

óvatosan kevertük. Titrálás közben az oldat megzavarosodik, a káliummaleát rövidesen a lombik falához tapad. Heves rázás elősegíti a csapadék kiválását és kristályosodását. Célszerű lassan forgó mágneses keverőt alkalmazni. A titrálás elnyújtott volta miatt a szénsavelnyelés veszélye fokozódik. Ezért lassú nitrogénáramot bocsájtunk a titrálendő oldat fölé. Titrálás végefelé a mérőoldatot cseppenként adtuk az oldathoz addig, míg a piridinnel tömített csiszolatos dugóval lezárt tartalma két percen belül kék színét kékeszöld színűre nem változtatja. Ha a szín még változik, a lezárt lombikot erőteljesen átrázzuk és tartalmát tovább titráljuk maradandó kék színre.

6. táblázat

Ergometrinmaleát maleinsavkomponensének meghatározása benzolos 0,1 n káliummetoxiddal

Minta sz.	Bemért, mg	Fogyott, ml	Talált maleinsav, %	Eltérés a ké.-től, %
4.	91,4	4,14	26,29	+ 0,6
	129,1	5,86	26,34	+ 0,7
	175,2	7,77	25,73	- 1,6
	210,9	9,54	26,25	+ 0,4
			Ké.: 26,14% maleinsav = 99,55% ergometrinmaleát	
5.	90,6	4,06	25,98	- 1,0
	100,5	4,54	26,22	- 0,1
	109,4	5,00	26,51	+ 1,0
			Ké.: 26,24% maleinsav = 99,9% ergometrinmaleát	

Egy ml 0,1 n KOCH_3 5,803 mg maleinsavat mér. Egyes meghatározás valószínű hibahatára $\pm 0,9\%$.

Összefoglalás

Ergotamintartarát, ergotaminbifalát, ergotaminbifalátdihidrát, félszintetikus és természetes ergometrinmaleát bázistartalmát vízmentes ecetsavban, kristályibolya mellett 0,05 n perklórsavval, míg a savkomponenseket piridines közegben, timolkék mellett 0,1 n káliummetoxiddal határoztuk meg. A kétfajta meghatározás között az eltérések középértéke $\pm 0,4\%$ alkaloidóra vonatkoztatva (7. táblázat).

7. táblázat

Minta sz.	Alkaloidsó	0,05 n perklórsavval, %	0,1 n káliummetoxiddal, %	Eltérés, %
1.	Ergotamintartarát	99,2	98,9	- 0,3
2.	Ergotaminbifalát	98,3	98,5	+ 0,2
3.	Ergotaminbifalátdihidrát	99,1	98,3	- 0,8
4.	Ergometrinmaleát (félszintetikus)	99,3	99,55	+ 0,25
5.	Ergometrinmaleát (természetes)	99,55	99,9	+ 0,35

Quantitative determination of ergot-alkaloids salts in non-aqueous solvents. I. Gyenes, K. Szász

Authors determined the base contents of ergotamine tartarate, ergotamine phthalate and ergonovine maleate in glacial acetic acid by means of 0,05 N perchloric acid using crystal violet as indicator; while the acidous components were measured in pyridine by 0,1 N potassium methoxide using thymolblue as indicator. $\pm 0,4$ per cent is the mean deviation between the results of the two methods calculated as alkaloids-salt.

Kőbányai Gyógyszerárugyár analitikai és növénykémiai laboratóriuma.

Érkezett: 1955. II. 14.

Új jodometriás eljárás a fenol meghatározására redukáló anyagok jelenlétében

SCHULEK ELEMÉR és BURGER KÁLMÁN

A kémiai irodalomban ismertett fenolmeghatározások nagy része a fenol halogénszubsztitúcióján alapszik. Landolt¹ a brómozás során keletkező tribrómfenol csapadékot mérte gravimetriásan. Waller² és P. Degener³ brómos vízzel titrálta a fenolt. A brómfelesleget jódkeményítő papírral indikálták. Messinger és Vortmann,⁴ Fresenius és Grünhut,⁵

majd Gardner és Hadgson,⁶ lúgos hipojodit-oldat feleslegével reagáltatták a fenolt. Megfelelő jódzást idő betartása esetén vörös csapadék formájában trijód-származék keletkezett. A hipojodit feleslegét jodometriásan mérték vissza.

