

vor. Er destilliert 75 ccm Bier, fängt 50 ccm Alkoholdestillat auf und verdünnt den Rückstand ebenfalls auf 50 ccm. Die erhaltenen spezifischen Gewichte werden mit Hilfe von Tabellen in Extrakt- und Alkoholgehalt in 100 ccm Bier umgewertet, mit Hilfe des spezifischen Gewichtes des Bieres lassen sich weiter die Gewichtsprozent berechnen. Worin die Vorteile dieser Methode gegenüber der bisher üblichen bestehen sollen, ist nicht recht klar. P. M u m m e <sup>91)</sup> teilt die Analyse von Danziger Jopen Bier mit, dasselbe enthält 3,52% Alkohol und 45,4% wirklichen Extrakt. Der wirkliche Vergärungsgrad beträgt nur 9,81%. Bei der Kohlensäurebestimmung im Bier wollen O. R e i n k e und A. W i e b o l d <sup>92)</sup> die ausgetriebene Kohlensäure volumetrisch bestimmen.

Bei einer Trennung der Stickstoffsubstanzen im Bier hat O. M i s k o v s k y <sup>93)</sup> in einem Pilsener Bier mit 39,96 g Trockensubstanz in 1 l folgende Ergebnisse erhalten: 1,175 g Eiweiß nach R ü m p l e r, 0,700 g nach S t u t z e r, 0,078 g Cholin, 0,033 g Betain, ca. 0,005 g Arginin, 0,002 g Histidin.

Ein neues Verfahren, Alkohol ohne Gärung zu gewinnen, wird von D o n a s, D e s m o n t s und D e g l a t i g n y <sup>94)</sup> in Vorschlag gebracht. Acetylen soll von Quecksilbersalzlösungen absorbiert werden, das entstehende Acetylenquecksilber zersetzt sich beim Kochen unter Entwicklung von Acetaldehyd, welcher letzterer mittels Alkali amalgam zu Äthylalkohol reduziert werden soll. Es muß zugegeben werden, daß sich vielleicht noch umständlichere Verfahren zur Alkoholgewinnung werden ausfindig machen lassen, über den Preis des synthetischen Alkohols verraten die Erfinder nichts.

Die unangenehm empyreumatisch riechenden Verunreinigungen in Rohspiritus aus Lüftungswürzen lassen sich nach Ch. A. P e t e r s e n - S c h e p e l e r n und C. W. S c h w a n e n f l ü g e l <sup>95)</sup> durch gleichzeitige Behandlung dieses Spiritus mit Holzkohle und Wasserstoffsperoxyd entfernen.

Ein Verfahren nach A. K o c h <sup>96)</sup> bezweckt die Gewinnung fuselölarmer oder fuselfreier vergorener Flüssigkeiten. Es besteht darin, daß die gärende Flüssigkeit unter Einleiten von elementarem Sauerstoff mit Influenzelektrizität behandelt wird. Die dabei sich geltend machende Ozonbildung soll die Gärstätigkeit nicht schädigen, ferner sollen auch unter ihrem Einfluß Stoffe entstehen, die sich sonst nur bei langem Lagern der Flüssigkeiten bilden.

Zur Herstellung vollkommen wasserfreien Alkohols <sup>97)</sup> behandelt man hochkonzentrierten Alkohol mit Calciumspänen. Die aus verunreinigendem Calciumnitrid stammenden Spuren Ammoniak werden dem Alkohol durch Behandeln mit Säure oder sauer wirkenden Salzen

entzogen, z. B. indem man die Alkoholdämpfe bei der Destillation über gebrannten Alaun leitet.

Nach F. K a r a s e f f <sup>98)</sup> erhält man ein zur Denaturierung von Spiritus geeignetes Ketonöl, wenn man Brenneremaischen bei Gegenwart von Calciumcarbonat einer sauren Gärung überläßt und die erhaltenen Kalksalze der trockenen Destillation unterwirft. Selbst wenn sich das erhaltene Mittel nach jeder Richtung hin als Denaturierungsmittel eignen sollte, dürfte die Herstellung des Ketonöls viel zu teuer sein, um mit den üblichen Denaturierungsmitteln konkurrieren zu können.

