nach Beendigung der Prüfung die Apparate unter Leuchtgasabschluss wieder auf Zimmertemperatur gebracht werden. Die Gewichtszunahme ergibt direkt den Benzolgehalt im durchgeleiteten Gasvolumen. Man leitet so lange das zu untersuchende Gas durch die Absorptionsapparate, bis die erste Flasche etwa 0,8 g Benzolkohlenwasserstoffe aufgenommen hat, während die Gewichtszunahme der zweiten Flasche nicht mehr als 0,05 g betragen soll.

Über eine Reaktion auf Phenole berichtet N. A. Orlow¹⁾, indem er zunächst darauf hinweist, dass die von Aloy und Laprade²⁾ beschriebene neue Reaktion der Phenole mit salpetersaurem Uran bereits einige Jahre früher³⁾ von ihm veröffentlicht und zuerst von Lamal⁴⁾ beobachtet wurde. Wendet man diese «Lamal'sche Phenolreaktion» auf Bilirubin an, indem man dieses in 95 %igem Alkohol löst und zu dieser Lösung einige Tropfen schwefelsaurer, salpetersaurer oder essigsaurer Uranlösung zusetzt, so entsteht sofort eine orange oder rote Färbung; wird das Bilirubin in schwachem Alkohol gelöst, so wird die Färbung rosa, ähnlich einer Lösung von Hydrobilirubin, jedoch ohne Fluoreszenz. Hydrobilirubin und Biliverdin verändern sich beim Zusatz von Uransalzen nicht. Durch die Lamal'sche Reaktion dürfte also der Phenolcharakter des Bilirubins erwiesen sein.

Über die quantitative Bestimmung von Amido- und Hydroxylverbindungen der Benzol- und Naphtalinreihe, welche als Zwischenprodukte für die Darstellung organischer Farbstoffe eine sehr wichtige Stellung einnehmen, hat Hans Th. Bucherer⁵⁾ eine Arbeit veröffentlicht.

Nach Lunge⁶⁾ liefert die Methode, die auf der Bildung von Azofarbstoffen aus Diazokomponenten und kupplungsfähigen Zwischenprodukten beruht, keine genauen Resultate, da durch das Ausfällen des Farbstoffs mit Kochsalz auch häufig noch kleinere oder grössere Mengen der Naphtolsulfonsäure ausgefällt werden. Ausserdem lässt sich der Gehalt von schwer kombinierbaren Säuren schlecht bestimmen, da hierbei meist sehr konzentrierte Lösungen angewendet werden müssen, und trotzdem die Analyse längere Zeit in Anspruch nimmt. Durch die nachstehend beschriebene Ausführungsform dürften sich jedoch die erwähnten Fehler mit ausreichender Sicherheit vermeiden lassen.

Statt der ziemlich unbeständigen Diazoverbindungen aus Toluidin und Xylidin ist schon die Diazoverbindung aus Amidoazetanilid wesentlich brauchbarer; doch verdient ihr gegenüber die Diazoverbindung aus p-Nitranilin den Vorzug, nicht nur wegen ihrer noch grösseren Haltbarkeit, sondern auch wegen der durch die p-ständige Nitrogruppe ganz erheblich gesteigerten Reaktionsfähigkeit gegenüber Azokomponenten. Das Diazoniumchlorid stellt man entweder aus dem p-Nitranilin selbst

¹⁾ Pharmaceutical Journ. 45, 103 (1906); durch Chem. Ztg. 30, R. 121 (1906). — ²⁾ Chem. Ztg. 29, 186 (1905). — ³⁾ Vergl. diese Ztschrft. 43, 55 (1904).

— ⁴⁾ Ebenda 36, 275 (1897). — ⁵⁾ Ztschrft. f. angew. Chem. 20, 877 (1907). —

⁶⁾ Chem.-techn. Untersuchungsmethoden 3, 778.

oder noch zweckmäßiger aus den in der Technik mit Nitrosaminrot, Azophorrot, Nitrazol, Azogenrot oder Benzonitrol bezeichneten Pasten des Isodiazotats dar, welches in gesättigter Kochsalzlösung fast unlöslich ist und sich daher durch Auswaschen mit einer solchen völlig von dem in der Regel in ihm noch vorhandenen Nitrit befreien lässt, und das sich auf Zusatz überschüssiger Salzsäure leicht in das Diazoniumchlorid umsetzt. Die Paste wird mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt, mit konzentrierter Salzsäure versetzt, worauf allmählich Lösung der Diazoverbindung eintritt, während nur eine sehr geringe Menge voluminöser, bräunlicher Zersetzungsprodukte ungelöst bleibt. Nach etwa $\frac{1}{4}$ stündigem Stehen wird durch ein Faltenfilter filtriert und das Filtrat auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt.

