

einer Schicht des undurchsichtigen Schmelzgrundes überzieht und dann durch Aufstäuben mit dünnen Lagen der gefärbten Glasur und des durchsichtigen Grundes belegt.

Die auf solche Weise behandelten Skulpturen zeigen eine Wärme und Wirkung wie die aus Nephrit oder Elfenbein. Besonders schön eignen sich hierzu die meergrünen und gelben Glasuren. Während die aus Fayence und Thon bestehenden Figuren u. dgl. stets kalt erscheinen, zeichnen sich die in der beschriebenen Weise behandelten durchaus von den bemalten Bildwerken aus, bei denen die undurchsichtigen Farben den Rohstoff verdecken, und nähern sich den als „Chinaweiss“ bekannten Sachen, bei denen der dichte und dicke Emailleüberzug einen feinen und durchsichtigen Grundstoff errathen lässt.

[Schluss folgt.]

Neue Farbstoffe.

Darstellung blauer Farbstoffe aus den Diamidodiphenoläthern mit der Naphtoldisulfosäure. Nach Angabe der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. in Elberfeld (D.R.P. No. 44 775) lässt sich auch die in dem Patente No. 40 571 beschriebene α -Naphtoldisulfosäure S mit Dianisidin, in der durch die Patente No. 38 802 und 40 247¹⁾ bekannten Weise, zu blauen Azofarbstoffen verbinden.

Es werden z. B. 31,7 k salzsaurer Diamidodiphenolmethyläther in 1000 l Wasser gelöst, mit 36 k Salzsäure von 21° B. versetzt und durch Einfliessenlassen einer Lösung von 14 k Natriumnitrit in 100 l Wasser in die Tetrazoverbindung verwandelt. Letztere lässt man sodann in eine Sodalösung von 75 k des Natronsalzes der nach Patent No. 40 571 dargestellten Naphtoldisulfosäure S in 1000 l Wasser einfließen, so dass die Lösung bis zum Schlusse alkalisch bleibt. Man erhält so einen Farbstoff, welcher Wolle im neutralen Bade, Baumwolle im alkalischen Bade schön grünlichblau färbt. Der Farbstoff wird abfiltrirt und getrocknet.

Lässt man an Stelle von 75 k des Natronsalzes der Naphtoldisulfosäure S nur die Hälfte einwirken, so dass auf 1 Mol. Dianisidin nur 1 Mol. der Naphtolsulfosäure entfällt, so bildet sich, ebenso wie dies in dem Patent No. 40 247 gezeigt wurde, ein Zwischenproduct, welches noch eine Diazogruppe enthält und daher befähigt ist, sich mit Phenolen oder Aminen zu Azofarbstoffen zu verbinden.

¹⁾ Z. 1887. 2 S. 75; Jahresb. 1887. 739, 751 u. 753.

gruppe enthält und daher befähigt ist, sich mit Naphtolen und deren Sulfosäuren zu blauen Azofarbstoffen zu vereinigen. Zur Darstellung dieses Zwischenproductes lässt man eine Lösung von Tetrazodiphenoläther, hergestellt aus 31,7 k salzsarem Dianisidin, in eine essigsäure oder durch Soda alkalisch gehaltene, kalte Lösung von 36 k α -naphtoldisulfosaures Natron einfließen. Verbindet man das so gebildete Zwischenproduct nun mit einer alkalischen Auflösung von Naphtolen oder deren Sulfosäuren, so bildet sich eine grosse Zahl blauer Farbstoffe von rothblauen bis grünblauen Tönen. Dabei kommen zur Verwendung: 14,4 k α -Naphtol, 14,4 k β -Naphtol, 22,3 k α -Naphtolmonosulfosäure, 22,3 k β -Naphtol- β -Monosulfosäure, 22,3 k β -Naphtol- δ -Monosulfosäure, 34,8 k β -Naphtoldisulfosäure R.

Die Abscheidung der Farbstoffe geschieht durch Aussalzen mit Kochsalz, Abpressen und Trocknen.

