

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 -naphtholmonosulfosäures 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 Geruchsprüfung 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.).

eingegossen; ein etwaiger Überschuss an Chloroform wurde mit einem langen Glasrohr herausgeholt. Als der untere Rand des Chloroform-Meniskus genau auf den Theilstrich 20 einstand, wurden 100 cc des vorher bereiteten 30 volumprozentigen Alkohols, welche in einem Maasskolben bei 15° abgemessen und auf dieser Temperatur erhalten worden waren, in den Schüttelapparat eingefüllt. Hierbei wölbt sich der Meniskus



Fig. 236.

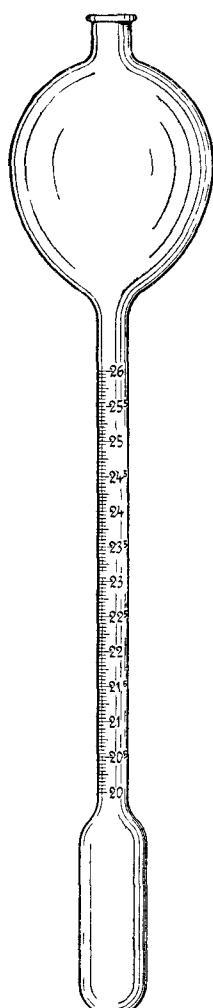


Fig. 237

des Chloroforms nach oben. Die beiden Flüssigkeiten, Chloroform und Alkohol, bilden zwei scharf getrennte Schichten. Darauf wurde 1 cc Schwefelsäure von 1,2857 sp. G. zugegeben und der Apparat mit einem Korkstopfen geschlossen. Derselbe wurde aus dem Kühlzylinder herausgenommen, umgekehrt, so dass die gesammte Flüssigkeitsmenge in die Birne floss und 150 mal kräftig geschüttelt, wieder in die ursprüngliche Lage gebracht und in den Kühlzylinder eingeseukt. Aus der milchigen Emulsion, welche beim Schütteln entsteht, sondert sich schon

nach einigen Secunden das Chloroform ab und sinkt in grossen Tropfen auf den Boden des Gefässes. Unterlässt man den Zusatz der Schwefelsäure, so dauert es längere Zeit, bis sich die Flüssigkeiten getrennt haben. Einzelne Tropfen des Chloroforms bleiben häufig an den Wänden hängen und schwimmen auf der Oberfläche des Alkohols; dreht man indess den Apparat, während er in dem Kühlzylinder schwimmt, häufig um seine Verticalaxe, so sinken die Tröpfchen Chloroform innerhalb höchstens 5 Minuten zu Boden und vereinigen sich mit dem übrigen Chloroform. Das Wasser des Kühlgefäßes wurde während des ganzen Versuches auf 15° gehalten. Bei der innigen Berührung während des Schüttelns hat das Chloroform so viel Alkohol gelöst, als es bei der Temperatur von 15° vermag; sein Volum ist daher grösser geworden und der Meniskus in der getheilten Röhre gestiegen. Nach etwa 10 Minuten wurde der jetzige Stand des Chloroform-Meniskus abgelesen. Da der letztere stets sehr flach, beinahe eben erscheint, ist ein sehr genaues Ablesen möglich. In dem bestimmten Beispiel hatte sich das Chloroform bei sechs verschiedenen, nach einander ausgeführten Ausschüttelungen von dem Theilstrich 20 bis zu 21,64 ausgedehnt. Für reinen 30 volumprozentigen Alkohol ist also die relative Steighöhe 21,64, die absolute = $21,64 - 20 = 1,64$. Bezeichnen wir die Steighöhe des reinen 30 volumprozentigen Alkohols als die Basis der Steighöhen, so ist die Basis = 21,64.

Bezügliche Versuche ergaben dann, dass eine absolute Steighöhe von 0,01 cc einen Amylalkoholgehalt von 0,006631 Volumprozenten anzeigt. Darnach wurde folgende Tabelle berechnet:

Tabelle zur Ermittlung des Fuselol-gehaltes.

