und gibt, falls die Substanzen noch organische Körper enthalten, in die Entwicklungsflasche allmählich Chromsäure. Die vor dem Zusatz der Chromsäure eintretende Gewichtszunahme der Absorptionsgefäße ergibt die ursprünglich vorhandene Kohlensäure. Aus der Differenz der Gewichte des Absorptionsapparates vor und nach dem Zusatz der Chromsäure ergibt sich die dem organischen Kohlenstoff entsprechende Kohlensäuremenge.

Das Phosphorsäure-Chromsäuregemisch lässt sich auch verwenden zur Bestimmung des Gesamt-Kohlenstoffs in Gusseisen und Ferromangan. Durch Anwendung einer nicht flüchtigen Säure statt der Schwefelsäure umgeht man die Gefahr, dass Säuredämpfe mit in das Absorptionsrohr gelangen.

b. Bestimmung näherer Bestandteile.

Verbindungen, welche die Azo-, Nitro-, respektive Nitroso-Gruppe enthalten, lassen sich nach E. Knecht¹⁾ quantitativ bestimmen, indem man sie mittels Titantrichlorids reduziert. Der Verfasser verwendet eine 1-prozentige Lösung des Reagens, welche man leicht aus der 20-prozentigen, käuflichen Titanchloridlösung herstellt, indem man 50 cc dieser einige Minuten mit 50 cc konzentrierter Salzsäure kocht und dann mit ausgekochtem Wasser zum Liter auffüllt. Die Lösung bewahrt man unter Luftabschluss auf, am besten in einer Flasche, welche einerseits direkt mit der Bürette, andererseits mit einem kleinen Wasserstoff-Entwickler verbunden ist.

Die Titerstellung der Lösung geschieht mittels Eisenchlorids oder Eisenoxysulfats auf folgende Weise: 35 g chemisch reines Ferroammoniumsulfat werden in verdünnter Schwefelsäure gelöst, diese Lösung wird auf 1 l gebracht. Hiervon titriert man 25 cc mit Kaliumpermanganat und lässt dann die Titanchloridlösung hinzufließen, bis ein Tropfen der Flüssigkeit mit Rhodankaliumlösung keine rote Färbung mehr gibt. Hieraus berechnet sich der »Eisenwert« der Titanchloridlösung.

Die Bestimmung der Azokörper, welche in verdünnten Säuren löslich sind, geschieht durch direkte Titration.

Es empfiehlt sich, 0,5 g des Farbstoffs in 500 cc Wasser zu lösen und 100 cc dieser Lösung nach dem Ansäuern mit 10 cc konzentrierter Salzsäure zur Titration mit Titanchlorid zu verwenden. Der Endpunkt ist erreicht, wenn die Flüssigkeit vollständig farblos erscheint.

¹⁾ Journ. Soc. Dyers and Colourists 19, 169; durch Journ. of the soc. of chem. industry 22, 825.

Mit den als Kristallscharlach, Orange II und Baumwollscharlach bekannten Farbstoffen wurden nach dieser Methode gute Resultate erhalten. Bei Farbstoffen, welche sich vom Benzidin etc. ableiten und durch Mineralsäuren ausgefällt werden, lässt sich folgender Weg einschlagen: Zu der kochenden Farbstofflösung gibt man überschüssige Titanchloridlösung, und zwar 50 cc auf 0,1 g Substanz, während man einen langsamen Kohlensäurestrom durch die Flüssigkeit leitet. Nach dem Abkühlen wird der Überschuss an Titanchlorid durch Titration mit eingestellter Eisenalaunlösung ermittelt.

Auf diese Weise wurden Benzopurpurin 4 B und Brillantgelb geprüft.

Nach dieser indirekten Methode lassen sich auch die Nitrokörper, wie Nitrobenzol, Pikrinsäure, p-Nitranilin etc. bestimmen, während Nitrosodimethylanilin direkt mit Titanlösung titriert werden kann. Auch Indigodisulfosäure gibt unter gewissen Bedingungen nach der direkten Methode quantitative Resultate.¹⁾

Zur Gehaltsbestimmung von α - und β -Äthyl-naphtylamin macht Wilhelm Vaubel²⁾ einige Mitteilungen. Die Bestimmung dieser beiden Amine lässt sich nach der Bromierungsmethode ausführen, wenn man auf folgende Weise arbeitet. Das Äthyl- α -Naphtylamin wird in Eisessig gelöst und mit Kaliumbromid und Schwefelsäure versetzt, wobei sich ein weisses Sulfat ausscheidet. Auf Zusatz der titrierten Kaliumbromatlösung erscheint eine purpurrote Farbe, welche jedoch wieder verschwindet, gegen Ende der Titration aber bestehen bleibt, während die Bromaufnahme langsamer erfolgt. Aus den Versuchen ergab sich, dass ein grosser Teil des Broms nicht substituierend, sondern oxydierend wirkt, und der Bromverbrauch wahrscheinlich der Gleichung entspricht:

In gleicher Weise wird das Äthyl- β -Naphtylamin titriert. Kaliumbromid und Schwefelsäure bewirken hierbei keinen Niederschlag, und auf Zusatz der Bromatlösung tritt zuerst Gelbfärbung, alsdann Grünfärbung auf. Diese Reaktion kann somit zum qualitativen Nachweis der beiden Äthyl-naphtylamine dienen.

¹⁾ Vergl. hierzu diese Zeitschrift **43**, 625.

²⁾ Chemiker-Zeitung **27**, 278.