E. S c h m i d t <sup>99)</sup> will Gärungssessig von Essigessenzessig dadurch unterscheiden, daß er den betreffenden Essig mit Natronlauge alkalisch macht, mit Amylalkohol ausschüttelt und nach dem Verdampfen des letzteren den Rückstand mit Wasser aufnimmt, mit Schwefelsäure ansäuert und Jodjodkalium zugeibt. Trübung oder Niederschlag zeigt Gärungssessig an, die Reaktion scheint von Bakterienstoffwechselprodukten verursacht zu werden. Im übrigen hat die Methode verzweifelt viel Ähnlichkeit mit einer von P a r o w <sup>100)</sup> angegebenen.

Chemische Daten lassen nur eine unsichere Beurteilung von Weinessig zu, wie A. J o n s c h e r <sup>101)</sup> ausführt, speziell ist es nach F. R o t h e n b a c h <sup>102)</sup> verfehlt, den Glyceringehalt der Weinessige zur Grundlage der Beurteilung zu machen; die Versuche zeigten, daß ein Teil des Glycerins bei der Gärung verschwindet.

## Über die quantitative Bestimmung von Amido- und Hydroxylverbindungen der Benzol- und Naphthalinreihe.

Von HANS TH. BUCHERER.

(Eingeg. d. 2./3. 1907.)

Unter den Zwischenprodukten für die Darstellung organischer Farbstoffe nehmen die Abkömmlinge der Benzol- und Naphthalinreihe eine sehr wichtige Stellung ein. Dies gilt insbesondere auch von solchen Verbindungen der aromatischen Reihe, die infolge des Vorhandenseins auxochromer Gruppen durch besondere Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet sind (R.OH, R.NH<sub>2</sub>, R.NH Alkyl, R.NH Aryl usw.). Die Darstellungsweise einerseits und die Eigenschaften dieser Körper andererseits bringen es mit sich, daß die Technik in sehr vielen Fällen darauf verzichten muß und auch darauf verzichten kann, sie im Zustand absoluter Reinheit, d. h. in Form eines etwa 100%igen Produktes weiter zu verarbeiten. In manchen Fällen sieht sie sich genötigt, mit Lösungen zu operieren, wie sie sich bei der Darstellung unmittelbar ergeben; in anderen Fällen mit wasserhaltigen Pasten oder Preßkuchen, und wiederum in anderen Fällen erweist

<sup>91)</sup> Wochenschr. f. Brauerei **23**, 13 (1906).

<sup>92)</sup> Chem. Zeitung **30**, 1261 (1906).

<sup>93)</sup> Z. ges. Brauwesen **29**, 309 (1906).

<sup>94)</sup> Z. f. Spiritusind. **29**, 303 (1906).

<sup>95)</sup> D. R. P. 170 121.

<sup>96)</sup> D. R. P. 170 167.

<sup>97)</sup> D. R. P. 175 780; siehe auch diese Z. **19**, 623 (1906).

<sup>98)</sup> D. R. P. 175 078.

<sup>99)</sup> Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **11**, 386 (1906).

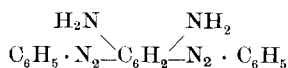
<sup>100)</sup> Essig-Ind. **6**, 49 (1902).

<sup>101)</sup> Z. öff. Chem. **11**, 467 (1906).

<sup>102)</sup> Essig-Ind. **11**, 54 (1907).

