

# 547. Edmund Knecht und Eva Hibbert: Das Titantrichlorid in der volumetrischen Analyse.

[Dritte Mitteilung.]

(Eingegangen am 14. August 1907.)

Seit unserer letzten Mitteilung über dieses Thema<sup>1)</sup> haben wir einige Abänderungen an den bestehenden Methoden als zweckmäßig gefunden, während die Methode zur Bestimmung von Nitrokörpern in dem Sinne ergänzt wurde, daß dieselbe auch in Wasser unlösliche und schwer sulfonierbare Nitrokörper einschließt. Auch kamen andere Körperklassen in den Bereich unserer Untersuchungen, und wir teilen im folgenden die erzielten Resultate in Kürze mit. Inzwischen haben andere die reduzierenden Eigenschaften des Titantrichlorids zu verschiedenen Bestimmungen verwendet. So arbeitete Hr. F. S. Sinnat im hiesigen Laboratorium ein Verfahren aus zur Bestimmung von Naphthalin im Leuchtgas<sup>2)</sup>, das auf der Titrierung des ausgeschiedenen Naphthalinpikrats beruhte und genauere Zahlen lieferte als die gewöhnliche gravimetrische Methode. Dasselbe Prinzip verwendete er zur Bestimmung der Molekulargewichte organischer Stickstoffbasen, indem er in den gut krystallisierenden Pikraten die Pikrinsäure mittels Titantrichlorid bestimmte<sup>3)</sup>. Fernerhin zeigte er, daß die Bestimmung von Nitraten in Trinkwässern<sup>4)</sup> durch Titration der gebildeten Pikrinsäure absolute an Stelle der früheren vergleichenden Resultate liefert. Außerdem zeigt Hr. E. L. Rhead, daß sich das Reagens zur volumetrischen Bestimmung des Kupfers<sup>5)</sup> vorzüglich eignet.

## Bestimmung von Nitrokörpern.

In einer früheren Mitteilung<sup>6)</sup> erwähnten wir, daß wir bei der Titration der Kreso- resp. der Xylo-Pikrinsäure Resultate erhielten, die nur etwa 90 % des verwendeten Produktes aufwiesen. Diese merkwürdigen Ausnahmen waren für die allgemeine Gültigkeit des Verfahrens verhängnisvoll, und wir haben deshalb das Verhalten der beiden Körper näher untersucht. Es stellte sich dabei, wie aus den weiter unten ausgeführten Beleganalysen ersichtlich ist, heraus, daß bei der Verwendung eines großen Überschußes an Titantrichlorid und 5 Minuten langem Kochen im Kohlensäurestrom Zahlen erhalten werden, welche mit der Theorie übereinstimmen<sup>7)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **38**, 3318 [1905].    <sup>2)</sup> Journ. of Gas Lighting **18**, 288.

<sup>3)</sup> Proc. Chem. Soc. **30**, 297.    <sup>4)</sup> Ibid. **31**, 355.

<sup>5)</sup> Journ. Chem. Soc. **1906**, 1491.    <sup>6)</sup> Diese Berichte **39**, 3482 [1904].

<sup>7)</sup> Bekanntlich wurden bei der Reduktion der Pikrinsäure zuerst die zur OH-Gruppe o-ständigen Nitrogruppen reduziert, während die in p-Stellung stehende NO<sub>2</sub>-Gruppe der Wirkung des Reduktionsmittels am meisten Wider-

**symm. Trinitro-kresol** (Schmp. 106°). 0.1 g wurde in Wasser gelöst und auf 500 ccm eingestellt. 10 ccm dieser Lösung wurden mit 100 ccm Titantrichloridlösung (1 ccm = 0.001404 g Fe) versetzt und im Kohlensäurestrom 5 Minuten lang gekocht. Nach dem Abkühlen wurde mit eingestellter Eisenalaunlösung zurücktitriert, woraus sich ergab:

$$\text{Überschuß an TiCl}_3 = 41.0 \text{ ccm.}$$

Für die Reduktion wurden demnach verbraucht:

$$100 - 41.0 = 59.0 \text{ ccm TiCl}_3,$$

und da 247 Teile Trinitro-kresol 1008 Teilen Eisen entsprechen, so ergibt sich als Resultat **99.88 %**.