Die auf diese Weise erzeugten Farbstoffe färben Baumwolle direct im Seifenbade, und zwar der aus:

α -Naphtoldisulfosäure S und α -Naphtol graublau,

α -Naphtoldisulfosäure S und β -Naphtol blau,

α -Naphtoldisulfosäure S und α -Naphtolmonosulfosäure grünblau,

α -Naphtoldisulfosäure S und β -Naphtol- β -Monosulfosäure grünblau,

α -Naphtoldisulfosäure S und β -Naphtol- δ -Monosulfosäure grünblau,

α -Naphtoldisulfosäure S und β -Naphtoldisulfosäure R grünblau.

Patent-Anspruch: Verfahren zur Darstellung von blauen, direct färbenden Farbstoffen, darin bestehend, dass man 1 Mol. der Tetrazoverbindung des Diamidodiphenolmethyl- oder Äthyläthers mit 1 Mol. α -Naphtoldisulfosäure des Patentes No. 40 571 zu einem Zwischenproduct vereinigt und dasselbe dann mit je 1 Mol. α -Naphtol, β -Naphtol, α -Naphtolmonosulfosäure, β -Naphtol- β - oder δ -Monosulfosäure, α -Naphtoldisulfosäure S oder α -Naphtoldisulfosäure R zu Farbstoffen combinirt.

Darstellung gelber Farbstoffe durch Einwirkung von Tetrazodiphenyl oder Tetrazoditolyl auf Salicylsäure. Dieselben Farbenfabriken (D.R.P. No. 44 797) berichten in Ergänzung von Patent No. 31 658 (Jahresb. 1885. 539), dass bei Einwirkung von 1 Mol. Tetrazodiphenyl oder 1 Mol. Tetrazoditolyl auf eine alkalische Lösung von 1 Mol. Salicylsäure ein Zwischenproduct entsteht, welches noch eine freie Diazogruppe enthält und daher befähigt ist, sich mit Phenolen oder Aminen zu Azofarbstoffen zu verbinden.

Zur Darstellung dieser Verbindung lässt man eine Lösung von salzsarem Tetrazo-

diphenyl aus 18,4 k Benzidin bez. von salzaurem Tetrazoditolyl aus 21,4 k Tolidin auf eine alkalische Lösung von 13,8 k Salicylsäure in etwa 500 l Wasser einlaufen. Nach einigem Stehen scheidet sich das Zwischenproduct in Form eines rothbraunen Niederschlages ab. Letzterer dient direct zur Darstellung der Azofarbstoffe, indem man ihn in die alkalische Lösung der Naphthylaminsulfosäuren, Phenole oder Phenolsulfosäuren einträgt. Bei der Anwendung von Phenylendiamin geschieht jedoch die Vereinigung in saurer Lösung.

Zur Darstellung der Farbstoffe kommen auf 18,4 k Benzidin und 13,8 k Salicylsäure zur Anwendung:

10,8 k m-Phenyldiamin,
24,5 - α -Naphthylaminsulfosäures Natron,
24,5 - β -Naphthylaminsulfosäures Natron,
9,4 - Phenol,
11,0 - Resorcin,
24,6 - α -Naphtholsulfosäures Natron,
24,6 - β -Naphtholsulfosäures Natron (Bayer),
24,6 - β -Naphtholsulfos. Natron (Schaeffer),
34,8 - β -Naphtholdisulfos. Natron (R.-Salz),
34,8 - β -Naphtholdisulfos. Natron (G.-Salz),

Die weitere Verarbeitung der erhaltenen Azofarbstoffe geschieht in der Weise, dass man das Reactionsproduct zunächst etwa 12 Stunden stehen lässt, dann zum Kochen erhitzt und schliesslich den Farbstoff mit Kochsalz abscheidet, abfiltrirt, presst und trocknet.

Die Farbstoffe färben Baumwolle im Seifenbad direct, und zwar der aus m-Phenyldiamin braun, α -Naphthylaminsulfosäure gelbroth, β -Naphthylaminsulfosäure rothgelb, Phenol gelb, Resorcin gelbroth, α -Naphtholmonosulfosäure bläulich roth, β -Naphtholmonosulfosäure (Bayer) gelbroth, β -Naphtholmonosulfosäure (Schaeffer) bräunlich roth, β -Naphtholdisulfosäure R. braunroth, β -Naphtholdisulfosäure G. braungelb.

