Zur dritten Klasse gehören:

A) folgende β -Naphthylaminsulfosäuren:

	NH ₂	SO ₃ H	SO ₃ H
a) β -Naphthylamin- α -monosulfosäure . . .	2	8	0
b) Amido-G-Säure	2	6	8

B) die entsprechenden Naphtolsulfosäuren:

	OH	SO ₃ H	SO ₃ H
a) Croceinsulfosäure	2	8	0
b) G-Säure	2	6	8

Die Methode wird insbesondere für die Bestimmung der Naphtolsulfosäuren der ersten Klasse grossen Werth besitzen; gegenüber dem jetzt üblichen Verfahren — Darstellung eines gut abscheidbaren Farbstoffes durch Combination mit Diazverbindungen — bietet sie einen grossen Vortheil.

Sie wird ausserdem sehr gute Dienste leisten, wenn es sich um die Trennung von Sulfosäuren der ersten und zweiten Klasse von denen der dritten handelt. Die jetzige Methode, darin bestehend, dass mit der einen Sulfosäure ein unlöslicher Farbstoff erzeugt wird, während die andere in Lösung bleibt, bedarf einer grossen Uebung, nimmt relativ viel Zeit in Anspruch und ist auch nicht genau.

Die Trennung der Schäffer'schen Säure von der Croceinsäure, der R-Säure von der G-Säure lässt sich mittelst der Brommethode leicht bewirken.¹⁾

Das zur Bestimmung der Alkylaniline von Reverdin und de la Harpe²⁾ vorgeschlagene Verfahren hat W. Vaubel³⁾ kritisch

¹⁾ Vorausgesetzt, dass weitere Versuche die Angaben des Verfassers bestätigen und die näheren Bedingungen für die Ausführung der Analyse darlegen werden, wird die empfohlene Methode ausserdem noch sehr gute Dienste leisten bei der Bestimmung und Trennung der Naphtolsulfosäuren von den Säuren des entsprechenden Naphthylamins innerhalb der ersten und zweiten Klasse. Man wird hierbei nur nöthig haben, einerseits den Gehalt der Naphthylaminsulfosäure nach dem üblichen Verfahren mittelst Nitrit zu bestimmen, andererseits den Gesamtverbrauch an Brom zu constatiren. Da die Aufnahmefähigkeit der einzelnen Componenten für Brom bekannt ist, ergibt eine einfache Umrechnung auch den Gehalt an Naphtolsulfosäure. Da die Naphthylaminsulfosäuren sich durch Behandlung der Naphtolsulfosäuren mit Ammoniak darstellen lassen, so sind erstere häufig durch letztere verunreinigt. Der Nachweis und die Bestimmung dieser ist schwierig und war meistens nicht ausführbar. W. F. u. P. D.

²⁾ Diese Zeitschrift **29**, 213, **30**, 629 und **32**, 108.

³⁾ Chemikerzeitung **17**, 465.

geprüft. Der Verfasser findet, dass die empfohlene Bestimmung des Anilins in einem Gemenge mit Mono- und Dimethylanilin durch Behandeln des diazotirten Anilins mit β -naphtholdisulfosaurem Natron (R-Salz) in alkalischer Lösung keine absolut richtigen Resultate liefert. Man findet den Anilingehalt häufig um mehrere Procente zu hoch. Als Grund dafür gibt Vaubel an, dass bei der Ausfällung des gebildeten Farbstoffs mit Kochsalz gleichzeitig ein Theil des unverbrauchten R-Salzes mitgerissen wird, wodurch der Anilingehalt natürlich zu hoch ausfällt. Eine Verbesserung der Methode konnte jedoch der Verfasser nicht erzielen.

Auch bei der Bestimmung des Mono-Methylanilins nach Reverdin und de la Harpe mittelst Essigsäureanhydrides konnte der Verfasser zu keinen richtigen Resultaten gelangen. Er glaubt dies der allzu grossen Flüchtigkeit des Essigsäureanhydrids, respective der Einwirkung desselben auf das gleichzeitig vorhandene Dimethylanilin, zuschreiben zu müssen.

Um beide Uebelstände zu umgehen, empfiehlt Vaubel Verdünnen des anzuwendenden Essigsäureanhydrids mit Xylol.

Er arbeitet wie folgt: 1—2 g des Oelgemisches werden in einer trockenen Flasche mit 50 cc der Anhydrid-Xylollösung (7 Theile Essigsäureanhydrid auf 100 Theile Xylol) versetzt. Die Flasche ist mit einem doppelt durchbohrten Kork geschlossen, der einerseits einen oben mit einem durchbohrten Stopfen geschlossenen Hahntrichter, andererseits ein in den Hals der Flasche nur wenig hineinragendes Glasrohr trägt. Letzteres ist durch einen Gummischlauch mit einem heberförmig gebogenen Glasrohr verbunden, welches durch den oberen Kork des Hahntrichters hindurch geht und bis etwa in die Mitte der Trichterglocke hinabreicht.