Abgelesen cc	Vol. Proc. Fuselol	Abgelesen cc	Vol. Proc. Fuselol
21,64	0,	21,96	0,2122
21,66	0,0133	21,98	0,2255
21,68	0,0265	22,00	0,2387
21,70	0,0398	22,02	0,2520
21,72	0,05305	22,04	0,26521
21,74	0,0663	22,06	0,2785
21,76	0,0796	22,08	0,2918
21,78	0,0928	22,10	0,3050
21,80	0,1061	22,12	0,3183
21,82	0,1194	22,14	0,3316
21,84	0,1326	22,16	0,3448
21,86	0,1459	22,18	0,3581
21,88	0,15914	22,20	0,37134
21,90	0,1724	22,22	0,3846
21,92	0,1857	22,24	0,3979
21,94	0,1989	22,26	0,4111
		22,28	0,4244

Die Untersuchung von Branntwein wird nun in folgender Weise ausgeführt:

Man misst in einem Messkolben bei 15° genau 200 cc des zu untersuchenden Branntweins ab und giesst diese in einen geräumigen Destillationskolben, der mit einem Liebig'schen Kühler verbunden ist. Es empfiehlt sich, auf den Destillationskolben ein Kühlrohr aufzusetzen, um ein Überkochen zu vermeiden, und ferner das Kühlrohr in eine nicht zu enge Capillare enden zu lassen. Darauf wird dem Branntweine eine geringe Menge Kalilauge zugesetzt und etwa $\frac{4}{5}$ der Flüssigkeit überdestillirt.

Bei der Destillation bleiben etwaige zugesetzte Farbstoffe, wie Zuckercouleur, und andere nicht flüchtige Stoffe des Branntweins zurück. Durch den Zusatz von Kalilauge werden nach Stutzer und Reitmair (Jahresb. 1886 S. 837) die sauerstoffhaltigen ätherischen Öle in der Weise verändert, dass sie in Chloroform weniger löslich sind und die spätere Ausschüttelung demgemäß weniger beeinflussen; außerdem werden durch das Alkali etwa vorhandene freie Säuren gebunden und Säureester verseift. Versuche mit einem künstlich hergestellten fuseligen Alkohol mit bestimmtem Gehalt an Amylalkohol ergaben, dass in die ersten $\frac{4}{5}$ des Destillats aller Alkohol und alles Fuselöl übergehen. Auf den Zusatz von Kalilauge wird die Farbe der Branntweine stets dunkler; häufig werden sogar vollständig farblose Branntweine gelb gefärbt. Fast stets fällt dabei auch ein gallertartiger, flockiger Niederschlag aus; ist der Branntwein farblos, so gleicht derselbe dem Thonerdehydratniederschlag, den Kalilauge in Aluminiumsalzen hervorruft; ist der Branntwein gelb oder braun gefärbt, so gleicht der Niederschlag eher dem Eisenoxyhydratniederschlag. Die alkalisch-alkoholische Flüssigkeit pflegt mitunter stark zu schäumen und überzukochen; in einzelnen Fällen machte sich auch ein unliebsames Stossen bemerkbar. Um dies zu vermeiden, empfiehlt es sich, in den Destillationskolben einige Stücke Bimstein zu geben, welche eine ruhige und gleichmässige Dampfentwicklung bewirken. Als Vorlage dient der 200 cc-Kolben, in welchem der Branntwein abgemessen worden war. Ist die genügende Menge des Destillats übergegangen, so füllt man den als Vorlage dienenden 200 cc-Kolben bis zur Marke mit Wasser auf und kühlst nach tüchtigem Durchschütteln in einer Kühlwanne auf 15° ab. Hierauf wird bei 15° genau auf die Marke eingestellt und mittels eines Reischauer'schen Pyknometers das specifische Gewicht bestimmt; aus den Hehner'schen Alkohol-

tafeln entnimmt man die dem specifischen Gewicht entsprechenden Alkoholprocente.

Hat der vorliegende Branntwein mehr als 30 Volumprocente Alkohol, so ergibt sich die Wassermenge, welche man zu 100 cc zuzusetzen hat, um den Branntwein 30 volumprocentig zu machen, direct aus der Brix'schen Verdünnungstabelle. Ist der Branntwein dagegen alkoholärmer als 30 Proc., so muss man den Zusatz von absolutem Alkohol, der nöthig ist, um den Branntwein 30 procentig zu machen, erst berechnen. Bezeichnen wir die Cubikcentimeter des zuzusetzenden absoluten Alkohols mit x, die gefundenen Volumprocente des Branntweins mit v, so gestaltet sich die Berechnung folgendermassen:

100 cc des Branntweins enthalten v cc Alkohol; setzen wir nun zu diesen 100 cc noch x cc absoluten Alkohol, so enthalten die jetzt vorliegenden $(100 + x)$ cc Flüssigkeit $(v + x)$ cc Alkohol, denn v cc waren im Branntwein vorhanden und x cc sind zugesetzt worden. Da aber der Branntwein jetzt 30 procentig sein soll, so muss sich die Flüssigkeitsmenge zum Alkoholgehalt verhalten wie 100 : 30. Es ist also:

$$(100 + x) : (v + x) = 100 : 30; x = \frac{300 - 10v}{7}$$

Zu 100 cc eines Branntweins von v Volumprocenten Alkohol sind demnach $\frac{300 - 10v}{7}$ cc absoluten Alkohols zu setzen, um ihn auf 30 Volumprocente zu bringen.

Auch den Zusatz von Wasser zur Verdünnung eines stärkeren Branntweins auf 30 Volumprocente kann man, wenn eine Verdünnungstabelle nicht vorhanden ist, leicht berechnen:

Ist v der Volumprozentgehalt des Branntweins und hat man x cc Wasser zuzusetzen, um den Branntwein 30 procentig zu machen, so enthalten nach dem Zusatz die $(100 + x)$ cc verdünnten Branntweins die ursprünglichen v cc Alkohol; da der Branntwein durch den Wasserzusatz 30 procentig werden soll, so muss sich verhalten:

$$(100 + x) : v = 100 : 30.$$

$$x = \frac{10v - 300}{3}.$$

Um einen Alkohol von v Volumprocenten ($v > 30$) durch Wasserzusatz 30 procentig zu machen, hat man auf 100 cc desselben $\frac{10v - 300}{3}$ cc Wasser zu setzen. Die Contraction, die in beiden Fällen eintritt, ist hierbei nicht berücksichtigt.

Man lässt nun aus einer Bürette die berechnete Menge Wasser bez. absoluten Alkohol zufliessen, schüttelt tüchtig um und kühlst auf 15° ab. Da man gewöhnlich nicht unerhebliche Mengen Wasser zufügen muss, ist vorher das Destillat aus dem 200 cc-Kolben in einen anderen geräumigeren Kolben übergeführt worden. Stutzer und

Reitmair begnügen sich mit einer Bestimmung des specifischen Gewichts; nachdem dieselbe vorgenommen und das Wasser zugesetzt ist, beginnen sie alsbald mit der Ausschüttelung, im Vertrauen darauf, dass das bestimmte specifische Gewicht beim ersten Zusatz erreicht wird. Die im Gesundheitsamt gemachten Erfahrungen zeigten indess, dass eine zweite Bestimmung des specifischen Gewichts unerlässlich ist, da man nur in verhältnissmässig seltenen Fällen sofort das specifische Gewicht 0,96564 erzielt. Dies ist auch bei dem sorgfältigsten Arbeiten leicht verständlich, denn alle Branntweine enthalten neben Alkohol und Wasser noch andere Bestandtheile, die bei der Destillation mit dem Alkohol übergehen und das specifische Gewicht beeinflussen. Dasselbe gibt uns deshalb nicht genau den Alkoholgehalt des Branntweins an, da die Hehner'schen Tafeln nur für reinen verdünnten Alkohol berechnet sind. Daher ist auch der Wasserzusatz, den man der Brix'schen Verdünnungstafel entnimmt, nicht genau richtig und es ist geradezu Zufall, wenn man beim ersten Wasserzusatz das gewünschte specifische Gewicht erreicht. Andererseits ergaben aber in dieser Richtung angestellte Versuche, dass das specifische Gewicht bez. der Alkoholgehalt von grossem Einfluss auf das Resultat der Ausschüttelung ist. Ein Alkohol von 30,1 Proc. ergab eine um 0,03 cc höhere Steighöhe als 30-prozentiger, ein 29,9 prozentiger Alkohol eine um 0,03 cc niedrigere Steighöhe als 30-prozentiger; eine Differenz von \pm 0,1 Proc. im Alkoholgehalt erzeugt daher eine Differenz der Steighöhe von \pm 0,03 cc.

Nach dem Umschütteln und Abkühlen bestimmt man somit zum zweiten Male das specifische Gewicht; der sich aus letzterem ergebende Alkoholgehalt weicht selten mehr als \pm 0,05 Proc. von 30 Proc. ab. Man gibt jetzt die noch nöthige Wasser- bez. Alkoholmenge zu, um das specifische Gewicht 0,96564 zu erreichen und kann nun, da der Zusatz äusserst gering ist, von einer Controlbestimmung des specifischen Gewichts absehen. Mit dem jetzt vorliegenden Branntwein vom specifischen Gewicht 0,96564 (welcher also streng genommen nicht genau 30 Vol.-Proc. Alkohol hat) macht man in der S. 584 beschriebenen Weise zwei Ausschüttelungen.