A ma is általánosan használt fenolmeghatározási módszer Koppeschaar⁷ nevéhez fűződik. Lényege, hogy a fenol savanyú közegben ismert feleslegben alkalmazott bromát-bromid-oldattal brómozzuk.

¹ Landolt: Ber., 4. 1871. 770.

² Waller: Chem. News, 43. 1873. 152.

³ P. Degener: Journal prakt. Chem., 17. 1878. 390.

⁴ Messinger és Vortmann: Ber., 1890. 2753.

⁵ Fresenius és Grünhut: Z. anal. Chem., 38. 1899. 295.

⁶ Gardner és Hadgson: Proc. Chem. Soc. London, 24. 1908. 273.

⁷ Koppeschaar: Z. anal. Chem., 15. 1876. 233.

A brómozás végén a brómfelesleget jodometriásan mérjük vissza. *Koppeschaar* szerint a végtermék tribrómfenol. E módszerrel azóta is számosan foglalkoztak. Arzeniteseljárást is dolgoztak ki helyette. Lényegében azonban az eredeti *Koppeschaar*-féle eljárás ma is a legalkalmasabb a fenol meghatározására.

Hibája, mint a többi halogénszubsztitúción alapuló módszernek, hogy redukálószer (bróm- vagy jódfogyasztó anyagok) jelenléte zavarja. Ipari szennyvizek mindig tartalmaznak a fenol mellett más brómot fogyasztó anyagokat is. Az ezektől való elválasztás többszörös desztillációval^{9,10,11,12}, esetleg extrakcióval¹³ történhet, ami a meghatározást nehézkessé teszi.

Célul tűztük ki olyan közvetlen fenolmeghatározási módszer kidolgozását, mely redukálószer (szulfid stb.) jelenlétében is egyszerűen végrehajtható.

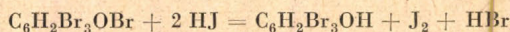
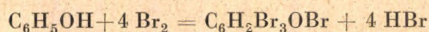
*Benedikt*¹⁴ benzolszármazékok brómozási termékeit vizsgálva megállapította, hogy a fenol brómfelesleggel történő brómozásánál tetrabróm-származék keletkezik. *Benedikt* izolálta ezt a terméket, megvizsgálta fizikai és kémiai sajátosságait. Megállapította, hogy a fenolra szubsztituált négy brómatom nem egyforma értékű, egy közülük káliumjodiddal redukálható. Feltételezése szerint ez a brómatom a fenolos hidroxil hidrogénje helyébe lépett be. Ez az oka könnyű lehasíthatóságának. A *Koppeschaar*-féle fenolmeghatározásnál a brómfelesleg visszamérésekor ezt a lazábban kötött brómatomot is visszamérjük¹⁵.

*Thiele*¹⁶ szerint kinonos szerkezetű tetrabróm-származék keletkezik. Meggondolásaink szerint a *Thiele*-féle szerkezet nem valószínű. Új fenolmeghatározási módszerünk alapja ennek a jodometriásan mérhető brómatomnak meghatározása.

Ismert mennyiségű (10,60 mg) fenolt tartalmazó vizes oldathoz brómos víz felesleget csurgattunk. Kb. 15 perc brómozási idő eltelte után gyors mozdulattal 5 ml 5%-os fenololdatot öntöttünk a reakcióelegybe. A nagy feleslegben alkalmazott fenololdat a bróm feleslegét lekötötte, de a tribrómfenolbróm oxigénhez kötött brómatomjával nem reagált. Ezután kb. 0,5 g káliumjodidot szórtunk a lombikba, 5 ml 20%-os sósavval savanyítottuk, majd néhány perc múlva a kivált jódot n/100 nátriumtioszulfát mérőoldattal mértük.

