

lich, in Alkalilauge aber leicht löslich ist. Das Öl wird in 20-proz. Kalilauge gelöst und auf dem Wasserbade 2 Stdn. erhitzt; nach dem Sättigen mit Kohlensäure und Schütteln mit Äther wird angesäuert und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wird mit geglühtem Glaubersalz scharf getrocknet und dann vorsichtig verdampft. Beim Umkrystallisieren des Rückstandes aus Benzol erhält man farblose Nadeln vom Schmp. 105°. Die alkohol. Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Erwärmen mit salzsäure-haltigem Wasser spaltet die Substanz leicht Kohlensäure ab.

0.0529 g Sbst.: 0.1274 g CO<sub>2</sub>, 0.0366 H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 65.52, H 7.62. Gef. C 65.68, H 7.74.

# 116. Franz Vieböck: Bestimmung von Chlor und Brom in organischen Substanzen auf acidimetrischem Wege, II. Mitteil.: Halb-mikro-bestimmung.

[Aus d. Pharmaz.-chem. Universitäts-Laborat. Wien.]

(Eingegangen am 17. Februar 1932.)

Bei dem Versuch, die vor kurzem beschriebene Methode zur Bestimmung des Chlors und Broms<sup>1)</sup> mit kleinsten Einwaagen auf die Analyse von Substanzmengen zu übertragen, die auf einer gewöhnlichen Analysenwaage noch mit hinreichender Genauigkeit gewogen werden können, ergab sich angenehmerweise, daß eine glatte Anwendung der ganzen Arbeits-Methodik möglich ist. Irgendwelche neue Momente oder Schwierigkeiten bei der praktischen Ausführung treten nicht auf. Im Gegenteil, die Ausführung wird bedeutend leichter, so daß auch der maßanalytisch Ungeübte sehr leicht die richtige Form trifft. Man darf ruhig sagen, daß sich die optimalen Bedingungen für die Bestimmung des Halogens, gerade mit den Bedingungen einer „Halb-mikro-methode“ decken. Als untere Grenze der Einwaage wählt man bei den halogen-reichsten Substanzen etwa 20 mg, als obere Grenze etwa 50 mg für halogen-arme Verbindungen. Weitaus die überwiegende Zahl von Einwaagen kommt also in einen Bereich, bei dem der Wägefehler mit einer guten, 0.1 mg noch sicher anzeigenden Waage schon so klein wird, daß er vernachlässigt werden kann. Die Titration der entstandenen Halogenwasserstoffsäure wird mit  $\frac{1}{40}$ -n. Lauge durchgeführt, und nur in den seltensten Fällen, in denen nur wenige Prozente Halogen in der Substanz vorliegen, wird man zur Verkleinerung des Ablesefehlers mit  $\frac{1}{100}$ -n. Lauge titrieren.

Bezüglich der Zusammensetzung des übergelassenen Gasgemisches bei chlor-haltigen Verbindungen muß erwähnt werden, daß bei der Halb-mikro-methode die Tendenz zur Bildung von Chlordioxyd steigt. Infolge der notwendig gewordenen Erhöhung der Menge des vorgelegten Wasserstoff-superoxyds wird bei der gleichzeitig länger anhaltenden Bildung von Kohlendioxyd die Vorlage-Flüssigkeit viel schwerer von der absorbierten Kohlensäure wieder befreit. Das Durchleiten von Luft nach der Verbrennung würde dann

<sup>1)</sup> F. Vieböck, B. 65, 493 [1932]. — Ergänzend sei zu dieser Mitteilung nachgetragen, daß der Passus „An die mikro-chemische Arbeitsweise wurde das Verfahren noch nicht angepaßt“ sich nur auf die maßanalytische Ausführung beziehen soll; bezüglich der gravimetrischen Ausführung siehe: Dieterle, Arch. Pharmaz. 261, 73 [1923]; H. Nomura u. J. Murai, Bull. Soc. chim. France [4] 35, 217 [1924]; C. 1924, I 2721.

längere Zeit in Anspruch nehmen, so daß man viel besser gegen Ende der Titration aufkocht. Die Dauer einer Bestimmung vom Beginn der Einführung der Substanz bis zur Abnahme der Vorlage beträgt dann etwa 30–35 Min. Besonders angenehm ist noch der Umstand, daß zum Erhitzen der Chrom-Schwefelsäure keinerlei Bad notwendig ist; die Verbrennung kann unter Benutzung eines Mikro-brenners vollkommen gleichmäßig geleitet werden.