In den Hahntrichter wird Wasser gefüllt und dasselbe, nachdem das Gemisch eine Stunde lang gestanden hat, zu diesem zulaufen gelassen. Hierbei muss die durch das Wasser verdrängte Luft erst dieses passiren, wobei die mitgerissenen Anhydriddämpfe absorbirt werden. Nachdem in dieser Weise etwa 300 cc Wasser zugesetzt sind, wird die aus dem überschüssigen Anhydrid entstandene Essigsäure durch Titration unter Benutzung von Phenolphthalein als Indicator ermittelt. Der Titer der Anhydrid-Xylollösung wird in derselben Weise festgestellt. Aus der Differenz berechnet man den Gehalt an Monomethylanilin, nachdem die für das gefundene Anilin verbrauchte Menge Anhydrid in Abzug gebracht ist.

Die Methode ergibt trotzdem noch Differenzen von 0,5—1 %. Es liegt das hauptsächlich an dem Umstande, dass eine Erkennung des Endpunktes der Titration schwierig, da die Rothfärbung nach kurzer Zeit verschwindet und erst bei erneutem Zusatz von Phenolphthaleinlösung wieder auftritt. Es lässt dies darauf schliessen, dass das vorhandene Xylol wahrscheinlich das Phenolphthalein absorbiert und so das Verschwinden der Rothfärbung veranlasst.¹⁾

Das bereits früher in Vorschlag gebrachte Princip, zur Bestimmung der Monoalkylaniline neben Dialkylanilinen die beim Vermischen mit Essigsäureanhydrid auftretende Erwärmung zu benutzen, welches Reverdin und de la Harpe²⁾ als nicht anwendbar bezeichneten, weil die Erhitzung nicht proportional dem Gehalt an Monoalkylverbindung sei, hat Vaubel benutzt, um auf Grund einer grossen Anzahl von Bestimmungen mit verschiedenen Gemischen für das Monoäthylanilin bei Gegenwart von Anilin eine für technische Zwecke hinreichend genaue Methode auszuarbeiten. Da bei Verwendung von reinem Anilin, resp. Monoäthylanilin, das überschüssige Acetanhydrid in's Sieden geräth, so benutzte Verfasser das Xylol als Verdünnungsmittel. Die Versuche des Verfassers lieferten die in den Tabellen auf Seite 96 zusammengestellten Ergebnisse.

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass das betreffende Monoäthylanilin, beziehungsweise Anilin, mit dem Diäthylanilin und 50 cc Xylol gemischt wurde. Die Menge des Monoäthylanilins und Diäthylanilins, beziehungsweise Anilins und Diäthylanilins, betrug bei allen Versuchen 25 cc. Alsdann wurde dieses Gemisch mit dem Essigsäureanhydrid auf gleiche Temperatur gebracht, wobei zwei in $\frac{1}{5}^{\circ}$ eingetheilte Thermometer zur Verwendung kamen, darauf wurden 25 cc des Anhydrids unter Anwendung jeglicher Vorsichtsmaassregeln herauspipettirt und zu dem Gemische

¹⁾ Ein anderes Mittel, die oben erwähnten Uebelstände bei der Bestimmung des Monomethylanilins zu vermeiden, hat Giraud (vergl. diese Zeitschrift **30**, 629) angegeben. Er nimmt die Verdünnung des Essigsäureanhydrids mit Dimethylanilin vor. Gegen diesen Vorschlag haben Reverdin und de la Harpe den Einwand erhoben, dass sich beim Aufbewahren einer Mischung von Essigsäureanhydrid und Dimethylanilin Tetramethyldiamidodiphenylmethan bilde, was Vaubel bestätigt. Aus der letzten Mittheilung von Reverdin und de la Harpe (vergl. diese Zeitschrift **32**, 108) ergibt sich übrigens, dass dieser Uebelstand nur sehr unbedeutend ist, wenn das betreffende Gemisch in einer gut verschlossenen Flasche aufbewahrt wird.

²⁾ Vergl. diese Zeitschrift **29**, 213.

I.

