Diese Reaction lässt sich auch zum qualitativen Nachweis des Acetons benutzen. Mit einer Acetonlösung von 0,004 g im Liter erhält man noch sofort eine Trübung von ausgeschiedenem Jodoform.

Die Titrationen werden zweckmässig unter Ausschluss des directen Sonnenlichtes ausgeführt; der Wirkungswerth der Hypochloritlösung muss bei jeder Versuchsreihe von neuem festgestellt werden.

Zur Bestimmung der Salicylsäure bei Gegenwart von Phenol und dessen Homologen benutzt A. Fajans¹⁾ eine Modification des colorimetrischen Verfahrens nach Rémont²⁾. Letzteres beruht auf den bekannten Färbungen, die Eisenchlorid mit wässerigen Lösungen von Salicylsäure liefert. Diese Methode ist auch bei Gegenwart von Phenolen anwendbar, wenn man in alkoholischer Lösung arbeitet. In diesem Falle erzeugt Eisenchlorid nur mit Salicylsäure, aber nicht mit den Phenolen, Färbungen.

Um unter diesen Umständen die Salicylsäure in einer Flüssigkeit zu bestimmen, schüttelt man dieselbe mit Aether aus, lässt diesen verdunsten, nimmt den Rückstand mit 20—30 cc absolutem Alkohol auf und bringt die Lösung in eine 12—16 mm weite graduirte Röhre. In eine zweite, genau gleiche Röhre giesst man eine gleiche Menge einer 0,02procentigen Lösung von Salicylsäure in absolutem Alkohol. Zum Inhalt beider Röhren fügt man tropfenweise 5procentige alkoholische Eisenchloridlösung, bis die Stärke der Färbung nicht mehr zunimmt (4—6 Tropfen genügen gewöhnlich). Durch entsprechendes Verdünnen mit absolutem Alkohol erzeugt man in beiden Röhren gleiche Intensität der Färbungen, woraus sich dann der Gehalt an Salicylsäure ergibt.

Die Bestimmung soll sich einfach ausführen lassen und ist noch bei einem Verhältniss von 800 Phenol zu 1 Salicylsäure anwendbar.

Zur Bestimmung und Trennung von Anilin, Ortho- und Para-Toluidin in den Anilinölen empfiehlt H. Reinhardt³⁾ ein Verfahren, das auf folgender Grundlage beruht. Anilin liefert beim Behandeln mit einem Gemisch von Bromkalium und bromsaurem Kalium ein Tribromanilin, während Ortho- und Para-Toluidin hierbei Dibromderivate bilden.

Durch Titration mit der Bromirungslauge ergibt sich sowohl der Gehalt an Anilin als die Summe von o- und p-Toluidin.

¹⁾ Chemiker-Zeitung **17**, 69.

²⁾ Comptes rendus **95**, 787; vergl. diese Zeitschrift **23**, 253.

³⁾ Chemiker-Zeitung **17**, 413.

Andererseits hat der Verfasser durch eine Modification des Rosenstiehl'schen Verfahrens ¹⁾ eine Trennung des p-Toluidins von dem Orthoderivat erzielen können.

Zur Bestimmung des Anilins, o- und p-Toluidins, sowohl einzeln als in Gemischen, stellt man sich eine Bromirungslauge aus 480 g Brom, 336 g Kalihydrat (100procentig) und 1 l Wasser her. Man erhält circa 2—3 Stunden in mässigem Kochen und verdünnt auf 9 l. Unterbromigsaures Salz darf nicht vorhanden sein.

Zur Titerstellung werden 1,5—2 g reines Anilin in 100 cc Bromwasserstoffsäure von 1,45—1,48 specifischem Gewicht und 1 l Wasser gelöst und so lange mit Bromirungslauge versetzt, bis Jodkaliumstärkepapier überschüssiges Brom anzeigt. Der Titer der Lauge bleibt ziemlich constant.

Mit technischem Anilinöl, das meistens ein Gemisch aller drei Amine ist, verfährt man in derselben Weise. Der Anilingehalt ergibt sich alsdann aus der Formel:

$$x = 2,3777 \, v \, t - 1,3777 \, a^2),$$

der procentische Gehalt ist dann $p = \frac{x \, 100}{a} \%$. Der procentische Gehalt an o- und p-Toluidin zusammen ist demnach $100 - p \%$. In den Formeln bedeutet:

a angewendete Menge Oel,

x darin enthaltenes Anilin,

v Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Bromirungslauge,

t deren Titer für Anilin.