A 10,60 mg fenolra fenti eljárást követve 22,50 ml n/100 nátriumtioszulfát-oldat fogyott. Vagyis ebben a reakcióban egy mól fenol két atom jóddal ekvivalens.

A reakciókat a következő egyenletek szemléltetik:



⁸ *Callan, T.*—*Henderson* : J. Soc. Chem. Ind., 41. 1922. 41.

⁹ *Korn* : Z. anal. Chem., 45. 1906. 552.

¹⁰ *Kres* : Brennstoffchem., 11. 1930. 369.

¹¹ *Klemp—Ritter* : Ber. Ges. Kohlentechn., 3. 1930. 202.

¹² *Münz, W.* : Brennstoffchem., 12. 1931. 3.

¹³ *Ulrich, F., Kather, K.* : Z. angew. Chem., 39. 229.

¹⁴ *Benedikt* : Ann. der Chemie, 199. 1879. 127.

¹⁵ *Winreb—Bondi* : Monatsh. Chem., 1885. 506.

¹⁶ *Thiele—Eichweide* : Ber., 33. 1910. 673.

Ebből látható, hogy a jódra aktív brómatom egyvegyértékű, kötésszáma¹⁷ (oxidációs száma) pedig +I. Ez is valószínűsíti *Benedikt* feltevését¹⁴, hogy ez a brómatom a fenolos hidroxil hidrogénatomját helyettesíti.

Ezek után rátértünk az analízis optimális körülményei meghatározására.

Először a brómfelesleg hatását vizsgáltuk (20 perc brómozási idő mellett) (1. táblázat).

Megállapítottuk, hogy kis brómfelesleg alkalmazása esetén alacsony eredményeket kapunk. Túl

1. táblázat

Sorszám	Bemért fenol, mg	Brómozás mértéke	Fogyott n/100 Na ₂ S ₂ O ₃ , ml	Talált fenol, mg	Eltérés, mg	Eltérés, %
1.	2,508	halvány-sárgáig brómozva	5,18	2,438	−0,070	−2,8
			5,20	2,447	−0,061	−2,4
2.	2,508	narancs-sárgáig brómozva	5,30	2,494	−0,014	−0,56
			5,31	2,498	−0,010	−0,4
			5,30	2,494	−0,014	−0,56
			5,32	2,503	−0,005	−0,2
3.	2,508	vörös-barna színre brómozva	5,40	2,541	+0,033	+1,3
			5,50	2,588	+0,080	+3,2
			5,52	2,597	+0,089	+3,6

nagy brómfelesleg esetén (vörösbarna színig brómozva) viszont magasabbak az eredmények. Utóbinak oka az, hogy a fenololdattal történő brómfelvételnél — igen sok bróm esetén —, helyileg tribrómfenolbróm is keletkezik: — Narancssárga színig tartó brómozásnál helyes eredményeket kaptunk. — 10–20 csepp brómos vízzel több vagy kevesebb, nem befolyásolja az eredményeket.

A brómfelesleg ingadozása okozta bizonytalanságot úgy küszöböltük ki, hogy nagy brómfelesleget használtunk. A brómozási idő végeztével pedig 20%-os nátriumszulfid-oldatot csepegtettünk a reakcióelegybe mindaddig, míg az halványsárga színű lett. Ezután még megmaradt brómot fenollal redukáltuk. Így végezve a meghatározást, minden esetben megfelelő eredményeket kaptunk (4. táblázat).

Ezután rátértünk a brómozási idő vizsgálatára (2. táblázat). A reakció tökéletes lefutásához szükséges legrövidebb brómozási idő 15 perc. Hosszabb brómozási idő nem befolyásolja az eredményeket. Biztonság kedvéért mi általában 20 perces brómozási idővel dolgoztunk.