Die Kontrolltitration mit Quecksilberoxycyanid wird mit  $\frac{1}{40}$ -n. Schwefelsäure vorgenommen. In der Regel braucht man für Chlor etwa 20–25 ccm gesättigter Oxycyanid-Lösung. Die geeignete Menge ergibt sich leicht bei der Herstellung der Vergleichs-Lösung. Beim Brom kann man natürlich ebensogut eine argentometrische Titration unter Benützung eines Absorptions-Indicators wählen; für Chlor wären die in Frage kommenden Konzentrationen noch zu klein. Wählt man aber auch für Brom die Oxycyanid-Methode, die ja für eine Kontrolle genügt, so nimmt man für 10 ccm  $\frac{1}{40}$ -n. Bromid 7–10 ccm Quecksilberoxycyanid-Lösung und titriert einfach auf sauer. Den Endpunkt kann man noch durch Zusatz einer neuerlichen kleinen Oxycyanid-Menge überprüfen.

Der Apparat stellt lediglich eine Vergrößerung des früher angegebenen dar. Die nötigen Maße seien deshalb ohne Zeichnung angegeben: Kolben: Durchmesser 36 mm, Hals 15 mm, Höhe 80 mm, seilt. Ansatzrohr 4–5 mm; Höhe des Apparates vom Kolbenboden bis zum Knie 190–200 mm; Breite des Apparates 110–120 mm; 3-teiliges Absorptionsgefäß: je 75 mm hoch und 20–21 mm breit; Wägegefäßchen: 8 mm breit, 10 mm hoch. Sämtliche Maße sind Außenmaße.

Die Reagenzien sind die gleichen wie bei der Mikro-bestimmung bis auf Säure und Lauge, die  $\frac{1}{40}$ -n. verwendet werden.

#### Ausführung der Bestimmung.

Der Zersetzungskolben wird mit etwa 2 g grobem Kaliumbichromat und 10–12 ccm Silbersulfat-Schwefelsäure beschickt. In die Vorlage bringt man 30–40 ccm frisch gegen Methylrot neutralisierter, auf das 10-fache verdünnter Perhydrol-Lösung. Der Schliff des Kolbens wird mit Schwefelsäure, der des Absorptionsgefäßes mit Wasser gedichtet. Die Reinigung der als Treibgas verwendeten Luft erfolgt durch Natronkalk und hinterher geschalteter konz. Schwefelsäure. Der Gasometer kann sehr klein oder improvisiert sein, da man in der Regel nur etwa 300 ccm Treibgas benötigt. Die Verbrennung beginnt man ebenfalls mit der kleinst-möglichen Flamme des Mikro-brenners. Flamme und Kolbenboden sollen etwa 6 cm voneinander entfernt sein. Bei oder schon vor Beginn des Erhitzens bemüht man sich, die Substanz durch Schütteln in der Schwefelsäure zu verteilen. Die weitere Führung der Verbrennung ist sehr einfach, das Erhitzen braucht kaum gesteigert zu werden. Das Ende der Verbrennung erkennt man leicht daran, daß an Stelle der in feinen Blasen in der ganzen Flüssigkeit auftretenden Kohlensäure eine viel trägere und in gröberen Blasen vor sich gehende Sauerstoff-Entwicklung auftritt. Dieser Punkt wird in der Regel nach 10–15 Min. erreicht; man erhitzt jedoch noch eben so lange weiter, aber nicht zu stark; es genügt, wenn eine ganz schwache Gasentwicklung stattfindet. Zu starkes Erhitzen führt zur Abgabe von Wasser aus der Chrom-Schwefelsäure. In der Regel findet man ja auch einen ganz feinen Hauch nach der knieförmig gebogenen Stelle, was aber keinen Fehler verursacht, weil er erst am Ende der Verbrennung entsteht. Während der Bestimmung versäume man nicht, den

