

Volumetrische Bestimmung nitrirter Phenol- derivate

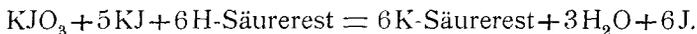
von

Leo Schwarz.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. Ed. Lippmann an der
k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 31. März 1898.)

Das Ergebniss der Einwirkung selbst schwacher Säuren auf eine Lösung von Jodkalium und Kaliumjodat findet bekanntlich durch folgende Gleichung seinen Ausdruck:



Mohr¹ hat darauf hingewiesen, dass dieser Umstand zur Acidimetrie benützt werden kann, wenn man die Menge des frei gewordenen Jodes bestimmt. Obwohl er dieser Methode keine praktische Bedeutung beimass, sind manche späteren Autoren in ihren Arbeiten auf dieselbe zurückgekommen. Kjeldal² und Pflüger³ empfehlen sie zur indirecten Bestimmung des Ammoniaks. »Jodometrische Bestimmung der Alkalien und Säuren« betitelt sich eine 1890 veröffentlichte Arbeit von M. Gröger.⁴

Baumann⁵ erinnert an dieselbe und bestimmt das Jod, indem er das durch Einwirkung von Kalilauge auf freies Jod zuerst entstehende unterjodigsaurer Kalium sofort mit alkalischem Wasserstoffsperoxyd zersetzt und den entwickelten Sauerstoff misst. Dass dieses Verfahren zu richtigen Resultaten führt,

¹ Titrimethoden, 4. Auflage, S. 347.

² Zeitschrift für analyt. Chemie, 22, 366.

³ Archiv für die gesammte Physiologie, 44, 273.

⁴ Zeitschrift für angewandte Chemie, 1890, 353 und 385.

⁵ Zeitschrift für angewandte Chemie, 1891, 209.

wurde von Marchlewski¹ in Abrede gestellt. Kux² fand es bei genauester Befolgung der Baumann'schen Vorschriften doch gut anwendbar und bestimmte auf diese Weise Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, Milchsäure, Buttersäure, Bernsteinsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Weinstein und Citronensäure und durch Anwendung eines Überschusses von Chlorwasserstoffsäure die Jodsäure in Salzen.

Auch Phosphorsäure und Arsensäure hat man jodometrisch zu bestimmen gesucht, wobei mit günstigem Erfolge Kaliumbromat statt des Jodats angewendet wurde.³ Da hierbei ein primäres Salz entsteht, entspricht 1 Atom Jod einem Molekül Säure.

Auf den Umstand, dass die Säurebestimmungsmethode von praktischer Bedeutung wäre, wenn die Acidität in gefärbten Lösungen bestimmt werden könnte, wobei durch Titration mit Normallaugen unter Zusatz der üblichen Indicatoren der Sättigungspunkt nicht erkennbar ist, haben wohl Kjeldal, Gröger und Baumann (a. a. O.) hingewiesen. Eine Ausführung der jodometrischen Methode in solchen Fällen hat aber bis jetzt nur selten stattgefunden. Die nitrierten Phenole mussten sich hiezu in Folge ihres sauren Charakters gut eignen.

Eine quantitative Bestimmung der Nitrogruppen gründet sich auf die Reduction derselben mittelst Zinnchlorürlösung und Messen des überschüssigen Zinnchlorürs mit Jodlösung.⁴ Die von mir ausgeführten Versuche zeigen, dass nitrierte Phenole aus einem Gemenge von Kaliumjodid und -jodat quantitativ Jod abscheiden und namentlich die Tri- und Tetranitroderivate ohne genaue Berücksichtigung der Dauer der Einwirkung leicht zu bestimmen sind, während Dinitroderivate bei zu langem Erhitzen mit genanntem Salzgemisch Jod substituieren und aus demselben Grunde Mononitroderivate überhaupt nicht bestimmt werden können.