Megvizsgáltuk a brómfelesleg fenollal történő redukciója és a káliumjodid hozzáadása közti idő hatását a mérési eredményekre (3. táblázat). Tapasztalataink szerint ez az idő lehetőleg rövid legyen. A fenollal való alapos összerázás után azonnal szórtuk a káliumjodidot a lombikba és savanyítsuk

¹⁷ *Schulek E., Kőrös E.* : Magy. Kém. Folyóirat, 61. 1955. 321.

meg. Ha a brómos oldat fenollal való összerázása és a káliumjodid hozzáadása között hosszabb idő telik el, (10–15 perc) jelentősen alacsonyabb ered-

2. táblázat

Sorszám	Bemért fenol, mg	Brómozási idő, perc	n/100 Na ₂ S ₂ O ₃ -fogyás, ml	Talált fenol, mg	Eltérés, mg	Eltérés, %
1.	2,527	0	4,40	2,070	-0,457	-18,0
			4,42	2,080	-0,447	
2.	2,527	5	5,19	2,442	-0,085	-3,4
			5,17	2,432	-0,095	-3,8
3.	2,527	10	5,35	2,517	-0,010	-0,4
			5,33	2,507	-0,020	-0,8
4.	2,527	15	5,39	2,536	+0,009	+0,4
			5,38	2,531	+0,004	+0,2
5.	2,527	30	5,38	2,531	+0,004	+0,2
			5,37	2,527	0,000	0,0

ményeket kapunk. Ennek oka a tribrómfenolbróm bomlása brómfelesleget nem tartalmazó, még inkább fenolt tartalmazó oldatban.

3. táblázat

Sorszám	Bemért fenol, mg	A brómfelesleg redukciója és a KJ hozzáadása közti idő, perc	n/100 Na ₂ S ₂ O ₃ -fogyás, ml	Talált fenol, mg	Eltérés, mg	Eltérés, %
1.	5,150	0	10,96	5,157	+0,007	+0,15
			10,92	5,138	-0,012	-0,2
2.	5,150	10	10,44	4,912	-0,238	-4,7
			10,41	4,898	-0,252	-5,0

Vizsgálat tárgyává tettük a tribrómfenolbróm és a káliumjodid közti reakció sebességét. Megállapítottuk, hogy a reakció kb. 10–15 perc alatt tökéletesen végbemegy. Ha ennél rövidebb időn belül titráljuk meg a kivált jódot, alacsonyabb eredményt, húzódozó végpontot, jódkeményítő indikációt használva, erős utánkékülést tapasztalunk. 10–15 perc múlva végezve a mérést, még gyors titrálás esetén sem tapasztalunk elhúzódoást. Az oldat utánkékülése igen csekély.

Fenti kísérleteink alapján a következő eljárást ajánljuk.

A 2–10 mg fenolt tartalmazó oldatrészletet analitikai pontossággal 100 ml-es becsiszolt dugós Erlenmeyer-lombikba mérjük, s a folyadékot vízzel 30–50 ml térfogatra egészítjük ki. Ezután addig csurgatunk telített brómos vizet az oldathoz, míg a csapadékos folyadék határozottan vörösesbarna színű. 20 perc brómozási idő letelte után addig csepegtetünk 20%-os nátriumszulfid-oldatot a reak-

cióelegyhez, míg az sárga színűvé válik. (Óvakodni kell attól, hogy nátriumszulfid a lombik csiszolatára jusson, vagy más módon elkerülje a szulfáttá oxidálódást, mert az oldatban maradt szulfid jód-fogyasztása folytán alacsonyabb eredményeket kaphatunk.) Ezután gyors mozdulattal 5 ml 5%-os fenololdatot öntünk a lombikba, majd erősen össze-rázzuk. Ezután késedelem nélkül 0,5 g káliumjodidot szórunk a lombikba és 5 ml 20%-os sósavval savanyítunk. 10–15 perc várakozás után néhány csepp keményítő indikátor mellett n/100 nátriumszulfát mérőoldattal titráljuk a kivált jódot. [1 ml n/100 nátriumtioszulfát mérőoldat 0,47054 (log 67260) mg fenolt mér.] A módszer pontossága $\pm 0,5\%$.

