Die mit Schliffverbindungen versehene Apparatur besteht aus einem tubulierten Rundkolben, in den einerseits überhitzter Wasserdampf eingeleitet wird und der andererseits nach Wasserkühlung mit der Vorlage und sodann über 2 Sicherheitsflaschen zum Schutz gegen Materialverluste und Verschmutzung mit Pumpenöl mit der Vakuumabsaugung verbunden ist. Die Vorlage enthält 100 ml Tetrachlorkohlenstoff und wird ebenso wie die folgenden Flaschen mit Aceton-Trockeneis-Mischung gekühlt. Zur Depolymerisation wird die Einwaage von 3 g im Rundkolben bei einem Vakuum von 5–10 mm und Luftdurchperlen auf 300–400° erhitzt und das Destillat in der Vorlage gesammelt. Von der Tetrachlorid-Schicht pipettiert man einen 2–8 mg Styrol entsprechenden Anteil in einen Scheidetrichter, verdünnt auf 15 ml mit CCl_4 und gibt 2 ml Nitrierlösung (gleiche Volumina konz. Schwefelsäure und frisch gekochte und gekühlte Salpetersäure) hinzu. Nach 5maligem Durchschütteln innerhalb 10 min zieht man mit 3mal 15 ml Wasser aus und ergänzt die gesammelten Wasserauszüge auf 50 ml. Die gefilterte und geklärte Lösung wird dann colorimetriert.

H. ZELLNER.

Eine neue Methode zur exakten Bestimmung der Phenole in Schwelteen und Teerölen, speziell in geringen Mengen derselben, wie sie bei Schwelanalysen anfallen, bringen G. LAMBRIS und H. HAFERKORN¹. Sie bestimmen die Gewichtszunahme von 15–16 g einer 20% igen Kalilauge, die aus verschlossener Wägebürette genau eingewogen wird, nach 1maligem Ausschütteln der Substanzlösung. Von der entstehenden Phenolatlauge wird ein gut abtrennbarer Hauptteil gewogen und der gesondert aus dem Scheidetrichter herausgespülte Rest mit der gleichen (etwa $\frac{1}{5}$ n) Salzsäure titriert, mit der die Ausgangs-Kalilauge eingestellt wurde. Auf die Genauigkeit dieser Einstellung kommt es an, nicht auf die genauen Titer der Lösungen als solcher. Die Berechnung beruht auf folgenden Werten: a = Gewicht der angewandten Kalilauge in g; b = Salzsäureverbrauch für 1 g Kalilauge in ml; c = Gewicht der Hauptmenge Phenolatlauge in g; d = Salzsäureverbrauch für den Rest Phenolatlauge in ml. Für das Gewicht dieses Restes ergibt sich aus der Proportionalität von HCl-Verbrauch und Gewicht für Hauptmenge und Rest folgender Ausdruck: $\frac{c \cdot d}{a \cdot b - d}$ und demnach das gesuchte Gewicht der Gesamtphenole zu: $c - a + \frac{c \cdot d}{a \cdot b - d}$.

Wasserfreie Teeröle werden in Benzol-Xylol (1:1) gelöst, etwa vorhandene, störende Teilchen abfiltriert. Wasserhaltige Teeröle werden nach der Wägung sofort mit 100 ml Xylol übergossen und das Wasser nach der Xylolmethode entfernt und gewichtsmäßig bestimmt. Dieses enthält auch niedere Säuren bzw. Ammoniak, wenn vorhanden, während übergende Phenole bis auf sehr kleine Anteile im Xyloldestillat gelöst bleiben (der Fehler ist zu vernachlässigen) und in diesem mit der Hauptlösung wieder vereinigt werden. Diese wird in einen Scheidetrichter (300 ml) filtriert und ungelöster Rückstand mit heißem Benzol nachgewaschen. Die Kalilauge, die mit Xylol-Benzol gesättigt sein muß, wird im Vorratsgefäß mit diesem Gemisch überschichtet. Zur Entnahme dient ein weites, fast bis zum Boden reichendes Rohr mit luftdicht eingesetzter Pipette. Zuführung CO_2 -freier Druckluft erleichtert die Füllung der Pipette. Einwaagen erfolgen durch Differenzwägung aus verschließbarer Wägebürette. Die Reaktionsgefäße müssen vor dem Einfüllen mit

¹ Erdöl und Kohle 2, 238 (1949).