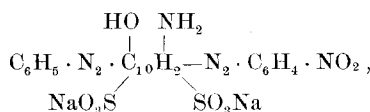
es sich als zweckmäßig, mit Produkten sich zu begnügen, deren Gehalt an anorganischen Salzen, NaCl oder Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, nach dem Trocknen sehr beträchtlich sein, ja bis zu 30% und mehr ansteigen kann. Nur eine beschränkte Anzahl von Substanzen werden in nahezu 100%igem Zustande weiter verarbeitet, wie z. B. Anilin, Toluidin, m-Toluyldiamin, Benzidin, Tolidin, die beiden Naphthylamine und Naphthole usw. Von diesen eben genannten Zwischenkörpern stellt die Technik einzelne bekanntlich in einem Reinheitsgrade dar, der geradezu als Dokument ihrer Leistungsfähigkeit gelten kann, und der Zeugnis ablegt für den wissenschaftlichen Geist, mit dem ihre Vertreter an die Lösung schwieriger Probleme der Praxis herantreten. Sobald aber eine bestimmte Gruppe von Zwischenprodukten in Betracht kommt, nämlich die Sulfonsäuren, die gerade bei der Farbstoffherzeugung eine wichtige Rolle spielen, würde die Reindarstellung, d. h. die Beseitigung des Wassers und der anorganischen Salze, vielfach nur mit großen Verlusten verknüpft sein, ohne daß dadurch ein wesentlicher Vorteil erreicht würde. Die anorganischen Salze z. B., die der Farbenchemiker kaum noch als „Verunreinigungen“ seiner Zwischenprodukte empfindet, die schließlich aber allein in Betracht kommen, nachdem die organischen Nebenprodukte entfernt sind, üben in der Regel keinerlei nachteiligen Einfluß auf die Farbstoffdarstellung aus. Übrigens gelangen auch von den Sulfonsäuren einzelne und zwar solche, die entweder als freie Säuren oder als (ev. krystallwasserhaltige) Salze in Wasser nicht gar zu leicht löslich (bzw. aus Wasser leicht aussalzbare) sind, in einem Zustande hoher Reinheit zur Verwendung, wie z. B. sulfanilsaures Na, Naphthionat, Schäffersalz, allenfalls auch die Amidonaphtholsulfonsäuren γ, M, J und S, während z. B. R-Salz, die Amidonaphtholdisulfonsäure H, ferner G-Salz und die Chromotropsäure als etwa 70–80%ige Produkte sich gewinnen lassen. Schließlich bringt es bei der 1,4-Naphtholsulfonsäure z. B. die Art der Darstellung aus der 1,4-Naphthylaminsulfonsäure mit sich, daß man sie in Form einer etwa 10%igen Lösung unmittelbar, d. h. ohne vorherige Abscheidung (die bei reiner Säure zwar sehr wohl möglich, aber ohne Nutzen wäre), auf Farbstoff verarbeitet.

Die angeführten Tatsachen lassen die große Bedeutung erkennen, die allen Methoden der quantitativen Bestimmung jener eben erwähnten Zwischenprodukte zukommt, nicht nur mit Rücksicht auf die zutreffende Bewertung oder behufs Vermeidung eines unnötigen Überschusses an der einen oder anderen Farbstoffkomponente, sondern in vielen Fällen handelt es sich außerdem auch um die Vermeidung direkter Fehler, wie z. B. bei der Darstellung solcher Monoazofarbstoffe, bei denen die Azokomponente insofern ist, mit 2 Molekülen einer Diazoverbindung sich zu einem Diazofarbstoff zu vereinigen, wie bei der Synthese des Chrysoidins das m-Phenylendiamin, das bei einem Überschuß von Diazobenzol den Disazofarbstoff



bildet. Auch bei der Darstellung von primären Dis-

azofarbstoffen aus 2 verschiedenen Diazokomponenten, wie z. B. bei Naphtholblauschwarz,



kommt es ganz besonders genau auf die Einhaltung des molekularen Verhältnisses der Komponenten an.

In dem bekannten ausgezeichneten Lungeschen Werke: „Chemisch-technische Untersuchungsmethoden“, Band III, S. 778, ist nun bei der Besprechung der Methoden, die für die quantitative Bestimmung von Zwischenprodukten der Benzol- und Naphthalinreihe in Betracht kommen, folgendes gesagt bezüglich derjenigen Methode, die auf der Bildung von Azofarbstoffen aus Diazokomponenten und kuppelungsfähigen Zwischenprodukten beruht:

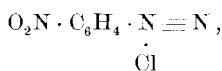
„Die Methode liefert keine genauen Resultate, da durch das Ausfällen des Farbstoffs mit Kochsalz auch häufig noch kleinere oder größere Mengen der Naphtholsulfonsäure ausgefällt werden. Außerdem läßt sich der Gehalt von schwer kombinierbaren Säuren schlecht bestimmen, da hierbei meist sehr konzentrierte Lösungen angewendet werden müssen und trotzdem die Analyse längere Zeit in Anspruch nimmt.“

Obwohl diese Mängel schwerwiegend genug sind, um bei der Anwendung jener Methode die größte Vorsicht geboten erscheinen zu lassen, so ist doch auf der anderen Seite das Titrationsverfahren mit so weitgehenden Vorteilen verknüpft, daß es wohl von Interesse sein dürfte, der Frage näher zu treten, ob nicht durch geeignete Abänderungen sich diese Methode so weit vervollkommen läßt, daß ihrer allgemeineren Anwendung keinerlei Bedenken mehr entgegenstehen. Ich glaube, daß die nachstehend von mir beschriebene Ausführungsform der Titrationsmethode die im Lungeschen Werke erwähnten Fehler mit ausreichender Sicherheit zu vermeiden gestattet, und daß ich sie daher den Fachgenossen unbedenklich zur Benutzung empfehlen darf. Bei einiger Übung, besonders nachdem das Auge ein wenig für die Erkennung auch schwacher Farbentöne geschärft ist, dürfte sie in vielen Fällen bessere Dienste leisten als die Bromierungsmethode, bei der der quantitative Verlauf der Reaktion und die sichere Erkennung des Endpunktes manches zu wünschen übrig läßt.