Durch keine der im Folgenden behandelten Substanzen wurde Jod sofort quantitativ abgeschieden. Der zu bestimmende

1 Zeitschrift für angewandte Chemie, 1891, 394.

2 Zeitschrift für analytische Chemie, 32, 129.

3 A. Christensen, Zeitschrift für analytische Chemie, 36, 81.

4 Limpricht, Berl. Ber., 11, 40.

gelöste saure Körper musste in einer Druckröhre oder geeigneten Druckflasche — ich verwendete Lintner'sche, wie sie zum Aufschliessen der Stärke benützt werden — nach Zusatz von jodsaurem Kalium in geringem und von Jodkalium in grossem Überschuss im Wasserbad erhitzt werden. Das ausgeschiedene Jod soll in der Flüssigkeit vollkommen gelöst sein, sonst erhält man keine verlässlichen Resultate. Selbstverständlich waren die beiden Salze säurefrei.

Ich bestimmte das freie Jod nach der allgemein angewandten Methode mit Natriumthiosulfatlösung unter Zusatz von Stärkekleister. Die Thiosulfatlösung wurde aus einem Salze, das den Anforderungen, die Topf¹ bei seinen jodometrischen Studien an dasselbe stellte, mit ausgekochtem Wasser bereitet und sowohl durch abgewogenes sublimirtes Jod, wie nach der von Topf und Gröger empfohlenen Jodatmethode auf $\frac{1}{10}$ -normal gestellt und vor jeder Versuchsreihe auf ihren Gehalt geprüft. Dieser nahm bei häufigem Lüften des Stopfens allmähig ab; in einer gefüllten Flasche, welcher während zweier Monate nichts entnommen worden war, hatte er sich gar nicht geändert.

Die Stärkelösung stellte ich nach Zulkowsky und Topf² durch Verdünnen eines Glycerinkleisters mit Kochsalzlösung her; eine Veränderung derselben war nicht wahrnehmbar.

Pikrinsäure (Trinitrophenol).

Diese Substanz, durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, bei 105° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, wurde mit einer wässerigen Lösung von Kaliumjodat und Jodkalium erhitzt; nach dem Abkühlen wurde Thiosulfatlösung bis zur helleren Färbung zugesetzt, dann etwas Stärkelösung, welche nun eine grüne Färbung hervorrief; man titrirt bis zum Farbumschlag in Gelb. Der Umschlag ist deutlich wahrnehmbar, die in der Flüssigkeit befindlichen rothen Nadeln des schwerlöslichen pikrinsauren Kaliums beeinträchtigen die Empfindlichkeit der Reaction in keiner Weise.

¹ Zeitschrift für analyt. Chemie, 26, 137.

² Zeitschrift für analyt. Chemie, 26, 138.

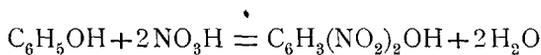
Die erhaltenen Resultate finden in nachstehendem Schema ihren Ausdruck.

Angewandte Substanz	Angewandtes Wasser	Dauer des Erhitzens	Verbrauchte $\frac{1}{10}$ -n. Thio-sulfatlösung	Berechnet für $C_6H_3(NO_2)_3OH$ Jod	Gefunden Jod	$\frac{0}{10}$
<i>g</i>	<i>cm³</i>		<i>cm³</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	
0·5944	20	45 ^m	25·9	0·3296	0·32893	99·79
0·4682	20	1½ ^h	20·4	0·25965	0·25908	99·78

2, 4-Dinitrophenol.

Vergebens versuchte ich, nach den Angaben, welche in Beilstein's Handbuch mit dem Vermerk [Harpe, Reverdin, Privatmittheilungen] zu finden sind, Dinitrophenol vom Schmelzpunkte 113—114° zu erhalten, wogegen die sehr einfache Methode von Kolbe¹ von Erfolg begleitet war.

Durch Eintragen von Salpetersäure in eine wässrige Phenollösung und gelindes Erwärmen tritt die Umwandlung hauptsächlich entsprechend der Gleichung



ein, wobei sich die Reaktionsmasse stark erwärmt, so dass Kochen und Aufschäumen stattfindet. Das ausgeschiedene Dinitrophenol ist höchst unrein, in braune, schmierige Substanz eingebettet; durch Eindampfen der abgossenen Flüssigkeit aber erhielt ich eine beträchtliche Menge bräunlicher Krystalle, welche nach dreimaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser schöne gelbe, bei 113° schmelzende Nadeln von 2, 4-Dinitrophenol ergaben.

