Bemerkungen zur Abhandlung von W. Fresenius und L. Grünhut: „Kritische Untersuchungen über die Methoden zur quantitativen Bestimmung der Salicylsäure“;

von

Josef Messinger.

(Aus dem technischen Laboratorium der chemischen Fabrik von
Dr. Th. Heidelberg zu Budapest.)

W. Fresenius und L. Grünhut¹⁾ haben die bisher vorgeschlagenen Methoden zur quantitativen Bestimmung der Salicylsäure einer eingehenden Prüfung unterzogen. Weder das Verfahren der Ausschüttelung mit organischen Lösungsmitteln, noch die jodometrische Methode von G. Vortmann und mir²⁾ haben zu befriedigenden Resultaten geführt, nur die Titration mit Bromlösung nach Freyer³⁾ wird als die einzig verlässliche Methode empfohlen, welche unter den verschiedensten Bedingungen gleich gute Ergebnisse liefert.

Auf Grund von fünf Beleganalysen, welche zwischen 64,71 % und 92,70 % (theoretischer Werth 86,23 %) schwanken, wird die jodometrische Methode als ungeeignet zur Anwendung in der analytischen Praxis hingestellt. Da die Autoren bei der Einwirkung von Jod in alkalischer Lösung auf Phenole das Entstehen von Gemischen verschiedener Jodverbindungen⁴⁾ voraussetzen, bezweifeln sie die Verlässlichkeit der jodometrischen Bestimmung von Phenol, Thymol und β -Naphthol⁵⁾ — allerdings ohne dieselbe näher geprüft zu haben — und finden es für empfehlenswerth, auch die analogen Methoden zur Bestimmung letztgenannter Phenole ohne sorgfältige Nachprüfung nicht zu benutzen.

¹⁾ Zeitschr. analyt. Chem. (1899) 38, 292.

²⁾ Ber. 23, 2753.

³⁾ Chemiker-Zeitung 20, 820.

⁴⁾ Carswell, Chemical News 68, 87 ff. (1893).

⁵⁾ Ber. 1894, (II) 1905.

Um sachlich auf die Ausführungen von Fresenius und Grünhut eingehen zu können, habe ich die bereits vor zehn Jahren in Gemeinschaft mit G. Vortmann ausgeführte Arbeit von Neuem aufgenommen, und will nun die Bedingungen mit grösster Ausführlichkeit niederschreiben, unter welchen Salicylsäure, Phenol, Thymol und β -Naphtol einheitlich, bezw. quantitativ ausfallen.

Salicylsäure.

Die gewogene Menge Salicylsäure, resp. salicylsaures Natron, wird in der nöthigen Menge Alkali gelöst. Eine Reihe von Versuchen haben erwiesen, dass die quantitative Ausscheidung der Salicylsäure als Dijodsalicylsäurejodid nur dann glatt erfolgt, wenn ein gehöriger Ueberschuss an Alkali vorhanden ist, wobei gleich bemerkt werden kann, dass ein Zuviel an Alkali nur einen Mehrverbrauch an Jod involvirt, weil so lange Jod zugegeben werden muss, bis eine deutliche Färbung ins Dunkelbraune eingetreten ist, unter keinen Umständen aber die Genauigkeit der Analyse beeinflussen kann.

Die alkalische Lösung wird nun auf dem Wasserbade auf 60° — 65° erwärmt, und hernach mit so viel $\frac{1}{10}$ -normal-Jodlösung unter Umschütteln versetzt, bis die oben erwähnte, deutliche Färbung ins Dunkelbraune eingetreten ist. Die Temperatur sinkt hierbei auf etwa 35° , wobei die Lösung bei normalem Verlauf der Analyse vollkommen klar sein muss. Der Kolbeninhalt wird nun abermals auf 60° — 65° gebracht, und bei dieser Temperatur mindestens 5 Minuten hindurch kräftig geschüttelt, wobei successive ein roth gefärbter Niederschlag zusammengeballt zu Boden sinkt, während die darüber stehende Flüssigkeit klar sein muss. Ist letzterer Fall eingetreten, so kann die Reaction als vollkommen beendet betrachtet werden. Nach Abkühlen und Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure wird durch ein Faltenfilter filtrirt und der Niederschlag so lange gewaschen, bis die Lösung farblos abläuft. Das Jod wird nun im Filtrat mit $\frac{1}{10}$ -normal-Thio-sulfatlösung bestimmt; die Differenz zwischen angewandtem und mittelst Zurücktitrrens gefundenem Jodquantum ergibt diejenige Menge Jod, aus welcher die Salicylsäure berechnet werden kann.

