

### 81. O. Pfundt und C. Junge: Die visuelle Leitfähigkeits-Titration als Hilfsmittel zur Bestimmung von Phenolen: Die alkalimetrische Titration von Protocatechualdehyd und seinen Monoalkyläthern.

[Aus d. Allgemein. Chem. Laborat. d. Universität Göttingen, Anorgan. Abteil.]

(Eingegangen am 19. Januar 1929.)

Vor längerer Zeit hat H. Meyer eine Arbeit „Über Acidimetrie der Oxyaldehyde“<sup>1)</sup> veröffentlicht, in der er zum Teil ältere Angaben nachprüft und richtigstellt. Er titrierte in wäßrig-alkoholischer Lösung und fand, daß sich darin von den Stoffen, die er untersuchte, nur *p*-Oxy-benzaldehyd und Protocatechualdehyd genau titrieren lassen, während die übrigen bis zum Umschlagspunkt von Phenol-phthalein zu wenig Lauge verbrauchten oder gar nicht titrierbar waren. So verbrauchte z. B. Vanillin anstatt 25.1 ccm nur 21 ccm Lauge, *m*-Oxy-benzaldehyd nur 6 ccm statt 25.2 ccm. Dieser durch die Hydrolyse der beim Titrieren gebildeten Alkalisalze entstehende Fehler läßt sich vermindern, indem man als Lösungsmittel nicht verdünnten, sondern 95-proz. Alkohol verwendet. Vanillin und der entsprechende Äthyläther, Bourbonal, lassen sich darin nach unseren Versuchen auf etwa 1% genau titrieren, wenn auch der Umschlag des Phenol-phthaleins nicht mehr scharf ist<sup>2)</sup>. Iso-vanillin und Iso-bourbonal verhalten sich bei der Titration mit Phenol-phthalein ähnlich wie *m*-Oxy-benzaldehyd; der Lauge-Verbrauch ist auch in 95-proz. Alkohol viel zu klein. Hier läßt sich aber, wie bei einer ganzen Reihe anderer ein- und mehrwertiger Phenole, mit gutem Erfolg die Leitfähigkeits-Titration anwenden. Mit der unten beschriebenen Einrichtung, in der das Telephon durch einen Gleichrichter nebst Zeiger-Galvanometer ersetzt ist, lassen sich derartige Titrations einfach und ohne Umrechnungen ausführen.

Eine zusammenfassende Untersuchung über das Verhalten einiger Phenole bei der konduktometrischen Titration hat Kolthoff veröffentlicht<sup>3)</sup>. Er fand, daß einwertige Phenole sich konduktometrisch genau titrieren lassen, doch macht z. B. *o*-Oxy-benzoesäure hinsichtlich der Titrierbarkeit der OH-Gruppe eine Ausnahme; die zweiwertigen Phenole verhalten sich nicht alle wie zweibasische Säuren, sondern binden teilweise bis zum Knickpunkt der Leitfähigkeitskurve nur ein Äquivalent Lauge, während die dreiwertigen (Pyrogallol und Phloroglucin) sich als zweibasische Säuren bestimmen lassen. Bei der Leitfähigkeits-Titration liegen die Verhältnisse wesentlich günstiger als beim Titrieren mit Hilfe von Indicatoren, da der Äquivalenzpunkt graphisch gefunden wird und eine Störung durch die hydrolytische Spaltung der Natriumsalze infolgedessen viel weniger in Erscheinung tritt. Denn für die zeichnerische Extrapolation werden gerade diejenigen Teile der Titrationskurve benutzt, bei denen die Hydrolyse im allgemeinen noch keinen Einfluß hat; sie ist in den betr. Abschnitten der Titration entweder durch noch anwesendes freies Phenol oder durch überschüssige Lauge zurückgedrängt. Infolgedessen erhält man einwandfreie Ergebnisse noch unter Bedingungen, wo die Titration mit Indicatoren um viele Prozente zu niedrige oder auch ganz unbrauchbare Werte gibt.

1) H. Meyer, Monatsh. Chem. **24**, 832 [1903].

2) vergl. auch Pritzker und Jungkunz, C. **1924**, II 558.

3) I. M. Kolthoff, Ztschr. anorgan. Chem. **112**, 187 [1920].

Im Laufe von Versuchen mit einer neuen Apparatur für visuelle Leitfähigkeits-Titration titrierten wir u. a. Lösungen der folgenden Stoffe: Protocatechualdehyd, Vanillin, Iso-vanillin, Bourbonal und Iso-bourbonal. Auch Iso-vanillin und Iso-bourbonal, die mit Indicatoren nicht titrierbar sind, ließen sich konduktometrisch genau bestimmen. Die Titrationskurve des Protocatechualdehyds hat einen Knick nach Verbrauch von einem Äquivalent Länge. Es bestätigt sich hier die Beobachtung, die Kolthoff bei der Titration zweiwertiger Phenole gemacht hat.