Die Behandlung mit Kaliumjodid und -jodat ergab nachstehende Resultate.

¹ Liebig's Ann. 147, 67.

Angewandte Substanz	Angewandtes Wasser	Dauer des Erhitzens	Verbrauchte $\frac{1}{10}$ -n. Thio-sulfatlösung	Berechnet für $C_6H_3(NO_2)_2OH$ Jod	Gefunden Jod	%
<i>g</i>	<i>cm</i> ³		<i>cm</i> ³	<i>g</i>	<i>g</i>	
0·4134	20	15 ^m	22·4	0·2853	0·28448	99·71
0·4474	20	1 ^h	23·8	0·3088	0·30226	97·88

In Folge Substitution von Jod wurde bei längerem Erhitzen weniger freies Jod gefunden. Das Kaliumsalz des Dinitrophenol blieb hier gelöst; wegen der braungelben Färbung der Lösung musste vor dem Titiren gehörig verdünnt werden, um den Farbenumschlag wahrnehmen zu können.

p-Nitrophenol, durch Umkrystallisiren aus concentrirter Salzsäure gereinigt, schied bei Einwirkung auf die mehrfach genannten Salze Jod ab und nahm es später wieder auf. Die entstandene orangerothe Flüssigkeit setzte in der Kälte rothe Blättchen ab, die ich für das Kaliumsalz des Jodnitrophenols hielt. Auf einem Filter gesammelt und getrocknet, mit Kalk geglüht etc.

0·1662 *g* Substanz enthielten 0·08255 *g* Jod.

0·3189 » » 0·16002 »

In 100 Theilen:

	Berechnet für		Gefunden	
	$C_6H_3J(NO_2)OK$	$C_6H_3J_2(NO_2)_2OK$	I	II
J	41·91	61·54	49·67	50·17

Es lag demnach wahrscheinlich ein Gemenge von 86·4% Jodnitrophenol- mit 13·6% Dijodnitrophenolkalium vor.

Trinitroresorcin (Styphninsäure).

Diese Substanz wurde nach der Vorschrift von Merz und Zetter¹ durch langsames Nitriren der Resorcinsulfosäure,

¹ Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., 12, 2037.

respective -disulfosäure zuerst mit mässig verdünnter, dann mit concentrirter, zuletzt mit rauchender Salpetersäure bei mässiger Kühlung dargestellt.

Die Reactionsmasse, in Wasser eingetragen, hatte nach 24 Stunden nur sehr wenig hellgelbe Krystalle abgesetzt; das Trinitroresorcin fiel zumeist erst nach dem Verjagen der salpetrigen Säure aus. Dann wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und — entgegen der Vorschrift obgenannter Herren — nicht auf dem Wasserbade, sondern im Trockenkasten bei 110° getrocknet. Zersetzung, insbesondere plötzliche, mit Explosion verbundene, trat hiebei nicht ein.

Dem angeführten Bestimmungsverfahren unterworfen, lieferte Trinitroresorcin die aus dem folgenden Schema ersichtlichen Resultate.

Angewandte Substanz	Angewandtes Wasser	Dauer des Erhitzens	Verbrauchte Thiosulfatlös. (Titer = 0·01263)	Berechnet für $C_6H(NO_2)_3(OH)_2$ Jod	Gefunden Jod	%
<i>g</i>	<i>cm³</i>		<i>cm³</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	
0·2703	15	1 ^h	22·1	0·2802	0·279123	99·62
0·2065	20	1½ ^h	16·9	0·2139	0·213447	99·79

Auch hier ist der Farbumschlag von Grün in Gelb scharf wahrnehmbar; bei Anwendung von wenig Wasser findet man die orangeröthen Nadeln des (secundären) Kaliumsalzes des Trinitroresorcins ausgeschieden.

2, 4-Dinitro- α -Naphthol.

Das käufliche Martiusgelb (Calciumsalz des Dinitronaphthols) wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt, mittelst Salzsäure das Dinitronaphthol abgeschieden, auf ein Filter gebracht und lufttrocken aus Weingeist umkrystallisirt.

