

Wenn ich mich nun nicht genau an die Vorschrift Lunge's gehalten habe, so geschah es aus dem Grunde, weil ich in Uebereinstimmung mit Küster und Thiel zur Ueberzeugung kam, dass es, trotzdem ich mir alle erdenkliche Mühe genommen habe, mit einer einmaligen Eisenfällung nicht gelingt, den Niederschlag schwefelsäurefrei zu erhalten. Möglich ist, dass Lunge und seine Practicanten die Methode besser beherrschen und mehr Geschicklichkeit an den Tag legen; auf jeden Fall bildet dieser Umstand eine nicht unerhebliche Schwierigkeit, welche bei meinem Verfahren wegfällt.

In Anbetracht des Gesagten sehe ich einer eventuellen Nachprüfung meiner Angaben von anderer »auf diesem Felde erfahrener Seite« mit Ruhe entgegen.

Wien, im November 1903.

717. B. Glasmann: Ueber eine volumetrische Methode zur Bestimmung des Gehalts eines rohen Nitrotoluols an Paranitrotoluol.

(Eingegangen am 8. December 1903.)

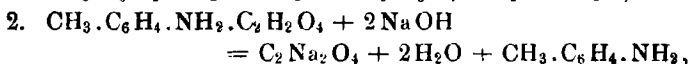
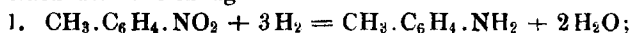
Behufs Ausarbeitung einer Methode zur technischen Darstellung des Paranitrotoluols habe ich eine für diesen Zweck nothwendige und überhaupt für die analytische Praxis wünschenswerthe, volumetrische Bestimmungsmethode des Gehalts eines rohen Nitrotoluols an Paranitrotoluol aufgefunden.

Das Princip der Methode basirt auf Folgendem. Rosenstiel¹⁾ hat eine Methode zur Bestimmung des Gehalts eines rohen Toluidins an Paratoluidin angegeben, die sich wie folgt gestaltet. 0.2 g der Base werden in 80 g Aether gelöst, dazu aus einer Bürette eine Lösung von 1.062 g Oxalsäure in 250 ccm Aether so lange zugesetzt, als noch ein Niederschlag von oxalsaurem Paratoluidin entsteht, oder bis Lakmuspapier geröthet wird. Diese Methode ist, was Genauigkeit anbelangt, nicht ganz einwandfrei, schon darum, weil die Titration mit einer im Titer sehr labilen, ätherischen Oxalsäurelösung geschieht. Sie lässt sich aber mit Vortheil dahin modificiren, dass man das gefällte Paratoluidinoxalat von dem in der Lösung verbliebenen oxalsauren Orthotoluidin trennt²⁾, es in Wasser löst und mit einer $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge titrirt, unter Anwendung von Phenolphthaleïn als Indicator. Handelt es sich um die Bestimmung des Gehalts eines rohen Nitrotoluols an Paranitrotoluol, so reducirt man es zu Toluidin und bestimmt darin nach obiger Methode den Paratoluidingehalt.

¹⁾ Ann. chim. phys. 26, 249.

²⁾ Diese Berichte 16, 908 [1883].

Nach den Gleichungen:



entsprechen 2 Mol. NaOH = 1 Mol. Paratoluidin = 1 Mol. Paranitrotoluol
(80) (107) (137)
und 1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge = 0.00535 Paratoluidin.

Ausführung der Bestimmung.

In ein 100 ccm fassendes Kölbchen wägt man hinein 10 ccm des zu analysirenden Nitrotoluols, 20 g Wasser, 20 g Eisenfeile und 1 g Salzsäure vom spec. Gewicht 1.19 g. Das Kölbchen verschliesst man mit einem Pfropfen mit einer darin steckenden, ca. 2 m langen Glasröhre, welche als Rückflusskühler dient, und erwärmt zur Beschleunigung der Reduction auf einem Sandbade ca. 6 Stunden, nach welcher Zeit die Reduction der Nitrotoluole vollendet ist.

0.2–0.3 g der so resultirten Toluidinmischung löst man in 80 ccm Aether auf und fällt das Paratoluidin mit 25 ccm einer 5-procentigen, ätherischen Oxalsäurelösung, filtrirt den Niederschlag ab und wäscht ihn so lange mit Aether nach, bis eine Probe des Filtrates beim Verdunsten keinen Rückstand hinterlässt. Man bringt sodann den Niederschlag sammt dem Filter in das Gefäss zurück, in welchem die Fällung vorgenommen wurde, löst ihn in warmem Wasser auf und titrirt mit $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge unter Anwendung von Phenolphthalein.

Analytische Belege.

Zur Controlle der Methode wurden Mischungen des chemisch reinen Para- und Ortho-Nitrotoluols angewandt. Die dabei erhaltenen Resultate zeigen befriedigende Uebereinstimmung mit den theoretisch berechneten Werthen und sind in der folgenden Tabelle angegeben.

Nr.	Angewandt		Angewandt Ortho- toluidin in g	Verbraucht $\frac{1}{10}$ NaOH in ccm	Gefunden Para- toluidin in g	= pCt.
	Para- nitrotoluol in g	Para- toluidin in g				
1	0.3151	0.2461	0.2394	46.00	0.2463	100.10
2	0.3191	0.2492	0.2513	37.00	0.2491	99.96
3	0.1739	0.1358	0.2834	25.38	0.1354	99.71
4	0.1595	0.1246	0.2635	23.29	0.1249	100.20
5	0.1766	0.1379	0.0834	25.80	0.1376	99.78
6	0.2964	0.2315	0.3513	43.27	0.2314	99.96
7	0.3222	0.2516	0.2392	47.03	0.2519	100.10
8	0.4567	0.3567	0.3890	66.67	0.3564	99.92
9	0.4471	0.3492	0.3684	65.27	0.3489	99.91
10	0.0722	0.0564	0.0583	10.54	0.0569	100.90

Odessa, den 4. December 1903. Privatlaboratorium.