Ist zur Analyse eine ungenügende Menge Alkali verwendet worden, so fällt nach Hinzuthun von Jod ein gelblichweisser Niederschlag aus. Wird bei genügendem Alkali nur so viel Jod zugegeben, bis die Flüssigkeit schwach gelb gefärbt ist, so fällt in alkalischer Lösung selbst bei längerem Schütteln nichts, oder nur einige Flocken eines röthlichweissen Niederschlages aus. Beim Ansäuern fällt der Rest eines Jodides aus, welches weniger als 3 Atome Jod enthält.

Werden hingegen oben angeführte Bedingungen genau eingehalten, so fällt der rothgefärbte Niederschlag bereits in alkalischer Lösung vollkommen aus und darf beim Ansäuern ein weiteres Ausfallen des Jodids nicht stattfinden.

Zwecks Zurücktitrrens der überschüssigen Jodlösung ist es nicht unbedingt nöthig, den ganzen Niederschlag aufs Filter zu bringen, um durch vollkommenes Auswaschen das Jodid vom Jod zu befreien, man kann auch die Lösung nach dem Ansäuern, ungeachtet des Niederschlages, auf einen halben Liter auffüllen, kräftig umschütteln und von diesem durch Filtriren 250 Ccm. zur weiteren Analyse verwenden.

Um genau festzustellen, ob die Reaction nach folgender Gleichung verläuft:

also ob 6 Atome Jod auf 1 Mol. Salicylsäure einwirken, wurden Versuche mit grösseren Quantitäten salicylsaurem Natron angestellt. Die Jodirung wurde auch hier, wie oben beschrieben, ausgeführt. Das so erhaltene Jodid wurde bei 60° bis zum constanten Gewicht getrocknet und dessen Jodgehalt nach Carius gewichtsanalytisch bestimmt, wodurch nachgewiesen werden konnte, dass man es hier durchaus mit keinem Gemisch, sondern mit einem einheitlichen chemischen Individuum zu thun habe, welches 3 Atome Jod enthält, somit 6 Atome Jod zur Reaction nöthig sind. Das mittelst Titration festgestellte Jodquantum, durch das Atomgewicht von Jod getheilt, bewies ebenfalls, dass die Reaction nach obiger Gleichung verläuft.

Versuchsergebnisse.

	Reine Salicylsäure	Natron	Resublimirtes Jod	Durch Zurücktittiren gefundenes Jod	Verbrauchtes Jod	Atome Jod
	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	
I	0,9235	1,9000	9,1915	3,9067	5,2848	6,22
II	0,5195	1,0500	6,5685	3,6198	2,9487	6,17

1. 0,3385 Grm. bei 60° getrocknetes Jodid — von Versuch Nr. I — ergaben 0,4672 Grm. AgJ, nach Carius.

2. 0,2978 Grm. bei 60° getrocknetes Jodid — von Versuch Nr. II — ergaben 0,4113 Grm. AgJ, nach Carius.

Berechnet für $C_6H_5J_2 \begin{cases} OJ \\ COOH \end{cases}$:

J 73,81 %. 1. 74,56 %. 2. 74,61 %.

Ein altes Präparat, den Farbenfabriken, vormalig Bayer & Co. in Elberfeld entstammend, wo dasselbe in grösserem Maassstabe fabricirt wurde, habe ich ebenfalls untersucht.

0,3170 Grm. bei 60° getrocknete Substanz ergab nach Carius 0,4423 Grm. AgJ = 75,37 % Jod.