Als Reagens verwandten wir eine 0.2065-n. Lösung von Lithiumhydroxyd, weil wegen der geringeren Wanderungs-Geschwindigkeit des Lithium-Ions (33.46) gegenüber dem Natrium-Ion (43.45) ein etwas günstigerer Schnittwinkel der Geraden im Analysen-Diagramm zu erwarten ist. Natronlauge ist aber im vorliegenden Falle noch durchaus anwendbar. Die folgende Tabelle gibt eine Zusammenstellung der Ergebnisse. Als Lösungsmittel dienten jeweils 60 ccm Alkohol von etwa 40 Vol.-Proz. Die Korrektur für den Reagens-Verbrauch des Alkohols wurde unter Anwendung von Phenolphthalein bestimmt. Sie betrug 0.03 ccm und ist in der folgenden Tabelle bereits berücksichtigt.

Substanz	Einwage	Reagens-Verbrauch	gef.	Fehler
Protocatechualdehyd.....	30.2 mg	1.04 ccm	30.0 mg	—0.2 mg
Vanillin .....	57.6 „	1.84 „ *)	57.8 „	+0.2 „
„ .....	60.2 „	1.91 „	60.0 „	—0.2 „
Iso-vanillin .....	62.5 „	1.98 „	62.3 „	—0.2 „
Bourbonal.....	70.5 „	2.08 „	71.3 „	+0.8 „
Iso-bourbonal.....	69.8 „	2.03 „	69.6 „	—0.2 „

\*) Umschlag von Phenolphthalein in der gleichen Lösung bei 1.73 ccm, entsprechend einem Fehler von —3.5 mg.

Die Tabelle zeigt durchweg eine gute Übereinstimmung zwischen Einwage und gefundener Menge. Eine Titration mit der unten beschriebenen Einrichtung dauert nur wenige Minuten und bietet keinerlei Schwierigkeiten.

Für die frdl. Überlassung der zu den Versuchen verwandten Präparate sind wir der Vanillin-Fabrik G. m. b. H., Hamburg-Billbrook, zu Dank verpflichtet.

### Beschreibung der Versuche.

#### Die Apparatur.

Zu den in Rede stehenden Versuchen wurde, wie bereits bemerkt, eine Leitfähigkeits-Apparatur benutzt, in der eine Gleichrichte-Vorrichtung die Verwendung eines Drehspul-Galvanometers statt des Telephons ermöglicht. In dieser Anordnung ergibt sich gegenüber der Telephon-Methode ein wesentlich einfacheres Verfahren zur Ausführung konduktometrischer Titrations, das nicht nur schneller und angenehmer ist, sondern auch die Fehler ausschaltet, die bei der Bestimmung des Ton-Minimums unterlaufen können. Denn bei dem visuellen Verfahren ist man unabhängig davon, einwandfrei zwischen den geringen Lautstärken am Minimum unterscheiden zu

können, und weiter ist auch die Ausführung von Titrationen und Leitfähigkeits-Messungen nicht an das Vorhandensein eines hinreichend ruhigen Arbeitsraumes gebunden, der sonst auf die Dauer dafür unentbehrlich ist.

Im Laufe der Zeit ist eine Anzahl von Beispielen für die Anwendung der visuellen Methode gegeben worden<sup>4)</sup>. Über die Entwicklung der Apparatur sei kurz das Folgende angegeben:

Zuerst diente als Gleichrichter ein Krystall-Detektor; wegen seiner wechselnden Empfindlichkeit wurde er aber bald verlassen; an seine Stelle trat ein Thermokreuz. In diesem wird durch die Stromwärme des Wechselstromes eine Gleichspannung erzeugt, die mit Hilfe eines Millivoltmeters — am besten eines Spiegel-Galvanometers — gemessen werden kann. Diese Anordnung hat sich gut bewährt. In der anfangs erwähnten neuen Apparatur ist nun eine Synchron-Gleichrichtung angewandt worden, die das Spiegel-Galvanometer entbehrlich macht.

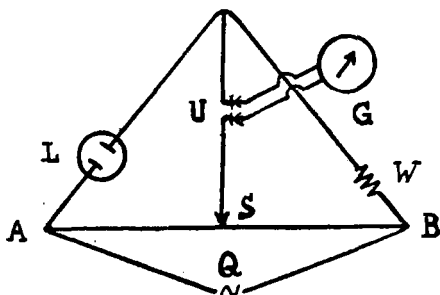


Fig. 1.

- |                         |                        |
|-------------------------|------------------------|
| AB Meßdraht             | L Leitfähigkeits-Gefäß |
| S Schleifkontakt        | U Kommutator           |
| Q Wechselstrom-Quelle   | G Zeiger-Galvanometer  |
| W Vergleichs-Widerstand |                        |

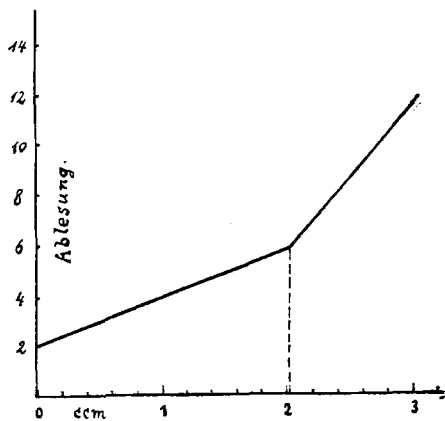


Fig. 2.