**Symm. Trinitro-xenol**. 0.1 g in 250 ccm. Davon wurden 10 ccm mit 50 ccm TiCl<sub>3</sub> versetzt, gekocht und mit Eisenalaun zurücktitriert. Verbraucht wurden im ganzen 11.2 ccm TiCl<sub>3</sub>, was einem Gehalt von **100.21 %** entspricht.

### Bestimmung von wasserunlöslichen und schwer sulfonierbaren Nitrokörpern.

Bei diesen Körpern gestaltet sich der Gang der Analyse so, daß ein bestimmtes Gewicht des Nitrokörpers in Alkohol gelöst und langsam in ein bekanntes Volumen eingestellter heißer Titantrichloridlösung eingetragen wird. Das Ganze wird dann während 5 Minuten im Kohlensäurestrom gekocht, sodann abgekühlt und der Überschuß an TiCl<sub>3</sub> mittels eingestellter Eisenalaunlösung zurücktitriert. Es empfiehlt sich, auch zu diesen Bestimmungen einen erheblichen Überschuß an Titantrichlorid zu verwenden. Da in der Regel beträchtliche Quantitäten Alkohol zur Lösung des Nitrokörpers nötig sind und diese Flüssigkeit bekanntlich größere Mengen Sauerstoff in Lösung hält, so muß bei jeder genauen Bestimmung ein Kontrollversuch ausgeführt werden, um den daraus erwachsenden Fehler zu eliminieren.

**m-Dinitro-benzol** vom Schmp. 90°. 0.1 g wurden in 100 ccm Alkohol kalt gelöst. Von dieser Lösung wurden 25 ccm zu einer heißen Lösung von 50 ccm TiCl<sub>3</sub> (1 ccm = 0.004219 g Fe) und 50 ccm konzentrierter Salzsäure gegeben, 5 Minuten im Kohlensäurestrom gekocht und unter Zusatz von Rhodankalium mittels Eisenalaun zurücktitriert. Der Überschuß an TiCl<sub>3</sub> wurde zu 25.29 ccm befunden, so daß  $50 - 25.29 = 24.71$  ccm für die Reaktion verbraucht wurden. Von dieser Ziffer ist die Menge TiCl<sub>3</sub>, die nach dem Kontrollversuche von 25 ccm des Alkohols und 25 ccm der Salzsäure verbraucht wurde, und welche 0.98 ccm ausmachte, in Abzug zu bringen. Zur eigent-

---

stand leistet. Die vollständige Reduktion vollzieht sich aber bei der Pikrinsäure unter Verwendung eines Überschusses an Reduktionsmittel verhältnismäßig leicht. Beim Trinitrokresol resp. Trinitroxenol ist jedoch die vollständige Reduktion schwieriger, und es scheint die zur OH-Gruppe in Meta-Stellung stehende CH<sub>3</sub>-Gruppe der Reduktion gewissermaßen eine sterische Hinderung zu bieten.

lichen Reduktion wurden daher verwendet  $24.71 - 0.98 = 23.73$  ccm  $\text{TiCl}_3$ , und da  $168$  g Dinitrobenzol =  $672$  g Fe, so ergibt sich  $100.11$  %.

Dinitro-toluol-(1.2.4) vom Schmp.  $71^\circ$ . Hierbei wurde ähnlich verfahren wie beim Dinitrobenzol, nur waren die Stammlösung ( $0.1$  g in  $250$  ccm), sowie die Titanlösung ( $1$  ccm =  $0.001413$  g Fe) verdünnter. Die Titration ergab  $99.72$  %.

Dinitro-naphthalin-(1.8) vom Schmp.  $170^\circ$  ergab nach demselben Verfahren  $99.74$  %.

Die Methode ist infolge der nötigen Kontrollversuche allerdings etwas kompliziert, jedoch lassen sich solche Bestimmungen bei einiger Gewandtheit in kürzerer Zeit ausführen als die gewöhnliche Stickstoffbestimmung nach Dumas. Dabei hat die Methode aber den Vorzug, daß man mit viel geringeren Mengen Substanz als zu gewöhnlichen Bestimmungen nötig sind, mehrere Analysen ausführen kann.