Das Mehrergebniss an Jod bei den drei gewichtsanalytischen Bestimmungen beträgt in Procenten: 0,75, 0,80 und bei dem Bayer'schen Präparat 1,56. Dieses Plus an Jod ist so erklärlich, dass das salicylsaure Natron, bezw. die Salicylsäure Spuren von Phenol enthielt, von welchem sich bei der Jodirung Dijodphenoljodid bildete, nach der Gleichung:

oder aber es ist möglich, dass bei der Jodirung von salicylsaurem Natron direct ein kleiner Theil in Dijodphenoljodid übergeht:

Wie nun immer letzterer Umstand zu erklären sei, beweisen obige Versuche doch zur Genüge, dass 6 Atome Jod zur Reaction nöthig sind.

$$\frac{1 \text{ Mol. Salicylsäure}}{6 \text{ Atome Jod}} = \frac{138}{761,10}.$$

Beleganalysen:

Angewandte Substanz: 2,0038 Grm. salicylsaures Na, gelöst zu 200 Ccm.
 Titer der Jodlösung: 1 Ccm. = 0,0134405 Grm. Jod = 0,002437112 Grm.

Salicylsäure,

40 Ccm. Thiosulfatlösung = 40 Ccm. Jodlösung.

Angewandte Natronlauge: 1 procent.

Angewandte Substanz in Ccm. resp. in Grm.	Ccm. Lauge, in Moleküle umgerechnet	Angewandte Jodlösung	Zum Zurück- filtriren verbr. Thiosulfatlös.	Angewandte Salicylsäure	Gefundene Salicylsäure	% Salicyl- säure
Grm.				Grm.	Grm.	
20 Ccm. = 0,20038	10 Ccm. = 2 Mol.	99,45	35,75	0,1728	0,1552	77,4
25 „ = 0,25048	20 „ = 4 „	113,90	27,50	0,2160	0,2106	84,06
20 „ = 0,20038	20 „ = 4 „	91,70	21,70	0,1728	0,1706	85,1
20 „ = 0,20038	25 „ = 5 „	85,10	14,50	0,1728	0,1721	85,8
20 „ = 0,20038	30 „ = 6 „	89,80	18,75	0,1728	0,1732	86,4
20 „ = 0,20038	30 „ = 6 „	91,50	20,75	0,1728	0,1724	86,05

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, dass man bei Anwendung von knapp 4 Mol. Alkali noch 2 Mgrm. weniger Salicylsäure findet, wie angewendet wurde. Bei 5, noch besser bei 6 oder mehr Molekülen Alkali sind ohne Weiteres richtige Resultate erhältlich, wie dieses folgende Analysen deutlich beweisen.

Bei den folgenden Versuchen waren Jod-, Thiosulfat- und Natronlösung dieselben, wie bei den eben angeführten Analysen. Die zur Analyse nöthigen Substanzen wurden zu jedem Versuch besonders gewogen.

Salicyl- saures Na in Grm.	Ccm. Lauge, in Moleküle umgerechnet	Angew. Jodlösung	Angew. Thiosulfat- lösung	Angew. Salicyl- säure	Gefundene Salicyl- säure	% Salicyl- säure
				Grm.	Grm.	
0,2719	40 Ccm. = 6 Mol. NaOH	130,1	34,05	0,2345	0,2341	86,09
0,2672	40 „ = 6 „ „	137,4	42,7	0,2304	0,2308	86,37
0,2715	40 „ = 6 „ „	129,5	33,8	0,2341	0,2332	85,90
0,2161	30 „ = 6 „ „	100,2	23,85	0,1863	0,1861	86,10
0,2130	30 „ = 6 „ „	100,2	24,75	0,1837	0,1839	86,32
0,2206	30 „ = 6 „ „	100,2	21,95	0,1902	0,1907	86,44
0,2117	30 „ = 6 „ „	97,9	22,7	0,1825	0,1831	86,47
0,2089	30 „ = 6 „ „	94,6	20,5	0,1801	0,1806	86,45
0,2120	30 „ = 6 „ „	97,75	22,7	0,1828	0,1829	86,27

Dasselbe Präparat nach der Freyer'schen Methode bestimmt, ergab folgende Resultate:

Angewandte Substanz: 0,6000 Grm. gelöst zu 250 Cem.

Titer der Bromürbromatlösung: 1 Cem. = 0,0089358 Grm. Br
= 0,0141806 Grm. Jod.

Titer der Thiosulfatlösung: 1 Cem. = 0,0084664 Grm. Br
= 0,0134405 Grm. Jod.