Angewandte Substanz	Angewandtes Wasser	Dauer des Erhitzens	Verbrauchte Thio-sulfatlös. (Titer = 0·0125)	Berechnet für $C_{10}H_7(NO_2)_2OH$ Jod	Gefunden Jod	%
<i>g</i>	<i>cm³</i>		<i>cm³</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	
0·3307	50	45 ^m	13·9	0·17521	0·17514	99·90
0·5045	60	1 ^h	21·7	0·27382	0·27342	99·89

Es musste hier eine grössere Menge Wassers als sonst angewendet werden, da sich aus concentrirter Lösung das Kaliumsalz in Klumpen ausschied, welche jodhaltige Flüssigkeit einschlossen. Wenn länger als eine Stunde erhitzt wurde, fand Substituierung von Jod statt, was durch die Untersuchung des gründlich gewaschenen Niederschlages mittelst Salpeterschmelze im Silbertiegel constatirt wurde. Bei der Titrirung war der Farbenumschlag von Grün in Gelb deutlich wahrnehmbar; in der Flüssigkeit befanden sich orangerothe Flocken von Dinitronaphtolkalium.

Trinitro- α -Naphtol [2, 4, 5 oder 8].

Nach Diehl und Merz¹ wurde 2, 4-Dinitronaphtol in Vitriolöl vertheilt, unter guter Kühlung rauchende Salpetersäure hinzugefügt. Die erst grüne, nach und nach braun werdende Masse wurde nach zehntägigem Stehen in der Kälte in Wasser gegossen. Der gesammelte Niederschlag wurde mit Weingeist und Essigsäure ausgekocht, dann aus Eisessig umkrystallisirt.

Angewandte Substanz	Angewandtes Wasser	Dauer des Erhitzens	Verbrauchte $\frac{1}{10}$ n. Thio-sulfatlösung	Berechnet für $C_{10}H_4(NO_2)_3OH$ Jod	Gefunden Jod	%
<i>g</i>	<i>cm³</i>		<i>cm³</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	
0·4856	25	1 ^h	17·4	0·22104	0·22098	99·90

¹ Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., 11, 1662.

Farbenumschlag Grün in Gelb, ausgeschiedene rothe Nadeln von Trinitronaphtholkalium in der Flüssigkeit.

3, 5-Dinitrokresol.

Dieser Körper, dessen Kaliumsalz als Victoriagelb technische Verwendung findet, ist auf dem angegebenen Wege ebenfalls bestimmbar. Das aus verdünntem Weingeist umkrystallisirte Dinitrokresol schmolz bei 85°.

Die Behandlung mit Kaliumjodid und -jodat ergab folgende Resultate:

Angewandte Substanz	Angewandtes Wasser	Dauer des Erhitzens	Verbrauchte $\frac{1}{10}$ -n. Thio-sulfatlösung	Berechnet für $C_7H_6N_2O_5$ Jod	Gefunden Jod	%
<i>g</i>	<i>cm</i> ³		<i>cm</i> ³	<i>g</i>	<i>g</i>	
0·3444	20	11½ ^h	17·3	0·2209	0·21971	99·46
0·5416	25	2 ^h	27·3	0·3474	0·34671	99·80

Am Boden der Flüssigkeit hatte sich das Kaliumsalz in rothen Nadelbüscheln abgeschieden.

2, 6-Dinitrothymol.

Behufs Darstellung wurde nach Lallemand¹ verfahren. Die Mengenverhältnisse hat Lallemand nicht angegeben.

Ich löste käufliches reines Thymol in der fünffachen Menge concentrirter Schwefelsäure und erhitzte kurze Zeit auf dem Wasserbade. Nachdem ich einige Stunden in der Kälte stehen gelassen hatte, war das Ganze zu einem röthlichen Krystallbrei erstarrt, der nur von wenig Flüssigkeit durchtränkt war; ich löste die Sulfosäure in 2 Gewichtstheilen Wassers, filtrirte von etwas unverändertem Thymol ab, versetzte mit Kalilauge bis

zur nur mehr schwach sauren Reaction, liess einige Kubikcentimeter concentrirter Salpetersäure zufließen, erwärmte auf dem Wasserbade und setzte allmählig weiter Salpetersäure zu, bis das Doppelte der theoretisch erforderlichen Menge angewendet war; hiebei tritt von selbst weitere Erwärmung ein.