Zur Darstellung der Diazolösung unmittelbar aus dem p-Nitranilin empfiehlt sich das folgende Verfahren:

13,8 g p-Nitranilin werden mit 16 g konzentrierter Salzsäure und 20 ccm Wasser unter schwachem Erwärmen gelöst. Gleichzeitig stellt man sich eine Mischung aus 500 g Eis, 8 g konzentrierter Salzsäure und 50 ccm Nitritlösung, enthaltend 6,9 g NaNO_2 100 %ig, her. Nachdem diese Mischung sorgfältig durchgerührt ist, so dass eine vollständige Umsetzung zwischen Nitrit und Salzsäure stattgefunden hat, lässt man die noch warme Lösung des Chlorhydrats in die kalte Mischung einlaufen, wobei fleissig umgerührt wird; Eisstücke müssen bis zum Schluss der Operation in der Reaktionsmischung vorhanden sein. Es tritt nach kurzer Zeit eine fast völlige Lösung ein; nur in geringer Menge findet eine Ausscheidung unlöslicher Flocken statt, von denen man nach Ablauf von etwa $\frac{1}{4}$ Stunde abfiltriert, worauf die Auffüllung auf das gewünschte Volumen erfolgt.

Als Ursubstanz zur Einstellung der Diazolösung benützt man eine stark verdünnte Lösung von β -Naphthol, welches in vollkommen reiner Form leicht zu haben ist. Da die Diazolösung aus p-Nitranilin ausserordentlich reaktionsfähig gegenüber Alkalien und selbst gegenüber Alkalikarbonaten ist, durch welche sie eine Umwandlung in das Isodiazotat erfährt, so ist bei allen Titrationen, bei denen p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid benutzt wird, sorgfältig soda- oder ätzalkalische Reaktion zu vermeiden und vor Beginn der Titration durch Zusatz von Essig- oder Mineralsäure das überschüssige Alkali fortzunehmen.

Die 20 oder 25 ccm der alkalischen $\frac{1}{10}$ β -Naphthollösung werden demgemäß in einem starkwandigen Becherglas mit etwa $\frac{3}{4}$ Liter Wasser von 20° verdünnt und alsdann mit Essig- oder Salzsäure ganz schwach angesäuert. Nun fügt man etwa 10 g Natriumazetat oder -bikarbonat hinzu und lässt von der Diazolösung so lange hinzufließen, bis die Tüpfelprobe undeutlich wird. Dann filtriert man einige Kubikzentimeter der Titrationsflüssigkeit ab, teilt das Filtrat in zwei Teile und versetzt den einen mit Diazolösung, den andern mit R-Salzlösung. Die in dem einen oder andern Fall auftretenden Färbungen geben über

den Stand der Titration unzweifelhafte Auskunft. Dieselbe ist beendet, wenn beide Teile des Filtrats farblos bleiben.

Einige Beispiele, welche zum Schlusse angeführt werden, erläutern die beschriebene Arbeitsweise.

Carl G. Schwalbe¹⁾, welcher die Anwendung der p-Nitrodiazoniumchloridlösung zur Wertbestimmung ebenfalls für ausserordentlich zweckmäßig hält, ergänzt die Angaben Bucherer's noch in einigen Punkten. Das Auswaschen der Nitrosaminrotpaste erheischt einige Vorsichtsmaßregeln. Man muss das Produkt möglichst sorgfältig absaugen oder abpressen, reibt dann den Saug- oder Presskuchen mit gesättigter Kochsalzlösung an, saugt oder presst wiederum ab und lässt nach abermaligem Anreiben mit Kochsalzlösung bei mäßiger Wärme (20 bis 30°) einige Tage stehen, oder rührt besser 24 Stunden.

Hat man Nitrosaminpaste nicht zur Verfügung, so lässt sich das Isodiazotat leicht herstellen, indem man p-Nitrodiazoniumchlorid unter tiefer Kühlung in Natronlauge, die man mit Kochsalzlösung verdünnt hat, einfließen lässt und die ausgefallene braunrote Modifikation einige Zeit mit lauwarmer Kochsalzlösung rührt, wodurch sie bald in die gelbe Modifikation übergeht, welche eine gleichmäßige Paste darstellt, die lange aufbewahrt werden kann.

Nach Zusatz der Salzsäure wartet man mit dem Abfiltrieren mindestens 1 Stunde, da innerhalb der ersten Stunde nach erfolgter Umsetzung der Titer der Lösung zunächst etwas abnimmt. Zur Diazotierung des p-Nitranilins gibt der Verfasser die folgende, auch von den Höchster Farbwerken, wie in ganz ähnlicher Form auch von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Cie. in Elberfeld empfohlene Vorschrift: 14 g p-Nitranilin werden in 60 ccm kochendem Wasser und 22 ccm 35prozentiger Salzsäure gelöst, unter gutem Rühren, am besten durch Schütteln unter einem Wasserstrahl, abgekühlt, 100 bis 150 g Eis in fein zerklopftem Zustande eingetragen und 26 ccm einer Nitritlösung von 290 g im Liter auf einmal unter heftigem Umschütteln hinzugegeben, oder noch besser das Nitrit auf einmal in fester Form eingetragen.

Derartige Diazolösungen sind jedoch nicht völlig frei von salpetriger Säure. Die im Vakuum bereiteten Präparate Azophorrot und Nitrazol u. a. m. sind daher vorzuziehen, da man aus ihnen durch blosses Lösen eine allerdings verhältnismäßig salzreiche Diazolösung erhält. In der Haltbarkeit ist ihnen aber die Nitrosaminrotpaste überlegen.

¹⁾ Ztschrift. f. angew. Chem. **20**, 1098 (1907).