Cem.-Lösung	Grm. salicylsäures Natron	Cem. Bromürbromatlösung	Cem. Thiosulfatlösung	Grm. Salicylsäure angewandt	Grm. Salicylsäure gefunden	% Salicylsäure
35,65	0,08556	46,85	19,15	0,073778	0,073795	86,25
34,40	0,08256	46,30	19,65	0,071191	0,071162	86,19

Um die Güte und Verlässlichkeit der jodometrischen Methode auch auf Salicylsäurepräparate zu prüfen, wurde in einigen Pharmaceuticas der Salicylsäuregehalt nach diesem Verfahren bestimmt.

Wismuthsalicylat.

Das in der Pharmacie als Bismuthum subsalicylicum bekannte Salz wird bei 100° getrocknet und dann zur Wägung gebracht. Die gewogene Menge wird in verdünnter Salzsäure gelöst, mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht und erwärmt. Das ausgeschiedene Wismuthhydroxyd wird von der Lösung durch Filtriren getrennt. Lösung sammt Waschwasser werden auf ein bestimmtes Volumen gebracht, von welchem aliquote Theile zur Analyse benutzt werden können.

1,1005 Grm. Wismuthsalicylat sind in 100 Cem. 10 procent. Salzsäure gelöst worden. Nach dem Alkalischemachen und Filtriren wurde die Lösung auf $\frac{1}{2}$ Liter aufgefüllt.

Titer der Jodlösung: 1 Cem. = 0,0116368 Grm. Jod.

Titer der Thiosulfatlösung: 40 Cem. Jodlösung = 40 Cem. Thiosulfatlösung.

Cem.-Lösung	Cem. Lauge 1%	Cem. Jodlösung verwendet	Cem. Thiosulfatlösung	Grm. Salicylsäure gefunden	% Salicylsäure gefunden
50 Cem.	10	47,85	27,8	0,0423	38,4
100 „	20	82,65	43,0	0,0837	38,01
100 „	20	85,4	45,65	0,0839	38,10

Mercurisalicylat.

Die gewogene Menge des vorher bei 100° getrockneten, officinellen Hydrargyrum salicylicum wird in Alkali gelöst und die Lösung auf ein bestimmtes Volumen gebracht, von welcher aliquote Theile zur Analyse verwendet werden. Bei der Jodirung tritt eine Abweichung ein, indem trotz überschüssigem Alkali und überschüssiger Jodmenge der Niederschlag bei 60° nicht ausfällt; die Lösung trübt sich und nimmt eine kaffeebraune Färbung an. Es ist anzunehmen, dass diese Abnormität dem gleichzeitig ausgefallenen Quecksilberjodid zuzuschreiben ist. Die Genauigkeit der Analyse wird durch diese Abweichung nicht beeinflusst. Beim Ansäuern löst sich das Quecksilberjodid auf und das Dijodsalicylsäurejodid scheidet sich in rothgefärbten Flocken aus. Nach Abfiltriren und Auswaschen des Niederschlages wird im Filtrate das überschüssige Jod mit Thiosulfatlösung zurücktitirt.

1,0005 Grm. Mercurisalicylat wurden in 50 Ccm. 1 procent. Natronlauge gelöst, die Lösung auf 500 Ccm. aufgefüllt.

Stärke der Jod- und Thiosulfatlösung, wie bei Wismuthsalicylat.

Ccm. Lösung	Ccm. 1proc. Natronlauge	Ccm. Jodlösung	Ccm. Thiosulfatlösung	Salicylsäure gefunden	% Salicylsäure
50	15	75,45	55,45	0,0422	42,18
100	20	108,15	67,65	0,0854	42,70

Salol.

Die im Exsiccator getrocknete, hernach gewogene Substanz wird in Alkali gelöst. Nachdem Salol sich in Alkalien, insbesondere bei einer Temperatur von 60° verseift und man in Lösung nicht Salicylsäurephenylester, sondern salicylsaures und carbolsaures Natron hat, muss dafür Sorge getragen werden, dass einerseits der Salicylsäure, andererseits dem Phenol entsprechende Mengen Alkali vorhanden sein sollen. Auch darf nicht ausser Acht gelassen werden, dass zur Verseifung ebenfalls Alkali nöthig ist. Man muss also auf 1 Mol. Salol wenigstens 18 Mol. Natron nehmen. Im Sonstigen sind dieselben Bedingungen, wie bei dem salicylsauren Natron zu beachten. Auf 1 Mol. Salol treten 12 Atome Jod in Reaction.

1,1160 Grm. Salol in 200 Ccm. 1 procent. Natronlauge gelöst und zu 500 Ccm. aufgefüllt.