Die Trennung des Paratoluidins von dem Orthotoluidin bewirkt der Verfasser durch Oxalsäure in wässriger Lösung. Durch dieselbe wird auch ein Theil des vorhandenen Anilins mitgefällt. Man muss mehr Oxalsäure anwenden, als dem vorhandenen p-Toluidin entspricht. Zweckmässig macht man einen Vorversuch. Bei anilinarmen Oelen nimmt man den p-Toluidingehalt um 10 %, bei anilinreichen um 20 % höher an, als der Vorversuch ergeben, und berechnet dem entsprechend die nöthige Oxalsäuremenge.

1) Vergl. diese Zeitschrift **13**, 327 und **30**, 720.

2) Die Entwicklung der Formel ergibt sich durch eine einfache Rechnung unter Berücksichtigung des Umstandes, dass der Titer der Lauge für die Toluidine $= \frac{t \, 1\frac{1}{2} \, \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{NH}_2}{\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2} = \frac{t \, 160,5}{93}$ ist, wenn er für Anilin $= t$ ist.

Die Analyse führt man in folgender Weise aus: 100 g Oel werden mit 106 g möglichst schwefelsäurefreier Salzsäure (20° Bé., ca. 31 % HCl) vermischt und diese Mischung sofort mit der bereit gehaltenen, fast siedenden Lösung der nothwendigen, kalkfreien Oxalsäure in der zehnfachen Menge destillirten Wassers versetzt. Diese Lösung muss, selbst bei hohem p-Toluidingehalt, anfangs ganz klar sein; man lässt sie unter häufigem Umrühren erkalten und 48 Stunden zur Krystallisation stehen. Die Oxalate werden dann abgesaugt, dreimal mit je 25 cc destillirtem Wasser gewaschen und durch Eintragen in heisse verdünnte Kalilauge (100 cc Kalilauge von 45° Bé., 200 cc destillirtes Wasser) zerlegt. Das abgeschiedene Oel wird nach dem Erkalten gesammelt und gewogen. Schliesslich wird es mit Aetzkali getrocknet und der Anilingehalt in der beschriebenen Weise durch Bromtitration ermittelt.

Eine einfache Umrechnung ergibt den Gehalt des ursprünglichen Gemisches an p-Toluidin, dem eine für die angegebenen Bedingungen ermittelte constante Correctur von + 2,00 g zugerechnet werden muss.

Nach der Voranalyse hatte z. B. ein anilinreiches Oel höchstens 10 % p-Toluidin. Die genaue Bestimmung ergab bei Fällung mit

30 g Oxalsäure in 300 g Wasser 6,5 % p-Toluidin,

40 „ „ „ 400 „ „ 6,4 „ „

50 „ „ „ 500 „ „ 7,1 „ „

Die angeführten Beleganalysen sind recht befriedigende.

Zur Bestimmung der Naphtol- und der Naphtylamin-Sulfosäuren bedient sich W. Vaubel¹⁾ desselben Principes wie Reinhardt²⁾ bei der Bestimmung der Anilinöle. So wie in diesen lassen sich auch in den meisten Sulfosäuren der Naphtole und Naphtylamine ein oder mehrere Wasserstoffatome bei der Behandlung mit Brom substituiren.

Zur Ausführung der Bestimmung bedient man sich einer wässrigen Lösung einer abgewogenen Menge der unreinen Sulfosäure, versetzt diese mit Bromkalium und einer genügenden Menge Schwefelsäure und lässt so viel einer Kaliumbromatlösung von bestimmtem Gehalte zufließen, bis bleibende Bromreaction erfolgt. Die Sulfosäuren lassen sich nun hinsichtlich ihrer Aufnahmefähigkeit für Brom in drei Klassen eintheilen:

1. solche, welche meist nur ein Atom Brom aufnehmen, und bei denen die Endreaction deutlich erkannt werden kann;

1) Chemikerzeitung 17, 1265.

2) S. d. vorhergehenden Artikel.