Nach der Ausschüttelung bildet sich manchmal an der Berührungszone des Alkohols und des Chloroforms ein Häutchen, welches beim Ablesen der Steighöhe störend wirkt. Dieser Übelstand lässt sich vermindern, wenn man den Apparat, während er

im Kühlyylinder schwimmt, wiederholt um seine senkrechte Achse dreht und umherwirbelt; das Häutchen und einzelne Luftblasen steigen dann an die Oberfläche des Alkohols. Da bei dem Schütteln der Apparat mit Dämpfen des leicht flüchtigen Chloroforms gefüllt wird, lüftet man zweckmässig nach dem Schütteln auf einen Augenblick den Korkpropfen des Apparates, um den inneren Druck zu beseitigen. Bei dem Umherwirbeln des Apparates im Kühlyylinder wird der erstere, besonders der birnförmige Ausatz, leicht durch Anstossen an die Wände des Cylinders zertrümmert; es empfiehlt sich daher, den oberen Theil der Innenwände des Cylinders mit Filz zu bekleiden.

Hat man die Steighöhe des Chloroforms abgelesen, so entnimmt man aus der für das Chloroform aufgestellten Tabelle den entsprechenden Fuselgehalt. Ist der Ausschüttelung, wie das immer der Fall ist, wenn das Brauntweindestillat nicht zufällig das specifische Gewicht 0,96564 hat, eine Verdünnung mit Wasser bez. ein Alkoholzusatz voraufgegangen, so bedarf der Fuselgehalt noch einer Umrechnung.

Es sei: f = dem aus der Tabelle genommenen Fuselgehalt, a = der Anzahl der Cubikecentimeter Wasser bez. Alkohol, die zu 100 cc des Destillats zugesetzt werden mussten, um das specifische Gewicht 0,96564 zu erzielen. Die f cc Fuselöl sind in 100 cc der $(100 + a)$ cc Flüssigkeit enthalten; bezeichnen wir daher die Anzahl der Cubikecentimeter Fuselöl in den $(100 + a)$ cc mit x , so muss sich verhalten:

$$100 : f = (100 + a) : x$$

$$x = \frac{f(100 + a)}{100}.$$

Die $(100 + a)$ cc verdünnten Branntweins entsprechen aber 100 cc des ursprünglichen Destillats; die x cc Fuselöl in den $(100 + a)$ cc des verdünnten Destillats entstammen demnach aus 100 cc des Branntweins, d. h. x ist der Volumprocentsgehalt des Branntweins an Fuselöl.

Es wurde nun festgestellt, welche Wirkung die sonstigen, im Trinkbranntwein vorkommenden Stoffe auf die Steighöhe haben. Nachfolgende Tabelle zeigt diese Volumvermehrung vor (I) und nach der Destillation (II) mit Kalilauge, Amylalkohol = 100 genommen:

	I	II
Anisöl	-20	-10
Kümmelöl	-27	-13
Pfefferminzöl	-33	-23
Kassiaöl	40	-13
Wachholderbeeröl	-13	-13
Citronenöl	0	0
Pomeranzenschalenöl	0	0
Fenchelöl	0	0
Acetaldehyd	27	0
Paraldehyd	60	60
Furfurol	87	13
Äthylacetat	33	0

	I	II
Amylacetat	47	73
Nitrobenzol	40	13
Acetal	63	33
Cognacöl	60	-40
Amylalkohol	100	100
Normalbutylalkohol	57	57
Isobutylalkohol	50	50
Secundärbutylalkohol	32	32
Tertiärbutylalkohol	13	13
Normalpropylalkohol	33	33
Isopropylalkohol	13	13
Rohes Fuselöl	90	90

In den Mengen, wie sie die gewöhnlichen Branntweine enthalten, beeinflussen somit die ätherischen Öle die Steighöhe des Chloroforms entweder gar nicht, wie Pomeranzenöl, oder nur in geringer Weise, indem z. B. 0,05 Volumproc. Pfefferminzöl nur 0,017 Volumproc. Fuselöl verdecken. Da ferner Amylalkohol am schädlichsten ist, so empfiehlt es sich, den Fuselölgehalt auf Amylalkohol zu berechnen, so dass z. B. 2 Th. Isobutylalkohol für 1 Th. Amylalkohol in Rechnung gestellt werden.