Jod- und Thiosulfatlösung wie oben.

Salol- lösung in Ccm.	1 procent. Natron- lauge	Jodlösung	Thiosulfat- lösung	Ange- wandtes Salol	Gefun- denes Salol	Differenz
50 Ccm.	5 Ccm.	96,65	29,9	0,1116	0,10895	-0,002649
50 „	15 „	104,65	37,5	0,1116	0,109603	-0,001997

Aus dem bisherigen Analysenmaterial ist zur Genüge ersichtlich, dass die jodometrische Methode mit Erfolg zur quantitativen Bestimmung der Salicylsäure anwendbar ist. Es dürften sich sogar Fälle bieten, wo man nach dieser Methode eher zum Ziel gelangen dürfte, als nach dem Freyer'schen Verfahren, namentlich wenn neben der Salicylsäure noch andere Substanzen anwesend sind, auf welche Brom viel leichter einwirkt als Jod.

Um den Grund ausfindig zu machen, warum Fresenius und Grünhut, nach dem jodometrischen Verfahren arbeitend, einerseits zu niedrige, andererseits zu hohe Resultate erhielten, habe ich die von ihnen angegebenen 5 Analysen wiederholt, indem ich mit derselben Quantität salicylsaurem Natron, mit demselben Quantum normaler Natronlauge, mit ähnlich starker Jod- und Thiosulfatlösung arbeitete.

Zur klareren Uebersicht theile ich die 5 Analysen von Fresenius und Grünhut in Folgendem mit:

Angewandte Substanz: 1,0110 Grm. salicylsaures Natron, gelöst zu 100 Ccm.

Titer der Jodlösung: 1 Ccm. = 0,123215 Grm. J = 0,00223539 Grm. Salicylsäure.

Titer der Thiosulfatlösung: 23,90 Ccm. = 25,00 Ccm. Jodlösung.

Laufende Nummer	Ange- wandtes Natrium- salicylat	Normal Natron- lauge	Zugefügte Jodlösung	Normal Schwefel- säure	Aufgefüllt auf Ccm.	Vom Filtrat zurück- titirt	Zum Zu- rücktitri- ren ver- brauchte Thiosulfat- lösung	Gefundene Salicyl- säure
1	30	12,5	125,20	15	250	100	14,30	64,71
2	25	12,5	126,71	15	250	100	16,30	74,36
3	20	12,5	125,08	15	250	100	19,60	81,61

Angewandte Substanz: 1,0094 Grm. salicylsaures Na, gelöst zu 100 Ccm.
 Titer der Jodlösung: 1 Ccm. = 0,0256000 Grm. J = 0,00464439 Grm. Salicylsäure.

Titer der Thiosulfatlösung: 25 Ccm. = 25 Ccm. Jodlösung.

Laufende Nummer	Ange- wandtes Natrium- salicylat	Normal Natrion- lauge	Zugefügte Jodlösung	Normal Schwefel- säure	Aufgefüllt auf Ccm.	Vom Filtrat zurück- titirt	Zum Zu- rücktitri- ren ver- brachte Thiosulfat- lösung	Gefundene Salicyl- säure
4	20	12,5	125,02	15	250	100	33,89	92,70
5	20	12,5	100,00	15	250	100	24,30	90,30

Die Wiederholung dieser Analysen hat erwiesen, dass bei den Versuchen 1, 2 und 3 zufolge der grossen Alkalimenge mit ungenügendem Jodquantum gearbeitet wurde, es fielen demzufolge blassrothe Niederschläge aus. Bei Versuch 1 fällt in alkalischer Lösung gar kein Niederschlag aus, da ja hier, verglichen mit der angewandten Substanz, am wenigsten Jod in Anwendung kam. Ich habe in allen drei Fällen nahe an 80 % bekommen.

Warum Fresenius und Grünhut bei den Analysen 4 und 5 auf $\frac{1}{5}$ -normal Lösungen übergegangen, ist um so unerklärlicher, da ja bei dieser Concentration 0,4 Ccm. Titrirlösung nahe 1 % ausmachen, was ja a priori Analysenfehler bedingt. Ich habe bei diesen zwei Analysen 85 % statt 86,2 % erhalten, was in Grammen ausgedrückt, blos 2 Mgrm. Differenz bedeutet.