Die entstandene braune Trübung senkte sich fast völlig zu Boden und sammelte sich dort als rothbraunes Öl; von diesem wurde die leichte Flüssigkeit abgossen, das Öl mit Wasser gewaschen, wobei es erstarrt, dann abgetrocknet, auf dem Wasserbade geschmolzen und behufs Trocknung noch längere Zeit erhitzt. Das nachher zu einer krystallinischen Masse erstarrte Product stellt das rohe Dinitrothymol vor. Die Menge desselben betrug 74% der theoretisch zu erhaltenden.

Behufs Reinigung verwandelte ich das Rohproduct in das Ammonsalz, indem ich die wieder geschmolzene Masse in Wasser vertheilte und Ammoniak zusetzte;¹ der feinnadelige Brei wurde in Wasser, und zwar in 12- bis 15mal so viel, als Dinitrothymol angewendet worden war, aufgenommen, noch etwas Ammoniak zugesetzt, behufs völliger Lösung einige Zeit gekocht, dann ruhiger Krystallisation in der Kälte überlassen.

Aus der rothbraunen Flüssigkeit scheidet sich ein Brei hellgelber Nadeln des Ammonsalzes ab, welches nach Waschen mit kaltem Wasser und Abpressen wieder in heissem Wasser gelöst, dann mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt wird. Das sich nun ausscheidende rubinrothe Öl erstarrt nach Trennung von der übrigen Flüssigkeit strahlig-krystallinisch als hellgelbes, bei 55° schmelzendes Product; die Menge desselben betrug 67% des Rohproductes oder 50% des aus der ursprünglichen Menge Thymols zu erhaltenden Dinitrothymols. War die Krystallisation des Ammonsalzes gestört worden, so setzte sich dasselbe als brauner Sand ab, der nach Lösung und Zersetzung wieder ein braunes, unreines Product lieferte.

Zur Durchführung der Bestimmung in der hier behandelten Weise wurde das Dinitrothymol in acetonfreiem Methylalkohol gelöst, eine Lösung von Jodkalium und Kaliumjodat in möglichst wenig Wasser zugesetzt, im Einschmelzrohr im Wasser-

¹ Engelhardt und Latschinow, Zeitschrift für Chemie, 1871, 261.

bade erhitzt, wonach eine klare, rothbraune Lösung entstanden war. Aus dieser schoss beim Erkalten das Dinitrothymolkalium in prachtvollen rothen Nadeln, zu Strahlenbündeln vereinigt, an. Das quantitative Ergebniss ist aus nachstehender Tabelle ersichtlich.

Angewandte Substanz	Dauer des Erhitzens	Verbrauchte $\frac{1}{10}$ -n. Thio-sulfatlösung	Berechnet für $C_{10}H_{12}N_2O_5$ Jod	Gefunden Jod	%
<i>g</i>	<i>cm</i> ³	<i>cm</i> ³	<i>g</i>	<i>g</i>	
0·5092	1½ ^h	21·2	0·26945	0·26924	99·92
0·5555	2 ^h	23·0	0·29395	0·2921	99·37

Der Farbenumschlag ist hier wieder von schmutzigem Grün in klares Gelb.

2, 5, 6-Trinitrothymol.

Dinitrothymol wurde in 7 Theilen concentrirter Schwefelsäure gelöst, die 1½-fache der berechneten Menge concentrirter Salpetersäure ziemlich rasch zufließen gelassen, das Ganze nach einigen Stunden in Wasser gegossen, der Niederschlag umkrystallisirt; es zeigte sich, dass immer noch einiges Dinitrothymol unverändert war.

Das bei 111° schmelzende Product wurde in Wasser aufgenommen, der Behandlung mit Kaliumjodid und -jodat unterworfen.

Angewandte Substanz	Angewandtes Wasser	Dauer des Erhitzens	Verbrauchte $\frac{1}{10}$ -n. Thio-sulfatlösung	Berechnet für $C_{10}H_{11}N_3O_7$ Jod	Gefunden Jod	%
<i>g</i>	<i>cm</i> ³		<i>cm</i> ³	<i>g</i>	<i>g</i>	
0·4261	25	2 ^h	14·9	0·1892	0·18923	100·02

Trinitrothymolkalium war, entsprechend seiner leichteren Löslichkeit nicht abgeschieden.