Patent-Anspruch: Verfahren zur Darstellung von gelben bis braunrothen, direct färbenden Azofarbstoffen, darin bestehend, dass man 1 Mol. Tetrazodiphenyl bez. Tetrazoditolyl zunächst mit 1 Mol. Salicylsäure zu Zwischenproducten, welche noch eine freie Diazogruppe enthalten, combinirt und dieselben dann mit 1 Mol. m-Phenyldiamin, α -Naphthylaminsulfosäure, β -Naphthylaminsulfosäure, Phenol, Resorcin, den bekannten α -Naphtholmonosulfosäuren, β -Naphtholmonosulfosäuren, β -Naphtholdisulfosäure G. oder β -Naphtholdisulfosäure R. zu Farbstoffen vereinigt.

Darstellung gelber Azofarbstoffe durch Einwirkung von Tetrazoverbindungen des Diphenyls oder Ditolyls auf die Oxytoluylsäure. Es hat sich nach ferneren Mittheilungen derselben Farbenfabriken (D.R.P. No. 44 906) gezeigt, dass zur Herstellung solcher lichtbeständigen

gelben Azofarbstoffe nicht allein die Oxybenzoësäuren befähigt sind, sondern dass mit dem gleichen Erfolg auch deren Homologen angewendet werden können.

So wird z. B. ein sehr lichtechtes röthliches Gelb erhalten, wenn an Stelle der Salicylsäure im Patent No. 31 658 m-Oxytoluylsäure (m-Cresotinsäure), d. i. diejenige Säure, welche man in der Literatur als Orthooxyparatoluylsäure (1. 2. 4.) bezeichnet, gesetzt wird.

Zur Darstellung des Farbstoffes aus Benzidin- und m-Cresolcarbonsäure werden 10 k schwefelsaures Benzidin in 150 l Wasser fein vertheilt, 20 k Salzsäure von 21° B. zugesetzt und mit 2,5 k salpetersaurem Natron diazotirt. Die entstandene Tetrazodiphenyllösung wird in eine Lösung von 8 bis 10 k m-Oxytoluylsäure in 40 k Natronhydrat und 250 l Wasser einlaufen gelassen. Es entsteht ein dicker Brei, welcher abfiltrirt, neutral gewaschen und getrocknet wird.

ersetzt man in diesem Beispiel das Benzidin durch die äquivalente Menge Tolidin, so entstehen rötherre, aber leichter lösliche Farbstoffe.

Patent-Anspruch: Verfahren zur Darstellung direct färbender gelber Azofarbstoffe, darin bestehend, dass man an Stelle der in dem Patent No. 31 658 aufgeführten Oxybenzoësäuren die m-Oxytoluylsäure setzt.

Darstellung gelb bis rothbrauner, im alkalischen Bade färbender Azofarbstoffe aus Chrysoidin. Während die im Handel unter dem Namen Chrysoidin bekannten Farbstoffe sich mit den Diazoverbindungen der Amide und deren Sulfosäuren zu gelben bis gelbrothen Farbstoffen verbinden, welche Baumwolle nur unter Verbindung von Tannin und Brechweinstein, Wolle jedoch nur im sauren Bade färben (D.R.P. No. 22 714; Jahresb. 1883. 559), haben dieselben Farbenfabriken (D.R.P. No. 44 954) gefunden, dass bei Einwirkung von Tetrazoverbindungen der Paradiamine auf diese Chrysoidine ebenfalls gelbe bis gelbrothe Producte entstehen, welche jedoch Baumwolle ohne Beize, Wolle im alkalisch-neutralen oder sauren Bade färben. Technisch brauchbare Resultate sind bis jetzt erzielt worden mit den Tetrazoverbindungen des Benzidins, Tolidins, Dianisidins, des Diamidostilbens und des Paraphenylendiamins und deren Sulfosäuren.