Das Schaltschema zeigt die übliche Brückenschaltung (Abb. 1). Die Gleichrichtung wird durch einen Kommutator bewirkt, der auf der Achse eines kleinen Motor-Generators sitzt. Zu einer vollständigen Einrichtung gehören die folgenden Teile<sup>5)</sup>: 1. Die eigentliche Meßapparatur, enthaltend Meßbrücke, Vergleichs-Widerstände, Empfindlichkeits-Regler und Schalter; 2. Ein kleiner Motor-Generator, der aus dem vorhandenen Licht- und Kraftnetz gespeist wird. In dem Gehäuse ist auch der Gleichrichter untergebracht; 3. Ein zu der Apparatur passendes Meßinstrument; 4. Leitfähigkeits-Gefäße (Widerstandskapazität 0.1—0.5); 5. Eine Bürette, Inhalt 5 ccm, in 0.01 ccm unterteilt.

Eine Titration mit dieser Apparatur geht im wesentlichen in der folgenden Weise vor sich: Nachdem die Lösung in das Leitfähigkeits-Gefäß eingefüllt und gut durchgemischt ist, wird der Motor-Generator in Gang gesetzt und — nach Einschalten des Wechselstromes — durch Verschieben des Brücken-

<sup>4)</sup> Dissertat. O. Pfundt, Göttingen 1925. Jander und Pfundt, Ztschr. anorgan. Chem. **153**, 219 [1926]; Ztschr. angew. Chem. **39**, 856, 1557 [1926]; Ztschr. analyt. Chem. **71**, 417 [1927], **73**, 439 [1928]; Die Chem. Fabrik **1**, 435, 446 [1928]. — Eine Zusammenfassung findet man in Bd. **26** der Sammlung Die Chemische Analyse, „Die visuelle Leitfähigkeits-Titration und ihre praktischen Anwendungen“, Verlag F. Enke, 1929.

<sup>5)</sup> Die Apparaturen sind vollständig oder auch in einzelnen Teilen von der Firma Gebr. Ruhstrat, Göttingen, bzw. von der „Vereinigung Göttinger Werke“ zu beziehen.

Kontaktes ein Galvanometer-Ausschlag eingestellt, dessen Größe sich nach dem Verlauf der zu erwartenden Leitfähigkeitskurve richtet. Bei der Titration von Phenolen steigt diese sofort an, da die Natriumsalze stärker dissoziiert sind und infolgedessen den Strom besser leiten als die Phenole selbst. Man wird hier also das Galvanometer auf einen niedrigen Skalenwert einstellen. Der Ausschlag ist dann ein willkürliches Maß für die Leitfähigkeit der Lösung. Die Einstellung der Apparatur bleibt danach — im Gegensatz zur Telephon-Methode — während der ganzen Titration die gleiche. Der Zusatz von Lauge bewirkt nun eine Änderung der Leitfähigkeit und eine proportionale Änderung der Galvanometer-Ausschläge. Zum Zeichnen des Analysen-Diagramms — das den Verlauf der Leitfähigkeit während der Titration wiedergeben soll — sind nur die abgelesenen Ausschläge in Abhängigkeit von der zugesetzten Menge Reagenslösung in das Koordinatensystem einzutragen. Den Äquivalenzpunkt erhält man im vorliegenden Beispiel als Schnittpunkt der schwach steigenden Neutralisations-Geraden mit der steileren Laugen-Geraden, die den Leitfähigkeitsverlauf bei wachsendem Laugen-Überschuß wiedergibt. Eine der mit Iso-vanillin erhaltenen Kurven ist in der Abbildung 2 wiedergegeben.

ccm .....	0	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8
Ablesung .....	2.0	3.15	3.5	3.9	4.3	4.6	5.0	5.45
ccm .....	2.0	2.2	2.4	2.6	2.8	3.0	Knick: 2.01 ccm,	
Ablesung ...	6.0	6.85	7.9	9.1	10.2	11.35	Korrektur: 0.03 ccm, Verbrauch also 1.98 ccm.	

In gleich einfacher Weise läßt sich die Einrichtung für eine ganze Reihe weiterer Bestimmungen mit Vorteil anwenden<sup>6)</sup>, wo Indikatoren versagen (z. B. trübe oder gefärbte Lösungen), oder bei Umsetzungen, für die man keine Indikatoren hat. Es lassen sich infolgedessen zu konduktometrischen Titrationsen auch solche Reaktionen heranziehen, die sonst nur für gravimetrische Bestimmungen analytisch verwertbar sind.

Die Apparatur wird zum Betrieb mit Gleichstrom oder mit Wechselstrom (Drehstrom) gebaut; beide Arten unterscheiden sich nur durch den Motor.

Göttingen, im Januar 1929.

<sup>6)</sup> Auch für die Messung von Elektrolyt-Widerständen bis wenigstens 20000 Ohm ist der Motor-Generator in Verbindung mit einer genauer geteilten Meßbrücke und einem empfindlicheren Nullinstrument mit Vorteil zu verwenden. Hierüber soll an anderer Stelle berichtet werden.