Dinitrofluoresceïn.

Während Fluoresceïn nicht im Stande ist, Jodwasserstoffsäure aus ihren Salzen frei zu machen, bewirkt das nitrirte Fluoresceïn, mit Jodkalium und Kaliumjodat erhitzt, quantitative Jodabscheidung.

Das gelbe Dinitrofluoresceïn wurde in Alkohol gelöst, Wasser bis zur reichlichen Abscheidung zugesetzt; durch Erhitzen tritt wieder Lösung ein, aus welcher beim Erkalten die Substanz in kleinen Krystallen herausfiel; diese wurden auf einem Filter gesammelt, erst an der Luft und dann bei 110° zur Gewichtsconstanz getrocknet.

Angewandte Substanz	Angewandtes Wasser	Dauer des Erhitzens	Verbrauchte Thio-sulfat-lös. (Titer = 0·0125)	Berechnet für $C_{20}H_{10}N_2O_9$ Jod	Gefunden Jod	%
g	cm ³		cm ³	g	g	
0·4228	20	1 ^h	20·3	0·2544	0·25375	99·74
0·3143	20	1 ^h	15·2	0·1892	0·1890	99·84

Wird Dinitrofluoresceïn in Kalilauge gelöst und gekocht, so tritt Blaufärbung ein; hier aber bleibt das Kaliumsalz unverändert.

Die Jod enthaltende, durch Stärke gebläute Flüssigkeit zeigt nach Beendigung der Titration die braune Farbe der Lösung von Dinitrofluoresceïnkalium; bei gehöriger Verdünnung tritt der Farbumschlag sehr deutlich auf.

Tetranitrofluoresceïn.

Baeyer stellt dasselbe durch Einwirkung rauchender Salpetersäure und Fällen mit Wasser aus Fluoresceïn dar.¹ Ich

¹ Annalen, 183, 39.

habe es aus Dinitrofluoresceïn gewonnen, wobei die Einwirkung der Salpetersäure nicht so heftig vor sich geht. Das ausgefällte Tetranitrofluoresceïn wurde auf das Filter gebracht, mit Weingeist gewaschen, aus Eisessig umkrystallisirt und bei 140° getrocknet.

Wäscht man die schwach gelben Krystalle mit Wasser, so nehmen sie solches unter Rothfärbung auf und sind durch Stehenlassen im luftverdünnten Raume nicht mehr wasserfrei zu erhalten.

Nach dem hier beschriebenen Verfahren behandelt, lieferte die genannte Substanz folgende Resultate:

Angewandte Substanz	Angewandtes Wasser	Dauer des Erhitzens	Verbrauchte Thiosulfatlös. (Titer = 0·0125) Jod	Berechnet für $C_{20}H_8N_4O_{13}$ Jod	Gefunden Jod	%
g	cm ³		cm ³	g	g	
0·4062	25	1h	16·1	0·20150	0·20125	99·80
0·5614	25	1h	22·3	0·2785	0·27875	100·10

In der Flüssigkeit befanden sich die langen rothen Nadeln des schwer löslichen Kaliumsalzes; der Farbenumschlag war von schmutzigem Grün in klares Dunkelgoldgelb.

3, 5-Dinitrosalicylsäure.

Während Salicylsäure auf jodometrischem Wege nicht bestimmt werden kann, da sie Jod bei Gegenwart von Jodsäure rasch aufnimmt — unter Bildung von 3, 5-Dijodsalicylsäure¹ — ist die zweifach nitrierte Säure hiezu geeignet.

Dargestellt wurde Dinitrosalicylsäure nach den Angaben von Hübner² durch Eintragen von Salicylsäure in gut gekühlte rauchende Salpetersäure, Giessen der Lösung in Wasser, Umwandlung der nach 24 Stunden abgeschiedenen Säure in

¹ Liechti, Ann., Spl. 7, 141; Demole, Deutsche Ber., 7, 1439.

² Liebig's Ann., 195, 45.

das Baryumsalz durch Kochen mit $\frac{1}{2}$ Molekül Baryumcarbonat, Umkrystallisiren des Salzes aus heissem Wasser, Zerlegen desselben mittelst Schwefelsäure und Umkrystallisiren der Säure aus Wasser.