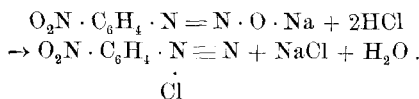
Zunächst seien einige allgemeinere Bemerkungen über die hier in Betracht kommenden Verhältnisse vorausgeschickt, wobei ich die grundlegenden Reaktionen bei der Azofarbstoffdarstellung als bekannt voraussetze.

Was die eine Klasse der Azofarbstoffkomponenten, die Diazoverbindungen, anlangt, so weiß man, daß viele derselben außerordentlich unbeständig sind. Es sind daher für den vorliegenden Zweck der quantitativen Bestimmung naturgemäß nur solche Diazoverbindungen brauchbar, die auch bei Zimmertemperatur genügende Beständigkeit besitzen, so daß sie während der Analyse ihren Titer nicht verändern. Man hat in früheren Jahren zu Gehaltsbestimmungen vielfach nicht die geeigneten Diazoverbindungen angewandt, wie z. B.

die im L u n g e schen Werke erwähnten ziemlich unbeständigen Diazoverbindungen aus Toluidin oder Xylidin. Wesentlich brauchbarer ist schon die Diazoverbindung aus Amidoacetanilid ( $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$ ). Doch verdient ihr gegenüber die Diazoverbindung aus p-Nitranilin,  $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$ , den Vorzug, nicht nur wegen ihrer noch größeren Haltbarkeit, sondern auch wegen der durch die p-ständige Nitrogruppe ganz erheblich gesteigerten Reaktionsfähigkeit gegenüber Azokomponenten. Man stellt sich das Diazoniumchlorid:



entweder aus dem p-Nitranilin selbst oder noch zweckmäßiger aus der in der Technik mit dem wohl nicht ganz zutreffenden Namen „Nitrosaminrot“<sup>1)</sup> belegten Paste des Isodiazotats,  $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{Na} + \text{H}_2\text{O}$ , dar. Dieses Na-Salz ist in gesättigter Kochsalzlösung fast unlöslich und läßt sich daher durch Auswaschen mit einer solchen völlig von dem in der Regel in ihm noch vorhandenen Nitrit befreien. Dieses würde nämlich in solchen Fällen störend wirken, in denen die Kombination zum Farbstoff in (mineral- oder essig-)saurer Lösung erfolgt. Unter solchen Bedingungen würde salpetrige Säure frei werden, die auf Amine unter Bildung von Diazoverbindungen und auf Phenole, Naphthole usw. unter Bildung von Nitrosoverbindungen einwirkt. Der Fehler, der sich notwendigerweise aus solchen Nebenreaktionen ergibt, liegt auf der Hand. Die Umwandlung des Isodiazotats in das Diazoniumchlorid erfolgt leicht auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure nach der Gleichung:



Die Nitrosaminpaste ist in der Regel 25%ig, d. h. sie enthält in 100 g etwa 25 g der Verbindung  $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{Na} + \text{H}_2\text{O}$  vom Molekulargewicht 207. Um z. B. 1 l einer  $\frac{1}{10}$ -n. Diazolösung herzustellen, verfährt man folgendermaßen:

$$\frac{4 \times 207}{10} = 82,8 \text{ g}$$

Paste werden mit ca. 200 ccm Wasser zu einem dünnen Brei angerührt, den man mit 30–40 ccm konz. Salzsäure versetzt. Es findet eine geringfügige Erwärmung statt, die aber, solange die Temperatur nicht über 20° steigt, ohne Bedeutung ist. Die Umlagerung des Isodiazotats tritt sofort ein. Die angesäuerte anfangs dickliche Paste wird bald dünner, und nach kurzer Zeit ist vollkommene Lösung der Diazoverbindung eingetreten, während voluminöse bräunliche Zersetzungsprodukte, deren Menge tatsächlich jedoch sehr gering ist, ungelöst bleiben. Nach etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde wird durch ein Falten-

filter in einen Meßkolben von einem Liter filtriert und dieser bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt.