#### Farbstoffe.

Indigo. Die von uns angegebene Methode zur Bestimmung des Indigotins in natürlichen Indigosorten ist von den HHrn. Bergtheil und Briggs<sup>1)</sup> mit anderen bestehenden Methoden verglichen worden und gibt in ihren Händen zuverlässige Resultate. Dagegen sollen nach Bloxam<sup>2)</sup> unsere Versuchsbedingungen ungünstig gewählt sein und das Vorkommen erheblicher Fehler ermöglichen. Bei einer sorgfältigen Nachprüfung fanden wir die Einwände des Hrn. Bloxam nicht bestätigt<sup>3)</sup>. Bei Anwendung von chemisch reinem Indigotin ist allerdings eine mögliche Fehlerquelle vorhanden, indem nach dem Zusatze des Calciumcarbonats eine große Tendenz zur Krystallisation sich äußert. Verdünnt man aber die Lösung z. B. auf  $1$  l anstatt auf  $500$  ccm, so läßt sich diesem Übelstande leicht abhelfen. Übrigens war unsere Methode nicht zur Analyse chemisch reinen Indigotins, sondern zur Wertbestimmung natürlicher Indigosorten bestimmt.

Thioindigo. Dieser neue, von Hrn. P. Friedländer entdeckte Farbstoff<sup>4)</sup> läßt sich mittels Titantrichlorid ebenso leicht titrieren wie Indigo, indem derselbe quantitativ zur farblosen Leukoverbindung reduziert wird. Das zur Analyse verwendete Präparat wurde zur Reinigung aus siedendem Benzol umkrystallisiert und so in Form von großen, schön roten Krystallen erhalten.

Eine Schwefelbestimmung ergab  $21.42$  %. Ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{S}_2\text{O}_2$   $21.62$  %.

Zur Analyse wurden  $0.4660$  g Farbstoff mit  $5$  ccm rauchender (20-proz.) Schwefelsäure während 2 Stunden auf  $35^\circ$  erwärmt, die Lösung in Wasser

<sup>1)</sup> Journ. Soc. Chem. Ind. 1906, 729.

<sup>2)</sup> Ibid. 735.

<sup>3)</sup> Jouru. Soc. Dyers and Col. 1906, 330.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 39, 1060 [1906].

gegossen und auf 250 ccm eingestellt. Davon wurden 50 ccm im Kohlensäurestrom unter Zusatz von 20 ccm einer 20-proz. Seignettesalzlösung mittels  $\text{TiCl}_3$  heiß titriert. Es wurden verbraucht 21.9 ccm  $\text{TiCl}_3$  (1 ccm = 0.001612 g Fe), woraus sich berechnet 100.10 % Thioindigo.

**Azofarbstoffe.** Von den Azofarbstoffen, welche Baumwolle direkt anfärben, werden die meisten durch Zusatz von Mineralsäuren zu ihren wäßrigen Lösungen vollständig ausgefällt und in diesem Zustande nur langsam von  $\text{TiCl}_3$  reduziert. Wir haben deshalb zur volumetrischen Bestimmung dieser Farbstoffe die indirekte Methode<sup>1)</sup> empfohlen. Da diese jedoch längere Zeit beansprucht als die direkte, so haben wir versucht, ob nicht auch hier, wie bei den basischen Farbstoffen, ein Zusatz von Seignettesalz den Gang der Analysen vereinfachen würde. In der Tat gelingt die Titration nach diesem Zusatze auf direktem Wege, jedoch war bei gelben Farbstoffen, wie z. B. Chrysphenin, der Endpunkt infolge der Bildung des gelblich gefärbten Titanotartrats sehr unklar. Es seien hier nur zwei typische Beispiele angeführt:

	Indirekte Titration	Direkte Titration
Benzopurpurin 4 B	86.80 %	86.50 %
Erika B	82.12 »	82.32 »

Diaminschwarz und Diaminviolett gaben ebenfalls nach beiden Methoden übereinstimmende Resultate.