Die bei 110° getrocknete Dinitrosalicylsäure schmolz bei 171°; mit Jodkalium und Kaliumjodat im Wasserbade erhitzt, gab sie folgende Resultate:

Angewandte Substanz	Angewandtes Wasser	Dauer des Erhitzens	Verbrauchte Thiosulfatös (Titer = 0·0125)	Berechnet für $C_7H_4N_2O_7$ Jod	Gefunden Jod	%
g	cm ³		cm ³	g	g	
0·3488	15	1h	15·6	0·1956	0·1950	99·77
0·5723	20	1h	25·5	0·31878	0·31875	99·99
0·3365	15	3h	11·4	0·18744	0·1425	76·02
0·4048	20	4h	10·1	0·22548	0·12625	55·99

Am Boden der titrirten Flüssigkeit befand sich der orange-rothe Niederschlag des Kaliumsalzes. Dieses erwies sich als jodhaltig, wenn nach mehrstündigem Erhitzen weniger freies Jod gefunden wurde.

p-Nitrophenoxylessigsäure.¹

Der Umstand, dass wohl eine Analyse des Äthylesters dieser Säure, nicht aber der Säure selbst, vorgenommen wurde, als auch die gelbe Farbe derselben, veranlasste mich, die Säure nach Kym's Angaben darzustellen und sie meinem Verfahren zu unterwerfen.

Der Schmelzpunkt der durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigten Säure lag zwischen 183° und 184°.

Folgende sind die Ergebnisse der jodometrischen Bestimmung:

¹ C. Kym, Journal für prakt. Chemie, 1897, 113.

Angewandte Substanz	Angewandtes Wasser	Dauer des Erhitzens	Verbrauchte $\frac{1}{100}$ n. Thio-sulfatlösung	Berechnet für $C_8H_7O_5N$ Jod	Gefunden Jod	%
g	cm ³		cm ³	g	g	
0·3964	40	30"	21·1	0·2555	0·25527	99·89
0·2911	30	30"	14·8	0·1877	0·18796	100·14

Dieses Resultat steht in guter Übereinstimmung mit den von Kym erhaltenen Resultaten.

Nach der Titrirung blieb eine braungelbe Flüssigkeit zurück mit braunrothen Krystallen ausgeschiedenen Kaliumsalzes. Wurde zu wenig Wasser beim Erhitzen mit Kaliumjodid und -jodat angewendet, so entstand nach dem Erkalten ein flockiger Brei, der sich in circa 5 Theilen Wassers nicht vollständig löste; die dann gefundene Jodmenge betrug gegen 60% der berechneten; von den ungelösten, braunvioletten Flocken aber schied sich noch Jod, wohl nur mechanisch festgehalten, ab, die Stärkekleister enthaltende Flüssigkeit wieder bläuend; es muss somit auf Anwendung von genügend Wasser geachtet werden.

Versuche, die ich mit Tribromphenol und Tetrabromfluoresceïn (Eosin) ausführte, liessen diese Substanzen als zur jodometrischen Bestimmung nicht geeignet erscheinen.

Es ist zu erwähnen, dass die Titrationsen der jodhaltigen Flüssigkeiten gleich nach Öffnung des Gefässes, in welchem die Reaction stattfand, eventuell nach Umleeren in ein anderes Gefäss vorgenommen werden müssen, da die Kohlensäure der Luft auf die Mischung des jodsauren und jodwasserstoffsäuren Salzes wie andere Säuren wirkt und die Jodmenge vermehrt. Aus diesem Grunde wurde auch davon abgesehen, eine Lösung der genannten Salze vorrätzig zu halten.

Ferner ist Äthylalkohol zu vermeiden; die Zersetzung, welche alkoholische Jodlösung bei längerem Stehen erleidet,

findet hier, bei höherer Temperatur und Druck, rascher statt und ist mit Verlust an freiem Jod verbunden.

Zum Schlusse sei es mir erlaubt, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Lippmann, für die Anregung zu dieser Arbeit und liebenswürdige Unterstützung bei deren Ausführung an dieser Stelle den herzlichsten Dank abzustatten.