Stickstoff gespült werden. Die Einstellung der Kalilauge mit Salzsäure erfolgt mit Kongorot als Indikator (Vergleichslösung für den Umschlagspunkt!). Nach Zugabe von genau 250 ml Salzsäure wird zu Ende titriert. 3—4 Titrationen sollen um nicht mehr als $\pm 0,15\%$ vom Mittelwert abweichen. Die Phenollösung wird kräftig mit der angegebenen Laugenmenge geschüttelt und etwa $\frac{1}{2}$ Sdt stehen gelassen. Die Hauptmenge (c) wird dann vorsichtig abgelassen und gewogen. Bei stärkeren Harzabscheidungen verwendet man nur einen aliquoten Volumteil der Phenollösung und wägt etwa 20 g Kalilauge ein. Der nicht rein abziehbare Rest der Phenolatlaug wird sorgfältig in einen Titrierkolben gespült. Man spült einmal mit Wasser, ohne umzuschütteln, und schüttelt dann 3—5 mal mit heißem Wasser. Feste Ausscheidungen spült man mit heraus. Man setzt nun 1 ml Kongorotlösung (1:100) zu und titriert.

Mit Testsubstanzen wurde eine Genauigkeit von rund $\pm 1\%$ erreicht.

W. SCHMIEDEN.

Zur Bleibestimmung in Naphthenaten, die als Siccative gebräuchlich sind, gibt A. CASTIGLIONI¹ in einer vorläufigen Mitteilung eine einfache und genaue Methode an. Eine ätherische Lösung des Bleinaphthenats wird mit Eisessig am Rückflußkühler erwärmt, das Blei als Acetat in wäßrige Lösung gebracht und schließlich als Chromat gefällt. So ermittelte Werte für den Bleigehalt organischen Materials ergeben gute Übereinstimmung untereinander und mit den theoretischen Werten im Gegensatz zu Analysendaten nach Veraschung des Materials. Verfasser betont, daß bereits R. FRESENIUS² sich über Verluste an Blei bei der Verbrennungsanalyse beklagt hat.

Im Einzelnen gestaltet sich die Durchführung der Bleibestimmung folgendermaßen: etwa 1 g Bleinaphthenat wird in 40 ml Äthyläther gelöst, mit 20 ml Eisessig versetzt und $\frac{1}{2}$ Std am Rückflußkühler erwärmt. Die abgekühlte Mischung überführt man in einen Scheidetrichter und gibt nach und nach 50 ml Wasser hinzu. Nach Schütteln und Schichtentrennung läßt man die wäßrige Schicht abfließen. Dieser Vorgang wird noch 2mal wiederholt. Die vereinigten wäßrigen Extrakte werden heiß mit einer 15%igen Kaliumchromatlösung im Überschuß versetzt. Wenn sich die überstehende Flüssigkeit von dem Niederschlag klar getrennt hat, sammelt man das Bleichromat. In der Regel enthält der Niederschlag Spuren von Naphthensäure, die eine quantitative Entleerung des Reaktionsgefäßes erschwert. Zunächst wird wiederholt mit Wasser nachgespült und zuletzt das Gefäß mit 95%igem Alkohol gewaschen, ebenso wird die letzte Waschung des Niederschlags mit 95%igem Alkohol vorgenommen. Die Verunreinigung des Niederschlags mit Naphthensäure kann von vornherein verhindert werden, wenn die wäßrigen Extrakte vor dem Erwärmen und der Fällung wiederholt mit Äther behandelt werden. Dieser Vorgang ist aber unbequem und erfordert mehr Zeit. Schließlich wird der Niederschlag bei 105° getrocknet und gewogen.

Der Verfasser beabsichtigt, die Methode zur Analyse weiterer Metallenaphthenate und auch anderer Siccative, bzw. von Mischungen solcher Trockenmittel wie auch zur Identifizierung von Metallsiccativen in Ölen und Lacken heranzuziehen.

K. GAEDE.

¹ Ann. Chim. applicata 39, 197 (1949).

² Traité d'analyse chimique quantitative S. 266 (1898). VII édit franç. Masson et Cie. Paris.