Will man sich die Diazolösung unmittelbar aus dem p-Nitranilin selbst herstellen, so empfiehlt sich mit Rücksicht auf die schwach basischen Eigenschaften des Amins das folgende Verfahren, das von dem in der Technik üblichen ein wenig abweicht, dafür aber, selbst bei mangelnder Übung, eine etwas größere Gewähr guten Gelingens bietet:

13,8 g p-Nitranilin werden mit 16 g konz. Salzsäure und 20 ccm Wasser unter schwachem<sup>2)</sup> Erwärmen gelöst. Gleichzeitig stellt man sich eine Mischung aus 500 g Eis, 8 g konz. Salzsäure und 50 ccm Nitritlösung, enthaltend 6,9 g  $\text{NaNO}_2$  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<sup>3)</sup>. Über die Einstellung s. u.

Die andere Klasse der Azofarbstoffkomponenten, die kuppelungsfähigen Azokomponenten, lassen sich, je nach den vorhandenen auxochromen Gruppen, einteilen in Amidoverbindungen, Oxyverbindungen, Diamidoverbindungen, Dioxyverbindungen, Amidooxyverbindungen usw. Die Reaktionsbedingungen, unter denen sich bei den verschiedenen Gruppen die Farbstoffbildung vollzieht, sind außerordentlich mannigfach. Besonders auffällig ist der bekannte Umstand, daß Mineralsäuren selbst in verhältnismäßig sehr geringen Konzentrationen einen stark hemmenden Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausüben. Sogar bei Essigsäure von mäßigen Konzentrationen (1–2%) vermag man noch sehr deutlich die Säurewirkung zu erkennen, und zwar macht dieselbe sich vor allem bei Hydroxylverbindungen bemerkbar. Zwischenprodukte mit 2 auxochromen Gruppen weisen in der Regel ein erhöhtes Kupplungsvermögen auf, besitzen vielfach aber weiterhin die sehr bemerkenswerte Eigenschaft, mit 2 Molekülen Diazoverbindung Disazofarbstoffe zu bilden, ein Umstand, der zu besonderer Vorsicht bei der Gehaltsbestimmung zwingt. Ähnliches gilt auch von einzelnen Monooxyverbindungen, die Disazofarbstoffe zu bilden vermögen, wie Phenol, *a*-Naphthol usw. Es liegt auf der Hand, welche Schwankungen und Fehler in den Ergebnissen aus der Nichtbeachtung aller dieser Einzelheiten bei der Farbstoffbildung folgen müssen. Da die Disazofarbstoffbildung wohl nur ganz ausnahmsweise bis zu dem Grade quantitativ verläuft, daß sie zu analytischen Zwecken benutzt werden könnte, empfiehlt es sich im allgemeinen, die Reaktionsbedingungen derartig zu gestalten, daß ausschließlich und allein nur der

<sup>1)</sup> Außer dem „Nitrosaminrot“ hat die Farbentechnik noch einige andere haltbare Formen der für die Erzeugung von „Eisfarben“ wichtigen Diazoverbindung des p-Nitranilins ausfindig gemacht, wie z. B. das Azophorrot [M], das Nitrazol [Casella], Azogenrot [Kalle], Benzonitrol [By].

<sup>2)</sup> Erhitzen auf höhere Temperaturen bewirkt eine Zersetzung des Chlorhydrats.

<sup>3)</sup> Die Diazolösung ist vor Licht möglichst zu schützen.

Monoazofarbstoff entstehen kann. Solche Bedingungen, die in allen bisherigen Fällen sich als wirksam erwiesen haben, sind 1. das Arbeiten in möglichst saurer Lösung und 2. das Aussalzen des Monoazofarbstoffs unmittelbar nach seiner Entstehung, um ihn der Einwirkung der Diazoverbindung zu entziehen. Im übrigen lassen sich bei der Azofarbstoffbildung noch folgende Abstufungen der Reaktionsbedingungen unterscheiden: 1. schwach mineralsauer, 2. schwach essigsauer, 3. schwach essigsauer + wenig Na-Acetat (was einer annähernd neutralen Reaktion entspricht, da Na-Acetat für sich allein bekanntlich schwach alkalisch auf Lakmus reagiert), 4. neutrale Reaktion des Na-Bicarbonats, die auch bei Zugabe von Mineralsäuren ihre Konstanz bewahrt — das Vorhandensein genügender Mengen Bicarbonat vorausgesetzt, 5. schwach essigsauer + viel Acetat (= schwach alkalisch), 6. sodaalkalisch und ammoniakalisch, 7. ätzalkalisch.