In seiner interessanten Arbeit über die Spaltung der Azokörper durch Salpetersäure<sup>2)</sup> hebt Hr. O. Schmidt hervor, daß diejenigen Azokörper, welche keine freie Amido- resp. Hydroxylgruppe enthalten, durch Zinnchlorür bloß bis zum Stadium der betreffenden Hydrazoverbindungen reduziert werden. Es war deshalb von Interesse zu erfahren, ob dies bei der Einwirkung des viel energischeren  $\text{TiCl}_3$  auch der Fall sein würde. Dies wurde allerdings schon früher am Chrysphenin<sup>3)</sup> erwiesen, jedoch hielten wir es für angebracht, den Versuch ebenfalls an dem von Hrn. Schmidt angeführten  $p_1$ -Nitro- $p_2$ -methoxy-azobenzol auszuführen. Die Bestimmung geschah nach der oben beschriebenen Methode für unlösliche Nitrokörper.

0.25 g Subst. vom Schmp. wurden in 250 ccm Alkohol gelöst und hiervon 10 ccm mittels  $\text{TiCl}_3$  titriert.

Verbraucht wurden 0.02177 g  $\text{TiCl}_3$  (als Fe ber.), während zur vollständigen Reduktion der Verbindung  $\text{N.C}_6\text{H}_4.\text{NO}_2$  0.02179 g nötig sind.  
 $\text{N.C}_6\text{H}_4.\text{OCH}_3$

<sup>1)</sup> Diese Berichte **36**, 1552 [1903].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **38**, 3202 [1905]. Die Priorität der Entdeckung dieser Reaktion gebührt übrigens Hrn. R. Jansen, siehe Journ. Soc. Dyers and Col. **1898**, 123.

<sup>3)</sup> Journ. Soc. Dyers and Col. **1905**, 3.

*o*-Nitrophenyl-azo-phenol. Vor kurzem hat Hr. Grandmougin darauf hingewiesen, daß dieser Körper bei sukzessiver Behandlung mit Natriumhydrosulfit und Zinnchlorür nur bis zum Stadium eines Triazols reduziert wird <sup>1)</sup>.

In Anbetracht dieses Befundes war es von Interesse zu erfahren, wie sich dieser Körper als Prototyp der *o*-Nitroazoverbindungen gegen Titantrichlorid verhalten würde, denn die von Hrn. Grandmougin erhaltenen Resultate ließen vermuten, daß eine quantitative Bestimmung solcher Körper durch Reduktion nicht gelingen könnte. Der Versuch zeigte indessen, daß die Reduktion durch Titantrichlorid eine vollständige ist.

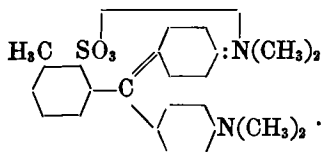
0.1 g *o*-Nitrophenylazophenol wurde in 250 ccm verdünntem Alkohol gelöst. Davon wurden 25 ccm mit 50 ccm  $\text{TiCl}_3$  versetzt, im Kohlensäurestrom gekocht, abgekühlt und mittels Eisenaalaun zurückeritriert. Die 25 ccm verlangten theoretisch zur vollständigen Reduktion

0.02304 g  $\text{TiCl}_3$  (als Fe berechnet)

verbraucht wurde 0.02304 » » »

was einem Gehalte von 100.0 % entspricht.

*p,p'*-Tetramethyldiamidodiphenyl-*m*-tolyl-carbinol-*o*-sulfosäure (inneres Anhydrid) von der Konstitution,



Dieser zuerst von Hrn. T. Sandmeyer dargestellte und beschriebene Farbstoff <sup>2)</sup> bildet große, prachtvoll metallisch schillernde, dichroitische Krystalle. Der Farbstoff ist nicht Handelsprodukt, bietet jedoch aus dem speziellen Grunde Interesse, weil derselbe von allen in unserer zahlreichen Sammlung vorhandenen der einzige <sup>3)</sup> war, der bei Gegenwart von Natriumacetat durch Gerbsäure und nicht durch Gallussäure gefällt wird <sup>4)</sup>. Es lag nahe, dieses Verhalten des Farbstoffes zur Tanninbestimmung zu verwerten, indem ein bekanntes

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 3931 [1906].

<sup>2)</sup> Journ. Soc. Dyers and Col. 1896, 155.

<sup>3)</sup> Durch die Güte der HHrn. J. R. Geigy & Co. in Basel sind wir seitdem in den Besitz zweier anderer Farbstoffe gelangt, welche diese Eigenschaft ebenfalls zeigen.