Während diese Farbstoffe aus den Tetrazoverbindungen der freien Basen im Wasser unlöslich sind, aber durch Sulfuriren wasserlöslich gemacht werden, erzielt man bei Anwendung der Sulfo- oder Carbonsäuren dieser

Diamine direct im Wasser lösliche Farbstoffe. Es werden z. B. 10 k des aus Diazobenzolchlorid und Metaphenylendiamin entstandenen Chrysoidins in Wasser gelöst und mit einer aus 9 k Benzidinsulfat in bekannter Weise erhaltenen Tetrazodiphenyllösung versetzt. Auf Zusatz von essigsaurem Natron scheidet sich nun ein in Wasser unlöslicher rothbrauner Niederschlag ab, welcher abfiltrirt, getrocknet und durch Eintragen des absolut trockenen Productes in rauchender Schwefelsäure sulfurirt und dadurch wasserlöslich gemacht wird.

Patent-Anspruch: Verfahren zur Darstellung von gelben und braunen, direct färbenden Azo-farbstoffen, durch Einwirkung der Tetrazoverbindungen sowohl von Benzidin, Tolidin, Diamido-diphenoläther, p-Phenyldiamin und deren Sulfosäuren, als auch von dem in den Patenten No. 38735 und 39756²⁾ beschriebenen Diamidostilben und der Diamidostilbendisulfosäure gemäss den dort angegebenen Methoden, auf die im Handel unter dem Namen Chrysoidine bekannten Farbstoffe, wobei unter Chrysoidinen folgende Combinationen verstanden sind:

Anilin + m-Phenyldiamin,
Sulfanilsäure + m-Phenyldiamin,
 α -Naphtylaminsulfosäure + m-Phenyldiamin,
 β -Naphtylaminsulfosäure + m-Phenyldiamin.

Das Verfahren zur Darstellung von gelben, orangen und rothen Farbstoffen aus Azoxyanilin und Azoxytoluidin von A. F. Poirrier und D. A. Rosenstiehl in Paris (D.R.P. No. 44045) besteht darin, den betreffenden Stoff in alkalischer Flüssigkeit zu reduciren, das erhaltene Product der Wirkung der Salpetrigsäure zu unterwerfen und den diazotirten Azoxyabkömmling mit Phenolen, Oxyphenothen u. dergl. zu Farbstoffen zu verbinden.

Es werden z. B. 13,4 k Metanitranilin in 1100 l kochenden Wassers gelöst. In diese Lösung schüttet man 144 k Ätznatronlauge von 36° B., erhitzt die Lösung bis zum Sieden und fügt derselben nach und nach 19 k Zinkstaub hinzu. Es scheidet sich ein gelber Niederschlag ab, welcher das Reductionsproduct in fast reinem Zustande ist. Man reinigt dasselbe durch Umrystallisation in mit Salzsäure gemischtem Wasser. 10,6 k dieses Reductionsproductes werden in 25 k Salzsäure von 20° B. und 600 l Wasser gelöst. Man kühlte die Lösung ab und setzt derselben nach und nach eine Lösung von 9,6 k Natriumnitrit in der dreifachen Menge Wasser zu.

Die das diazotirte Azoxyanilin enthaltene

²⁾ Z. 1887. 1 S. 140; Jahresb. 1887 S. 756 und 762.

Flüssigkeit wird mit 22,5 k α -naphtolsulfosaurem Natron und 10 k Natriumcarbonat, in 2000 l Wasser gelöst, gemischt. Man lässt die Flüssigkeit ruhig stehen und fällt alsdann mit Kochsalz. Der gewonnene Farbstoff färbt blauroth und ist in Wasser hinreichend löslich. — Oder die Flüssigkeit wird mit einer Lösung von 12,2 k Metatoluylendiamin in 1100 l Wasser versetzt und dem Gemisch ein Überschuss von Natriumcarbonat zugefügt. Man fällt durch Kochsalz. Der gewonnene Farbstoff färbt braun und ist in Wasser wenig löslich.