Wenn man bedenkt, dass ein noch so grosser Ueberschuss von Jod in alkalischer Lösung nur eine dreifach jodirte Salicylsäure ergibt, ist es unerklärlich, wie Fresenius und Grünhut bei den Analysen 4 und 5 zu Resultaten von 92,7 % und 90,3 % statt 86,2 kommen konnten.

Bestimmung von Phenol.

Die Bedingungen, um Phenol quantitativ auszuschcheiden, bezw. volumetrisch bestimmen zu können, sind in jeder Beziehung dieselben, wie bei der Salicylsäure, also zu mindestens 6 Mol. Alkali auf 1 Mol. Phenol, ferner so viel $\frac{1}{10}$ -normal Jodlösung, bis bei der Temperatur von 60°—65° eine deutliche Braunfärbung eingetreten ist. Sind diese drei Faktoren streng beachtet, so scheidet sich auch hier das Jodid bereits in alkalischer Lösung in grossen Flocken vollkommen aus. Der

Gang der Analyse ist sonst demjenigen der Salicylsäure-Bestimmung identisch.

Auf 1 Mol. Phenol treten 6 Atome Jod in Reaction.

$$\frac{1 \text{ Mol. Phenol}}{6 \text{ Atome Jod}} = \frac{94}{761,10}.$$

Beleganalysen:

2,9085 Grm. einer krystallisirten Handelscarbolsäure, gelöst zu einem Liter.

Titer der Jodlösung: 1 Ccm. = 0,0134405 Grm. Jod.

Titer der Thiosulfatlösung: 40 Ccm. = 40 Ccm. Jodlösung.

Ccm. Phenol-lösung	Ccm. 1 procent. Lauge	Ccm. Jodlösung	Ccm. Thiosulfat-lösung	Ange-wandtes Phenol in Grm.	Gefunde-nes Phenol in Grm.	Differenz in Grm.	% Phenol
39,95	30 Ccm.	97,8	28,9	0,1162	0,1144	0,0018	98,44
42,25	30 Ccm.	97,75	25,0	0,1229	0,1208	0,0021	98,29
40,15	30 Ccm.	97,5	28,3	0,1168	0,1149	0,0019	98,38
40,05	30 Ccm.	96,95	27,9	0,1165	0,1146	0,0019	98,41

Dieselbe Lösung ergab nach der Methode von Koppe-schaar¹⁾ folgende Resultate:

Titer der Bromürbromatlösung: 0,0141806 Grm. Jod.

Titer der Thiosulfatlösung: 0,0134405 Grm. Jod.

Ccm. Phenol-lösung	Bromür-bromat-lösung	Thiosulfat-lösung	Ange-wandtes Phenol	Gefunde-nes Phenol	Differenz in Grm.	Phenol in %
35,4	91,05	35,0	0,1030	0,1014	0,0016	98,46
41,75	95,10	28,45	0,1214	0,1193	0,0021	98,28

Analysen von Carbolwasser, wie dieses im Handel vorkommt:

50 Ccm. Carbolwasser, zu 1 Liter verdünnt.

Titer der Jodlösung: 0,013645 Grm. Jod.

Titer der Thiosulfatlösung: 40 Ccm. = 40 Ccm. Jodlösung.

Ccm. Lösung	Ccm. 1 proc. Na-tronlauge	Jodlösung	Thiosulfat-lösung	Grm. Phenol gefunden	% Phenol
40,35	30	83,80	34,3	0,1003	4,97
47,05	30	94,80	25,6	0,1166	4,96

¹⁾ Zeitschr. f. analyt. Chemie 15, 233.

Dieselbe Lösung ergab nach Koppeschaar:

Titer der Bromürbromatlösung: 1 Ccm. = 0,0141806 Grm. Jod.

Titer der Thiosulfatlösung: 1 Ccm. = 0,013660 Grm. Jod.

Ccm. Lösung	Bromürbromatlösung	Thiosulfatlösung	Grm. Phenol gefunden	% Phenol
42,45	92,35	28,9	0,1131	5,32
46,25	94,50	25,75	0,1221	5,28

Thymol.

Die Analyse des Thymols verläuft noch einfacher und glatter, als die der Salicylsäure und des Phenols, da die Jodirung bei gewöhnlicher Temperatur vor sich geht.