Kolben ab und zu zu schütteln. Nach 25–30 Min. kann die Flamme abgestellt werden. Nach weiteren 5–10 Min. nimmt man das Absorptionsgefäß ab, spült den Schliff ab und entleert die Vorlage in einen 200 ccm fassenden Kolben aus Jenaer Glas. Die Vorlage wird 2–3-mal mit etwa 5 ccm Wasser nachgespült, wobei man durch schöpfende Bewegungen die Entleerung möglichst vollständig macht. Nun füllt man die Vorlage nochmals mit 5 ccm Wasser, nimmt den Schlauch von der Waschflasche ab, saugt das Wasser etwas über Schliffhöhe und gibt es zur Hauptmenge. Den Inhalt des Kolbens titriert man mit  $\frac{1}{40}$ -n. Lauge bis nahe an den Äquivalenzpunkt, kocht auf, kühlt unter der Leitung wieder ab und titriert zu Ende. Bezüglich der Kontroll-bestimmung genügen die Ausführungen bei der Mikro-bestimmung.

1 ccm  $\frac{1}{40}$ -n. Lauge bzw. Säure entspricht 0.8865 mg Chlor,  
 1 „ „ „ „ „ „ „ 1.9980 „ Brom.

### Beleganalysen.

#### I. Chlor-Bestimmung.

Substanz	Ein- waage g	Ver- brauch ccm $\frac{1}{40}$ -n. Lauge	Gef. % Cl	Ber. % Cl	Kontroll-bestimm. mit Oxy-cyanid, Verbrauch ccm $\frac{1}{40}$ -n. Säure
Natriumchlorid ..	0.0221	15.124	60.67	60.66	
Silberchlorid ....	0.0401	11.160	24.67	24.74	
Mercurichlorid ..	0.0278	8.177	26.08	26.12	8.13
Kaliumchlorat ..	0.0223	7.250	28.82	28.93	7.18
Kaliumperchlorat	0.0345	9.900	25.44	25.59	9.66 <sup>3)</sup>
	0.01825	5.723	27.80		
	0.0269	8.440	27.81		8.28
Chlor-anilin .....	0.0272	8.530	27.80	27.81	8.40
	0.03255	10.200	27.77		
$\omega$ -Chlor-acetanilid	0.0185	4.420	21.18	20.92	4.34
Chlor-benzoesäure	0.02065	5.370	23.05	22.66	5.20
	0.0248	6.300	22.52		6.27
					Gef. % Cl
<i>m</i> -Chlor-nitro-benzol	0.02545	7.200		22.51	6.40 22.29

#### II. Brom-Bestimmung.

Substanz	Ein- waage g	Ver- brauch ccm $\frac{1}{40}$ -n. Lauge	Gef. % Br	Ber. % Br	Kontroll-bestimm. mit Oxy-cyanid, Verbrauch ccm $\frac{1}{40}$ -n. Säure
Tribrom-phenol .	0.0285	10.358	72.62	72.48	10.41
Brom-campher...	0.0297	5.220	35.12	34.59	5.08
	0.0296	5.120	34.56		5.10
$\omega$ -Brompropyl- phthalimid .....	0.0220	3.270	29.70	29.82	
	0.0266	3.970	29.82		
Bromal-hydrat + H <sub>2</sub> O <sup>4)</sup> .....	0.0478	18.368	76.78	75.68	
					Gef. % Br
Brom-dinitro- benzol .....	0.317	5.455		32.36	5.09 32.08

<sup>3)</sup> Möglicherweise ist eine kleine Menge Chlorsäure in der Vorlage entstanden oder Cl<sub>2</sub>O<sub>7</sub> übergegangen, so daß der Säure-Wert stimmt, der Chlorid-Wert aber zu tief wird.

<sup>4)</sup> Die Substanz verwittert leicht; bei der Mikro-bestimmung wurden unverwitterte, am Glanz erkennbare Krystalle ausgewählt.