Ersetzt man die α -Naphtolsulfosäure oder das Metatoluylendiamin durch die entsprechende Menge einer der folgenden Verbindungen, so erhält man auf dieselbe Art Farbstoffe, welche beim Färben die folgenden Töne geben:

β -Naphtolsulfosäure orange, in Wasser leicht löslich;

β -Naphtoldisulfosäure (R Salz) lebhaft roth, in Wasser leicht löslich;

Resorcin lebhaft gelb, in Wasser wenig löslich;

Naphtionsäure orange, in Wasser wenig löslich;

β -Naphtylaminsulfosäure orangegelb, in Wasser hinreichend löslich;

α -Naphtylamin roth, in Wasser unlöslich.

Zur Herstellung von Azoxytoluidin setzt man einer kochenden Lösung von 15,2 k Nitrotoluidin (107° Schmelzp.) in ungefähr 1200 l Wasser und 144 k Ätznatronlauge von 36° B. in kleinen Mengen 19 k Zinkstaub hinzu. Es bildet sich ein gelber Niederschlag, welchen man durch Krystallisation in mit Salzsäure gemischtem Wasser reinigt. 8 k dieses Reductionsproductes werden in 25 k Salzsäure von 20° B. gelöst und auf 600 l mit Wasser verdünnt. Man setzt dieser Lösung alsdann nach und nach und unter Abkühlen 4,7 k Natriumnitrit, in 15 l Wasser gelöst, hinzu. In die Lösung der Diazoverbindung schüttet man 16,3 k α -naphtolsulfosaures Natron, in 2000 l Wasser gelöst, und setzt 100 k Natriumcarbonat hinzu. Sobald die Reaction beendet ist, kann der Farbstoff durch Kochsalz leicht ausgefällt werden. Er färbt blauroth und ist in Wasser hinreichend löslich.

Wenn man in gleicher Weise mit den folgenden Verbindungen verfährt, so erhält man Farbstoffe, welche die angeführten Töne geben:

β -Naphtoldisulfosäure (R Salz) roth, leicht löslich in Wasser;

Resorcin gelbbraun, wenig löslich in Wasser;

Naphtionsäure röthlich gelb, wenig löslich in Wasser;

Phenol lebhaft gelb, unlöslich in kaltem, löslich in warmem Wasser;

α -Naphtylamin braun.

Sämtliche Farbstoffe haben die Eigenschaft, nicht gebeizte Baumwolle im alkalischen Bade, Wolle im neutralen, alkalischen oder sauren Bade und Baumwolle oder Wolle mit den verschiedenen, in der Färberei allgemein angewendeten Beizen oder Salzen zu färben.

Patent-Ansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von Azoxyanilin aus Metanitranilin und von Azoxytoluidin aus dem bei 107° schmelzenden Nitrotoluidin durch Reduction in alkalischer Lösung mittels Zinkstaubes.

2. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Combination der Diazoverbindung des nach Anspruch 1. erhaltenen Azoxyanilins mit α -Naphtolsulfosäure, β -Naphtolsulfosäure, β -Naphtholdisulfosäure (R Salz), Resorcin, Naphtionsäure, β -Naphthylaminsulfosäure, α -Naphthylamin oder Metatoluylendiamin.

3. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Combination der Diazoverbindung des nach Anspruch 1. erhaltenen Azoxytoluidins mit α -Naphtolsulfosäure, β -Naphtholdisulfosäure (R Salz), Resorcin, Naphtionsäure, Phenol oder α -Naphthylamin.

Darstellung von Azofarbstoffen aus diazotirten Diamidoazodiphenylen. Von der Leipziger Anilinfabrik Beyer & Kegel in Lindenau-Leipzig (D.R.P. No. 44881) wird die Amidoazoverbindung, aus 10 k Benzidin und Anilinsalz erhalten, noch feucht mit 250 l Wasser und 30 k Salzsäure angerührt. Man kühl ab, setzt 7,6 k Nitrit hinzu und lässt 12 Stunden stehen. Die so erhaltene neue Tetrazoverbindung lässt man in eine wässrige Lösung von einer der folgenden Verbindungen einlaufen:
a) 26,6 k naphtionsaures Natron oder
b) 38,8 k R Salz, c) 26,7 k α - oder β -naphtholmonosulfosaures Natron.