<sup>4)</sup> Die gewöhnlichen basischen Farbstoffe, wie z. B. Fuchsin, Malachitgrün, Methylenblau, Safranin usw., werden bei Gegenwart von Natriumacetat durch Gallussäure quantitativ ausgefällt.

Volumen der Tanninlösung nach Zusatz von Natriumacetat mit einer bekannten Menge (im Überschuß) des Farbstoffes zusammengebracht und nach Entfernung des Niederschlags durch Filtration der Überschuß an Farbstoff durch direktes Titrieren des Filtrats (oder eines aliquoten Teiles desselben) mittels  $\text{TiCl}_3$  bestimmt wurde. Bisher haben diese Versuche indessen keine sehr befriedigenden Resultate ergeben, jedoch behalten wir uns ein weiteres Studium dieser Reaktion vor. Die Titration des Farbstoffes erfolgte mittels  $\text{TiCl}_3$  bei Gegenwart von Seignettesalz sehr glatt und ergab

Farbstoff, $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{SO}_3$ . . . . .	89.14 %
Krystallwasser bei 100° . . . . .	10.80 »
	<hr/> 99.94 %

Eine Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl ergab 5.88 %.

Ber. f.  $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{SO}_3$  (mit 10.8 % Wasser) 5.93 %.

### Bestimmung des Eisens.

Bei der Titrierung des Ferrieisens hatten wir in unserer ersten Mitteilung<sup>1)</sup> zur Erkennung des Endpunktes eine Tüpfelprobe mit Rhodankalium empfohlen. Seit längerer Zeit verwenden wir diese Tüpfelprobe nicht mehr, sondern setzen das Rhodankalium in beträchtlichem Überschuß direkt dem zu titrierenden Ferrisalz zu. Die so erhaltenen Resultate sind genau, und es wird durch diese Modifikation die Bestimmung vereinfacht und zugleich beschleunigt.

Es wurde schon früher<sup>2)</sup> auf die Methode der Einstellung der Titantrichloridlösung hingewiesen, doch möchten wir zu den dortigen Angaben noch Folgendes hinzufügen: Als Urtitersubstanz verwenden wir Mohrsches Salz, wovon 14 g in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst werden und die Lösung dann auf 1 L eingestellt wird. Zu 50 ccm dieser Lösung (= 0.1 g Fe) lassen wir zur Überführung des Ferroeisens in Ferrieisen Permanganatlösung (etwa  $\frac{1}{50}$ -normal) zufließen, bis eine blasse Rosafärbung eintritt. Dann wird Rhodankalium zugefügt und bis zur Entfärbung mit  $\text{TiCl}_3$  titriert. Da man die Lösung des Ferroammoniumsulfats nicht vor Oxydation zu schützen braucht, so läßt sich dieselbe unbegrenzt lange aufbewahren. Weit bequemer ist natürlich die Einstellung der Lösung auf Eisenalaun, jedoch kann man sich immer auf dessen Reinheit verlassen.

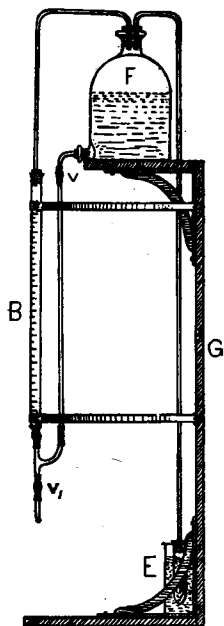
Der Apparat, dessen wir uns seit einigen Jahren zu diesen Bestimmungen bedient haben und der sich als zweckentsprechend bewährt hat, ist in der Figur auf S. 3825 skizziert. Derselbe besteht aus dem Holzgestell *G*, welches die Vorratsflasche *F* und die Bürette

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 1551 [1903].

<sup>2)</sup> l. c.

**B trägt.** Die Füllung der Bürette geschieht durch Öffnen des Bunsenverschlusses *v*. Sobald man durch Öffnen des Verschlusses *v*<sub>1</sub> Flüssigkeit aus der Bürette fließen läßt, entwickelt sich in dem unten angebrachten kleinen Entwicklungsapparat *E* aus Zink und Salzsäure Wasserstoff, der die entfernte Flüssigkeit in der Flasche sowie im oberen Teil der Bürette ersetzt. Um der Diffusion des Luftsaauerstoffs in den Apparat möglichst vorzubeugen, empfiehlt es sich, ungefähr alle sechs Monate die Gummipropfen mit einem mit Toluol befeuchteten Lappen zu reinigen.