Bei den Versuchen ist streng auf Innenhalten der Temperatur von 15° zu halten, da sonst ganz falsche Zahlen erhalten würden. Ebenso ist das spec. Gew. von 0,96564 genau zu halten.

Das Capillarimeter von Traube, wie es von Marquart in Bonn geliefert wird, besteht aus einem engen Glasrohr auf Milchglasscala (Fig. 238). Der Fuselgehalt des 20 procent. Branntweins wird durch die Steighöhe desselben bestimmt. Die Handhabung ist zwar bequem, die sonstigen Bestandtheile des Branntweins haben aber, wie nachfolgende Tabelle zeigt, einen viel grösseren Einfluss auf die Steighöhe — sowohl vor (I) als nach der Destillation mit Kali (II) — wie bei dem Chloroformverfahren (S. 585):

	I	II
Anisöl	120	120
Kümmelöl	170	170
Pfefferminzöl	620	540
Kassiaöl	100	50
Wachholderbeeröl	260	260
Citronenöl	120	120
Pomeranzenschalenöl	120	120
Fenchelöl	160	160
Acetaldehyd	30	45
Paraldehyd	30	30
Furfurol	55	35
Äthylacetat	30	0
Amylacetat	305	72,5
Nitrobenzol	60	60
Acetal	50	50
Cognacöl	900	100
Amylalkohol	100	100
Normalbutylalkohol	62,5	62,5
Isobutylalkohol	50	50
Secundärbutylalkohol	37,5	37,5
Tertiärbutylalkohol	22,5	22,5
Normalpropylalkohol	15	15
Isopropylalkohol	10	10
Rohes Fuselöl	90	90

Das sog. Stalagmometer von Traube (Jahresb. 1887 S. 1064) hatte die Form Fig. 239. Das Glasrohr ist 5 mm weit, die

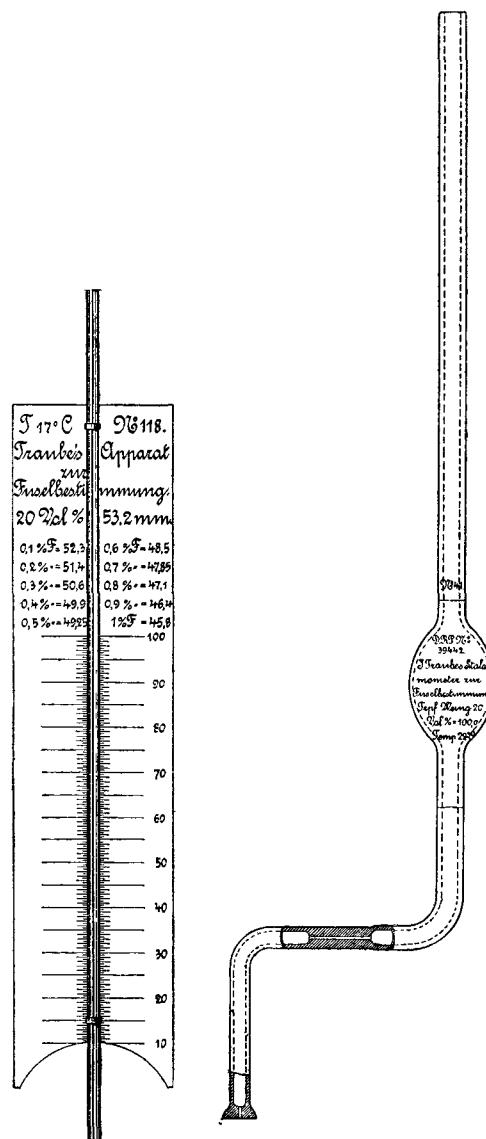


Fig. 238.

Fig. 239.

Capillare 16 mm lang. Der Fuselölgehalt wird aus der Tropfenzahl abgeleitet. Ätherische Öle u. dgl. haben fast denselben Einfluss, wie beim Capillarimeter.

Die eingehende Vergleichung dieser Verfahren, bez. welcher auf die Quelle verwiesen werden muss, ergab, dass das Chloroformverfahren, in der S. 585 beschriebenen Weise ausgeführt, unzweifelhaft den Traube'schen Vorschlägen vorzuziehen ist.