Zusammengemischt:			Zugefügt:		Differenz	Differenz f. je 4 ⁰ /o Monoäthyl- anilin
Xylol	Monoäthyl- anilin	Diäthyl- anilin	Essigsäure- anhydrid	Erwärmung		
50 cc	25 cc	0 cc	25 cc	68,3 ⁰ C.	3,1	3,1
50 «	24 «	1 «	25 «	65,2 ⁰ «	2,5	2,5
50 «	23 «	2 «	25 «	62,7 ⁰ «	3,1	3,1
50 «	22 «	3 «	25 «	59,6 ⁰ «	2,9	2,9
50 «	21 «	4 «	25 «	56,7 ⁰ «	2,5	2,5
50 «	20 «	5 «	25 «	54,2 ⁰ «	2,7	2,7
50 «	19 «	6 «	25 «	51,5 ⁰ «	2,7	2,7
50 «	18 «	7 «	25 «	48,8 ⁰ «	7,5	2,5
50 «	15 «	10 «	25 «	41,3 ⁰ «	14,4	2,9
50 «	10 «	15 «	25 «	26,9 ⁰ «	14,5	2,9
50 «	5 «	20 «	25 «	12,4 ⁰ «	3,0	3,0
50 «	4 «	21 «	25 «	9,4 ⁰ «	3,1	3,1
50 «	3 «	22 «	25 «	6,3 ⁰ «	3,0	3,0
50 «	2 «	23 «	25 «	3,3 ⁰ «	3,1	3,1
50 «	1 «	24 «	25 «	Steigt lang- sam auf +0,3 «	3,2	3,2
50 «	0 «	25 «	25 «	— 2,9 ⁰ «		

II.

Zusammengemischt:			Zugefügt:		Differenz	Differenz f. je 4 ⁰ /o Anilin
Xylol	Anilin	Diäthyl- anilin	Essigsäure- anhydrid	Erwärmung		
50 cc	25 cc	0 cc	25 cc	98,5 ⁰ C.	3,7	3,7
50 «	24 «	1 «	25 «	94,8 ⁰ «	8,3	2,1
50 «	20 «	5 «	25 «	86,5 ⁰ «	19,5	3,9
50 «	15 «	10 «	25 «	67,0 ⁰ «	22,4	4,5
50 «	10 «	15 «	25 «	44,6 ⁰ «	22,8	4,6
50 «	5 «	20 «	25 «	21,8 ⁰ «	4,8	4,8
50 «	4 «	21 «	25 «	17,0 ⁰ «	4,5	4,5
50 «	3 «	22 «	25 «	12,5 ⁰ «	5,0	5,0
50 «	2 «	23 «	25 «	7,5 ⁰ «	5,1	5,1
50 «	1 «	24 «	25 «	2,4 ⁰ «	5,3	5,3
50 «	0 «	25 «	25 «	— 2,9 ⁰ «		

gefügt. Das in dem Gemische stehende Thermometer zeigte die Temperaturerhöhung an. Als Flüssigkeitsbehälter dienten kleine Erlenmeyer'sche Kölbchen von ungefähr gleichen Dimensionen.

Zur Ausführung der Bestimmungen wird nun folgendermaassen verfahren. Nach Ermittlung des Anilingehaltes nach dem, wie oben erwähnt, nicht fehlerfreien Verfahren werden 25 cc des zu untersuchenden Oeles mit 50 cc Xylol gemischt und mit 25 cc Essigsäureanhydrid von gleicher Temperatur versetzt. Bei dem Zusammenbringen des Anilinöles mit dem Xylol findet eine Temperaturerniedrigung statt, die natürlich erst ausgeglichen sein muss, ehe der Zusatz des Anhydrids erfolgen kann. Von der genau beobachteten Temperaturerhöhung wird diejenige abgezogen, welche ein Gemisch von Diäthylanilin und Anilin (zusammen 25 cc) liefern würde, das so viel Anilin enthält, als in dem betreffenden Oele gefunden wurde, z. B. bei 8 % Anilin die Temperaturerhöhung, welche für $\frac{8}{4} = 2$ Anilin und $\frac{92}{4} = 23$ Diäthylanilin beobachtet worden ist, in diesem Falle 7,5° C. Der verbleibende Rest der Temperaturerhöhung wird durch das Monoäthylanilin hervorgerufen, und man kann durch Interpoliren aus der Tabelle leicht den Monoäthylanilingehalt bestimmen. Dabei wird die durch Versuche bewiesene Voraussetzung gemacht, dass die spec. Wärme des Acetanilids gleich der des Diäthylanilins gesetzt werden kann, ohne einen erheblichen Fehler zu begehen. Da die Versuche immer in der Weise ausgeführt wurden, dass die Anilinöle abgemessen und nicht abgewogen wurden, könnte daraus ein Vorwurf abgeleitet werden. Jedoch unterscheiden sich die spec. Gewichte dieser Oele so wenig von 1, dass dieser Umstand zu Gunsten der rascheren Ausführbarkeit der Analyse vernachlässigt werden kann. Ausserdem ist es wohl nicht besonders zu empfehlen, den einen Theil einer Gehaltsbestimmung möglichst genau zu machen, während doch der andere, welcher das Resultat des ersteren sehr stark beeinflusst, durchaus nicht fehlerfrei ist. Im Uebrigen lassen sich die Resultate leicht auf Gewichtsprocente umrechnen.

Die Methode soll gute Resultate liefern; sie wird sich auch auf die andern Alkylaniline anwenden lassen, wenn in entsprechender Weise durch empirische Versuchsreihen die entsprechenden Grundlagen geschaffen werden.