Ilyen módon számos meghatározást végeztünk, minden esetben jó eredménnyel (4. táblázat).

4. táblázat

Sorszám	Bemért fenol, mg	n/100 Na ₂ S ₂ O ₃ -fogyás, ml	Talált fenol, mg	Eltérés, mg	Eltérés, %
1.	2,527	5,36	2,522	-0,005	-0,2
		5,36	2,522	-0,005	-0,2
		5,37	2,525	-0,002	-0,1
		5,37	2,525	-0,002	-0,1
2.	2,702	5,74	2,701	-0,001	-0,04
		5,76	2,710	+0,008	+0,3
		5,75	2,706	+0,004	+0,15
		5,72	2,692	-0,010	-0,37
3.	5,011	10,66	5,016	+0,005	+0,1
		10,62	4,997	-0,014	-0,3
		10,63	5,002	-0,009	-0,2
		10,66	5,016	-0,005	-0,1
4.	5,320	11,33	5,331	+0,011	+0,2
		11,35	5,341	+0,021	+0,4
		11,32	5,327	+0,007	+0,13
		11,34	5,336	+0,016	+0,3
5.	8,023	17,10	8,046	+0,023	+0,25
		17,08	8,037	+0,014	+0,17
		17,11	8,051	+0,028	+0,34
		17,09	8,042	+0,019	+0,2
6.	10,04	21,26	10,00	-0,04	-0,4
		21,22	9,985	-0,055	-0,55

A brómfelesleg redukciójánál megpróbáltuk a fenolt hangyasavval helyettesíteni. Ez a kísérletünk nem járt eredménnyel. A hangyasav és bróm egymásrahatása időreakció. A teljes brómfelesleg hangyasavval történő elvétele legalább 10 percet vesz igénybe. Ez idő alatt a tribrómfenolbróm kis-mértékű bomlást szenved. Így hangyasavval dolgozva néhány %-kal alacsonyabb eredményeket kaptunk (5. táblázat).

5. táblázat

Sor- szám	A brómfelesleg				Eltérés, mg	Eltérés, %
	fenolos redukciónál		hangyasavas redukciónál			
	Fogyott n/100 Na ₂ S ₂ O ₃ , ml	Kapott fenol, mg	Fogyott n/100 Na ₂ S ₂ O ₃ , ml	Kapott fenol, mg		
1.	10,42	4,903	10,22	4,809	-0,094	-2,0
	10,44	4,913	10,22	4,809		
			10,14	4,771	-0,142	-2,8
2.	5,34	2,513	5,13	2,414	-0,10	-4,0
	5,35	2,517	5,01	2,357	-0,160	-6,4
			5,03	2,367	-0,150	-6,0
3.	10,96	5,157	10,80	5,082	-0,075	-1,5
	10,92	5,138	10,76	5,063	-0,075	-1,5

6. táblázat

Sor- szám	Bemért fenol, mg	Egyéb anyag		n/100 Na S O ₃ - fogyás, ml	Talált fenol, mg	Eltérés, mg	Eltérés, %
		neve	mennyi- sége, g				
1.	5,011	nátrium- szulfid	0,05	10,64	5,009	-0,002	-0,04
				10,68	5,028	+0,017	+0,3
				10,65	5,014	+0,003	+0,06
2.	2,520	nátrium- szulfid	0,10	5,33	2,510	-0,01	-0,4
				5,31	2,501	-0,019	-0,7
3.	5,011	nátrium- szulfid	0,10	10,65	5,011	±0,00	0,0
				10,62	4,997	-0,014	-0,28
4.	5,011	nátrium- szulfid	0,20	10,60	4,993	-0,018	-0,32
				10,58	4,983	-0,028	-0,5
5.	2,520	nátrium- szulfid	0,20	5,35	2,520	0,00	0,0
				5,33	2,510	-0,01	-0,4
6.	5,011	nátrium- szulfid és szulfid	0,10	10,62	4,997	-0,014	-0,28
				0,20	10,60	4,993	-0,018

Végezetül megvizsgáltuk módszerünk használhatóságát redukáló anyagok jelenlétében (6. táblázat).