Die gewogene Menge Thymol wird in Alkali gelöst (auf 1 Mol. Thymol 6 Mol. Alkali) und bei gewöhnlicher Temperatur mit überschüssiger $\frac{1}{10}$ -normal Jodlösung bis zur Braunfärbung versetzt. Auch hier scheidet sich der Niederschlag in alkalischer Lösung vollkommen ab. Nach dem Ansäuern und Titriren wird wie oben das überschüssige Jod durch Titriren mit Thiosulfat bestimmt.

Auf 1 Mol. Thymol treten 4 Atome Jod in Reaction.

$$\frac{1 \text{ Mol. Thymol}}{4 \text{ Atome Jod}} = \frac{150}{507,4}.$$

Beleganalysen:

2,2110 Grm. Thymol, gelöst unter Anwendung von 3,6 Grm. Natron zu einem Liter.

Titer der Jodlösung: 1 Ccm. = 0,013660 Grm. Jod.

Titer der Thiosulfatlösung: 40 Ccm. = 40 Ccm. Jodlösung.

Ccm. Lösung	Ccm. Jodlösung	Ccm. Thiosulfatlösung	Angewandtes Thymol in Grm.	Gerundenes Thymol in Grm.	%
49,25	48,4	21,4	0,1089	0,1091	100,14
48,8	48,15	21,3	0,1079	0,1084	100,50
48,25	48,65	22,3	0,1067	0,1064	99,76
48,6	48,5	22,0	0,1075	0,1070	99,60
48,9	48,6	21,9	0,1081	0,1078	99,76

β -Naphtol.

Um eine glatte und rasche Ausfällung des Naphtoljodids zu erzielen, ist es angezeigt, die alkalische Naphtolösung vor der Jodirung auf 65° — 70° zu erwärmen. Be-

züglich der Zugabe von Alkali und Jod, sowie bezüglich des weiteren Ganges der Analyse kann auf die Salicylsäureanalyse verwiesen werden. Der schmutziggriene Niederschlag von Naphtoljodid scheidet sich in alkalischer Lösung vollkommen ab, so auf Temperatur, Alkali- und Jodmenge — auf die drei wichtigen Faktoren dieses volumetrischen Verfahrens — geachtet wird.

F. W. Küster¹⁾ schlägt vor, nach dem Ansäuern nicht zu filtriren, sondern das überschüssige Jod, trotz des grünen Niederschlages, direct zu titriren, da das flockige Naphtoljodid hartnäckig Jod einschliessen soll. Ich habe stets filtrirt, da der grüne Niederschlag beim Titriren störend wirkt, und habe gute Resultate erhalten.

Auf ein Molekül Naphtol wirken drei Atome Jod ein, wobei sich wahrscheinlich ein Dinaphtoldijodid, von der Formel

bildet.

$$\frac{1 \text{ Mol. Naphtol}}{3 \text{ Atome Jod}} = \frac{144}{380,55}.$$

Beleganalysen:

3,009 Grm. chemisch reines β -Naphtol, gelöst unter Anwendung von 5,0 Grm. Natron.

Titer der Jodlösung: 1 Cem. = 0,013660 Grm. Jod.

Titer der Thiosulfatlösung: 40 Cem. = 40 Cem. Jodlösung.

Cem. Lösung	Cem. Jodlösung	Cem. Thiosulfatlösung	Angewandtes Naphtol in Grm.	Gefundenes Naphtol in Grm.	Naphtol in %
47,7	74,2	46,6	0,1435	0,1427	99,4
46,85	73,9	46,6	0,1410	0,1411	100,10
48,95	73,25	44,8	0,1473	0,1471	99,85

1,670 Grm. chemisch reines β -Naphtol gelöst unter Anwendung von 2,8 Grm. Natron.

Titer der Jodlösung: 0,0126908 Grm. Jod.

Titer der Thiosulfatlösung: 40 Cem. = 40 Cem. Jodlösung.

47,05	49,25	16,67	0,1571	0,1565	99,56
48,78	49,5	15,72	0,1629	0,1622	99,51
49,55	49,75	15,57	0,1655	0,1641	99,2

Zum Schlusse sei es mir gestattet, meinem Chemiker, Herrn Berthold Neumann, der mir bei der Ausführung der Versuche behülflich war, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Budapest, 18. Februar 1900.

¹⁾ Ber. (1894) 2, 1905.