Die Bestimmung des Ferro- und Ferrieisens in einem Gemisch derselben wurde schon früher<sup>1)</sup> beschrieben. Zu dem gleichen Resultat gelangen wir ohne Verwendung von Permanganat, indem wir uns zur Verwandlung des Ferro- in Ferrieisens des Wasserstoffsuperoxyds bedienen. Die Lösung wird zu diesem Zweck zuerst mit Ammoniak und dann mit Wasserstoffsuperoxyd versetzt. Die Umwandlung erfolgt fast momentan, und durch darauf folgendes, zwei Minuten langes Kochen wird der Überschuß des Wasserstoffsuperoxyds vollständig zersetzt. So erhielten wir bei Verwendung einer auf Mohrsches Salz eingestellten Titantrichloridlösung folgende Resultate:



Blumendraht . . . . .	99.70 % Fe
Derselbe, mittels Kaliumpermanganat bis zum	
ersten Eintritt der Rosafärbung . . . .	99.80 » »
Goldschmidtsches Eisenblech von Merck	99.92 » »
» » mittels Ka-	
liumpermanganat . . . . .	99.80 » »
Reines Ferrosulfat . . . . .	20.11 » »
» » ber. . . . .	20.14 » »

Die direkte Bestimmung des Ferrieisens erlaubt ferner eine bequemere Handhabung des Mohrschen Verfahrens zur Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs und bietet vor dem alten Permanganatverfahren den Vorzug, daß etwaige organische Verunreinigungen in dem zu untersuchenden Wasser das Resultat nicht beeinträchtigen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 1551 [1903].

## Bestimmung des Natriumhydrosulfits.

Obschon die Bestimmung dieses Körpers in Lösungen nach der von Bernthsen vorgeschlagenen Methode (Titrieren mit der Hydrosulfidlösung in eine Indigocarminlösung von bekanntem Indigotingehalt bis zum Verschwinden der Blaufärbung) an Genauigkeit und Einfachheit in der Ausführung nichts zu wünschen übrig läßt, stößt man bei der Analyse der nunmehr im Handel vorkommenden und in großen Mengen verwendeten festen Hydrosulfite auf Schwierigkeiten, welche zu ganz erheblichen Fehlern führen können. So tritt z. B. beim Auflösen des festen Natriumhydrosulfits in Wasser fast sofort eine teilweise Zersetzung unter Abgabe von schwefliger Säure ein. Durch Zusatz von Natronlauge zum Lösungswasser wird diese Zersetzung zwar vermieden, aber dann absorbiert die Lösung so rasch Sauerstoff aus der Luft, daß schon in wenigen Sekunden das Resultat beeinträchtigt wird. An ein Umfüllen der eingestellten Lösung in eine Bürette ohne besondere Maßnahmen zur Verhütung des Luftzutritts ist nicht zu denken. In Anbetracht dieser Verhältnisse haben wir zur Analyse des festen Natriumhydrosulfits einen Weg eingeschlagen, in dem wir diese Schwierigkeiten vollständig überwunden zu haben glauben. Das Prinzip der Methode besteht darin, daß eine abgewogene Menge des festen Salzes in eine unter Kohlensäure stehende Lösung einer bekannten Menge (selbstverständlich in genügendem Überschuß) eines leicht mittels  $\text{TiCl}_3$  bestimmbaren Farbstoffs eingetragen wird. Nachdem das Hydrosulfit sein Äquivalent an Farbstoff reduziert hat, wird die unreduziert gebliebene Farbstoffmenge durch Titration mit  $\text{TiCl}_3$  ermittelt<sup>1)</sup>, und man erhält so den Reduktionswert des Hydrosulfits. Als Farbstoff fanden wir das gewöhnliche Methylenblau am geeignetsten für diesen Zweck, weil dasselbe in der Kälte glatt von  $\text{TiCl}_3$  sowie von Hydrosulfit reduziert wird. Zunächst wurde festgestellt, daß die Reaktion zwischen Hydrosulfit und Methylenblau wie bei Indigo quantitativ verläuft. Um dieses zu prüfen, wurde eine schwach alkalische Hydrosulfidlösung bereitet und in denselben Apparat, der zur Aufbewahrung der  $\text{TiCl}_3$ -Lösung diente, eingefüllt. Die Lösung wurde dann auf bekannte Weise auf reines Indigotin eingestellt. Die Titrierung des mit Essigsäure angesäuerten Methylenblaus mit dieser Lösung erfolgte im Kohlensäurestrom und gab einen