Man erhält unter a) einen rothen, b) einen blauen, c) einen violetten Farbstoff. Alle drei färben Baumwolle im alkalischen Bade.

Werden an Stelle des Tetrazodiphenyls äquivalente Mengen von Tetrazoditolyl gesetzt, während im Übrigen die in dem vorhergehenden Beispiele angegebenen Darstellungsbedingungen innegehalten werden, so entstehen ähnliche Farbstoffe.

Die in Vorstehendem beschriebenen, den α - und β -Naphthylaminmonosulfosäurerest enthaltenden Farbstoffe werden in Wasser gelöst, mit Eis auf 0° abgekühlt, diazotirt und nach 12 stündigem Stehen aufgekocht. Die weitere Verarbeitung ist die gleiche wie früher.

Patent-Ansprüche: 1. Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen durch Kupplung der durch Diazotirung der aus Tetrazodiphenyl oder Tetrazoditolyl und 2 Molekülen Anilin, Toluidin, Xylidin oder Cumidin entstehenden Amidoazoverbindungen ge-

wonnenen Diazoverbindungen mit α - und β -Naphthol, α - und β -Naphtolmonosulfosäure, β -Naphtholdisulfosäuren (R Salz und α -Disulfosäuren), α - und β -Naphthylamin, α - und β -Naphthylaminmonosulfosäure.

2. Umwandlung der die α - und β -Naphthylaminmonosulfosäurereste enthaltenden Farbstoffe in solche der α - und β -Naphtolmonosulfosäure durch Diazotiren und späteres Kochen mit Wasser.

Zur Untersuchung von Branntwein.

E. Sell¹⁾ berichtet eingehend über die im Gesundheitsamte namentlich von C. Windisch ausgeführten Untersuchungen über die Prüfung von Trinkbranntwein auf Fuselöl.

Die Geruchsproben von Otto (Jahresb. 1866 S. 469) und Hager (Jahresb. 1881 S. 822) erwiesen sich als unbrauchbar, ebenso die Schwefelsäureprobe nach Savalle (Jahresb. 1887 S. 1063) und das Verfahren von Uffelmann (Jahresb. 1886 S. 839). Das Verfahren von Jorissen (Jahresb. 1881 S. 822), welcher 10 cc Spiritus mit 10 Tropfen Anilin und 2 bis 3 Tropfen Salzsäure versetzt, zeigt nur Furfurol an. Besser ist das Verfahren von Röse (Jahresb. 1884 S. 1033), welcher den Branntwein mit Chloroform ausschüttelt. Die von ihm verwendete Röhre (Fig. 236) hat bei einer Gesamtlänge von 45 bis 60 cm einen Rauminhalt von 175 bis 180 cc. Die Theilung in $1\frac{1}{2}$ cc erstreckt sich von 20 bis 45 cc. Herzfeld verbesserte den Apparat dahin, dass, wie Fig. 237 zeigt, von 20 bis 26 cc in 0,05 cc getheilt ist, so dass man bis auf 0,01 cc genau ablesen kann. Der Versuch mit letzterem Apparate wurde in folgender Weise ausgeführt:

Nachdem mehrere Bestimmungen das sp. G. 0,96564, welches nach den Hehner'schen Alkoholtafeln 30 Volumprozenten Alkohol entspricht, ergeben hatten, wurde der Schüttelapparat Fig. 237 in einen Glascylinder gesenkt, welcher Wasser von 15° enthielt, und bis zum ersten Theilstrich 20 der getheilten Röhre mit entwässertem und destilliertem Chloroform, das vorher in einem Kühlgefäß auf 15° abgekühlt und in einem Maassstandfläschchen mit Glasstöpsel ungefähr abgemessen war, gefüllt. Um die Wände des Apparates nicht mit Chloroform zu benetzen, wurde letzteres mittels eines Glockentrichters mit langem Rohr, welches fast bis zum Boden des Apparates reichte,

¹⁾ Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte (Berlin, Julius Springer, 4. Bd.).