein grosses Glas gebracht, in welchem nach dem Zufügen der Jodkaliumlösung mit der Thiosulfatlösung titirt wurde. Die Analysen wurden unter Zugrundelegung der Formel



berechnet.

Die nachfolgende Zusammenstellung zeigt, dass die gefundenen Alkoholmengen erst die richtigen sind, wenn mehrere Stunden lang erwärmt worden ist. Die Oxydation geht nicht weiter, als bis zur Essigsäure.

Dauer d. Erwärmung in Stunden		Menge des Alkohols in g		Differenz
		gefunden	angewandt	
1.	1	0.1197	0.1223	- 0.0026
2.	3	0.1215	0.1223	- 0.0008
3.	6	0.0760	0.0764	- 0.0004
4.	12	0.0762	0.0764	- 0.0002
5.	18	0.0769	0.0764	+ 0.0005
6.	18	0.1526	0.1529	- 0.0003
7.	27	0.1534	0.1529	+ 0.0005
8.	48	0.1531	0.1529	+ 0.0002

Die Oxydation des Esters durch die Chromsäure verläuft in der Weise, dass zuerst Verseifung eintritt:



und nachher der freie Alkohol oxydirt wird. Die Oxydation und darauf folgende Titration werden gerade so durchgeführt wie beim Alkohol. Dass die Oxydation nur bis zur Essigsäure geht, folgt aus den folgenden Versuchen.

Dauer d. Erwärmung in Stunden		Menge d. Esters		Menge d. Esters Differenz
		gefunden	angewandt	
1.	12	0.0938	0.0944	- 0.0006
2.	24	0.0945	0.0944	+ 0.0001
3.	24	0.1490	0.1496	- 0.0006
4.	27	0.1504	0.1496	+ 0.0008
5.	72	0.1502	0.1496	+ 0.0006

Die Verseifung mit Baryumhydroxyd ist, wie bekannt, eine andere Methode, den Ester zu analysiren. Die Verseifung wurde in denselben Flaschen wie die Oxydation durchgeführt, und in diesem Falle habe ich mich nachher überzeugt, dass Erwärmung mit Barytwasser keine merkliche Wirkung auf Glas ausübt. Nach dem Erwärmen wurde die Lösung mit einer überschüssigen, gemessenen Menge  $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure versetzt, und dann mit  $\frac{1}{40}$ -n-Barytwasser zurücktitrirt. Ich habe diese Methode mit der Oxydationsmethode verglichen und folgende Zahlen für dieselbe analysirte Menge des Esters bekommen.

1. Verseifungsmethode.			2. Oxydationsmethode
Dauer d. Erwärmung in Stunden	Menge d. Esters gefunden		
1.	1	0.1381	0.1379
1.	2	0.1393	0.1368
3.	6	0.1370	0.1376
		Mittel 0.1381	Mittel 0.1374

Aus diesen Zahlen sieht man schon, dass die Oxydationsmethode für die Bestimmung des Esters der Verseifungsmethode vorzuziehen ist.

Für die Analyse des Gemisches aus Alkohol, Essigsäure und Aethylester wurden gewogene Mengen der betreffenden Substanzen in Wasser zu einem bestimmten Volum gelöst. Die Analyse wurde in drei Portionen durchgeführt: eine derselben diente zur Titration der freien Essigsäure mit Barytwasser, eine zweite für die Verseifung mit Barytwasser, um die Menge des Esters zu bestimmen, und eine dritte für die Oxydation mit  $K_2Cr_2O_7$ -Lösung, um die gesammte Menge des Alkohols, des freien und des im Ester enthaltenen, zu bestimmen.

	Essigsäure	Aethylester	Alkohol
angewandt	0.2544	0.1398	0.1624
gefunden	0.2530	0.1390	0.1638
Differenz	- 0.0014	- 0.0008	+ 0.0014

Dieses Resultat ist in Anbetracht der Schwierigkeit einer derartigen Analyse als ein befriedigendes zu bezeichnen. Hrn. Professor Küster danke ich für das freundliche Interesse, das er dieser Untersuchung entgegengebracht hat.

Göttingen, im December 1896. Institut f. d. Physik. Chemie.