Mint a 6. táblázatból látható, kis mennyiségű (2–5 mg) fenol sokszoros mennyiségű szulfid (0,20 g) és szulfid (0,10 g) mellett közvetlenül igen pontosan meghatározható.

Méréseink ellenőrzésére minden esetben *Koppe-schaar* szerint párhuzamos meghatározásokat végeztünk. Az eredmények közti eltérés átlagban ±0,5%-on belül volt.

Más fenolos hidroxilt tartalmazó vegyületet (szalicilsav, oxin, naftol stb.) módszerünkkel történő vizsgálatával más alkalommal kívánunk részletesen foglalkozni.

Összefoglalás

Elvileg új fenolmeghatározási eljárást dolgoztunk ki, mely redukálószerrel jelenlétében is közvetlenül végrehajtható.

Ein neues jodometrisches Verfahren zur Bestimmung des Phenols neben Reduktionsmitteln. E. Schulek und K. Burger

Es wurde eine prinzipiell neue Methode zur Bestimmung des Phenols ausgearbeitet, die auch neben Reduktionsmitteln direkt durchführbar ist.

Die 2–10 mg Phenol enthaltende Lösung wird mit destilliertem Wasser auf 30–50 ml ergänzt. In diese Lösung gibt man so viel Bromwasser, bis ihre Farbe rotbraun wird. Das Produkt der Bromierung ist Tribromphenolbrom. Der größte Teil des Bromüberschusses wird mit Natriumsulfid-lösung weggenommen. Das noch zurückbleibende Brom wird mit 5 ml 5%-er Phenollösung reduziert. Danach wird 0,5 g kaliumjodid in das Reaktionsgemisch gestreut, mit 5 ml 20%-er Salzsäure angesäuert und nach 10–15 Minuten mit n/100 Natriumthiosulfat-lösung, das von Tribromphenolbrom ausgeschiedene Jod, gemessen.

Die Genauigkeit des Verfahrens ist ±0,5%.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Intézet.

Érkezett: 1955. II. 21.

Alumínium-halogénalkoholátok szerepe a Meerwein–Ponndorf–Verley-redukciónál II.

α-Brómketonok redukciója alumíniumizopropilát és alumíniumklórizopropilát keverékével

GÁL GYÖRGY, SIMONYI ISTVÁN, TOKÁR GÉZA

α-Brómketonok alumíniumizopropiláttal történő redukciójának reakciómechanizmusa különböző, és elsősorban attól függ, hogy az *α*-helyzetű brómatom primer, szekunder vagy terciér szénatomhoz kapcsolódik. *α*-Brómacetofenonnál a bróm primer szénatomhoz kapcsolódik és a vegyület jó, 80–95%-os kitermeléssel a megfelelő brómhidrinné redukálható alumíniumizopropiláttal. Az *α*-sze-

kunder-brómketonok legegyszerűbb szerkezetű képviselőjét az *α*-brómpropiofenont alumíniumizopropiláttal melegén redukálva 35–42%-os nyereddéssel keletkezik a megfelelő brómhidrin^{2,3}.

¹ H. Lund: Ber., 70. 1937. 1520.

² P. G. Stevens: J. Am. Chem. Soc., 60. 1938. 3089.

³ P. G. Stevens, C. W. Allenby, A. S. DuBois: J. Am. Chem. Soc., 62. 1940. 1424.