<sup>1)</sup> Da bekanntlich das Titantrichlorid die schweflige Säure zu hydro-schwefliger Säure reduziert und diese sich leicht unter Schwefelabscheidung zersetzt, so war die Möglichkeit vorhanden, daß diese Nebenreaktion auf die Hauptreaktion störend wirken könnte. Indessen haben wir uns durch den Versuch davon überzeugt, daß sogar nach Zusatz von bedeutenden Mengen Bisulfit der Gang der Titration ein normaler ist.



scharfen Endpunkt. Die dabei erhaltenen Resultate stimmten mit denjenigen, die mittels  $\text{TiCl}_3$  gewonnen wurden, genau überein<sup>1)</sup>.

Der Gang der Analyse gestaltet sich wie folgt: Ungefähr 0.2 g des in einem Wägerohr enthaltenen Hydrosulfit werden direkt in 25 ccm einer 10 g im Liter enthaltenden Methylenblaulösung eingetragen. Durch nachträgliches Wägen erhält man das genaue Gewicht des verwendeten Hydrosulfits. Die Methylenblaulösung ist in einem Erlenmeyer-Kolben enthalten, durch den ein Kohlensäurestrom geleitet wird. Das Hydrosulfit reduziert beim Auflösen sofort eine äquivalente Menge Methylenblau, und der Überschuß wird dann nach dem Ansäuern der Lösung mit Essigsäure<sup>2)</sup> mittels eingestellter  $\text{TiCl}_3$ -Lösung titriert. Die Berechnung ist eine einfache, indem je 2 Fe einem Molekül  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  gleich sind.

So erhielten wir mit einem festen Hydrosulfit durch Eintragen einer gewogenen Menge im Überschuß von Methylenblau und nachheriges Titrieren mittels  $\text{TiCl}_3$  87.77%,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ . Dasselbe Muster ergab durch Eintragen in überschüssige Indigolösung und darauffolgendes Titrieren mittels eingestellter Hydrosulfitlösung 87.65%.

Ein anderes Muster ergab mittels Methylenblau und  $\text{TiCl}_3$  79.19% und mittels Methylenblau und eingestellter Hydrosulfitlösung 79.26%  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ . Das höchste Resultat, das wir bis jetzt mit einem technischen Artikel erhielten, war 95.50%.

Hr. F. P. Treadwell macht uns freundlichst auf einen Schreibfehler aufmerksam, der leider bei der Beschreibung unseres Verfahrens zur Bestimmung des Wasserstoffsuperoxyds<sup>3)</sup> übersehen wurde. Zeile 13 von unten sollte es nämlich heißen 10 ccm anstatt 25 ccm. Bei dieser Gelegenheit möchten wir ferner darauf aufmerksam machen, daß bei der Bestimmung des Methylenblaus<sup>4)</sup> der Zusatz von Seignettesalz unterbleiben soll, und daß bei der Bestimmung des Ammoniumpersulfats<sup>5)</sup> das  $\text{TiCl}_3$  eisenfrei sein muß.

Municipal School of Technology, Manchester.

---

<sup>1)</sup> Safranin läßt sich ebenfalls auf diese Weise mittels Natriumhydrosulfit mit großer Genauigkeit bestimmen. Bei Azofarbstoffen ist indessen der Endpunkt nicht deutlich, und es kann deshalb das Hydrosulfit das Titantrichlorid zu solchen Bestimmungen nicht ersetzen.

<sup>2)</sup> Säuert man nicht genügend an, so tritt bei der vollständigen Reduktion eine weiße Trübung der Flüssigkeit ein, welche störend wirken kann.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 38, 3324 [1905]. <sup>4)</sup> loc. cit., S. 3323.

<sup>5)</sup> loc. cit.