Mehr oder minder stark (mineral- oder essig-) sauer arbeitet man, wie oben erwähnt, wenn die Gefahr der Disazofarbstoffbildung vorliegt, schwach sauer soll die Reaktion bei den gewöhnlichen Aminen sein. Kuppeln dieselben etwas schwerer, oder handelt es sich um normale Monoxyverbindungen, so fügt man je nach Bedarf Na-Acetat hinzu oder kuppelt in Bicarbonatlösung. Über den absoluten Ausschluss einer Soda- oder ätzalkalischen Reaktion bei Titrationen mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid vgl. die untenstehenden Bemerkungen.

Als Ursubstanz, die zur Einstellung der Diazolösung sehr wohl geeignet ist, benutzt man in der Technik  $\beta$ -Naphthol, das in vollkommen reiner Form leicht zu haben ist. Zur Kontrolle führt man eine Bestimmung des Schmelzpunktes aus, der bei  $112^\circ$  liegen muß. Handelt es sich um weniger genaue Bestimmungen, so kann man auch andere bequemer zu titrierende Zwischenprodukte von bekanntem Gehalt, z. B. 2,6-Naphtholmonosulfonsäure oder R-Salz, der Titration zugrunde legen. Doch ist zu beobachten, daß derartige salzhaltige Substanzen nicht die nämliche Gewähr der gleichmäßigen und (mit Rücksicht auf den veränderlichen Wassergehalt der umgebenden Atmosphäre) konstanten Beschaffenheit bieten wie schmelzpunktreines  $\beta$ -Naphthol, und daß sie außerdem auch im Laufe der Zeit mehr oder minder weitgehenden bleibenden Veränderungen unterliegen können.

Über eine in der Technik übliche Art der Einstellung der Diazolösung auf  $\beta$ -Naphthol, deren Brauchbarkeit auch wir im hiesigen Laboratorium durch mehrjährige Anwendung erprobt haben, hat C. Schwalbe<sup>4)</sup> vor einiger Zeit genauere Angaben gemacht. Auf diese Abhandlung, die auch über die Zersetzungsgeschwindigkeit des p-Nitrobenzoldiazoniumchlorids unter wechselnden Bedingungen sehr bemerkenswerte Mitteilungen enthält, kann hier nur hingewiesen werden.

Da  $\beta$ -Naphthol in Wasser sehr schwer löslich ist, so muß bei der Ausführung dieser Titration ausnahmsweise in starker Verdünnung gearbeitet werden, was im allgemeinen zu vermeiden ist; denn je verdünnter die Lösung ist, um so schwieriger läßt sich ein Überschuß der einen (Diazo-) oder

anderen (Azo-)Komponente erkennen. Man kann sich aber in Anbetracht der Unlöslichkeit des aus p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid und  $\beta$ -Naphthol entstehenden Farbstoffs leicht dadurch helfen, daß man gegen Ende der Titration, wenn die Tüpfelprobe keinen genügend sicheren Aufschluß mehr gibt, einige Kubikzentimeter der Titrationsflüssigkeit abfiltriert, das Filtrat in 2 Teile teilt und den einen Teil mit Diazolösung, den anderen mit R-Salzlösung (1 Tropfen!) versetzt. Die in dem einen oder anderen Fall auftretenden Färbungen geben über den Stand der Titration unzweifelhafte Auskunft. Dieselbe ist beendet, wenn beide Teile des Filtrats farblos bleiben. Der durch die Entnahme von einigen Kubikzentimetern der Titrationsflüssigkeit entstehende Fehler ist so geringfügig — wovon man sich durch eine einfache Rechnung leicht überzeugen kann —, daß er innerhalb der zulässigen Grenzen bleibt. Übrigens kann er durch die Kontrollanalyse auf ein Minimum reduziert werden.

Angenommen es handle sich um die Einstellung einer etwa  $1/10$ -n. Diazolösung aus p-Nitranilin. Man löst genau  $1/100$  Molekül reines  $\beta$ -Naphthol = 1,44 g mittels der erforderlichen Menge Natronlauge und Wasser und füllt auf 100 ccm auf. Man hat dann eine  $1/10$ -n.  $\beta$ -Naphthollösung, von der man für jede Titration 20 oder 25 ccm entnimmt, je nach dem ob die Diazolösung schwächer oder stärker als  $1/10$  n. ist. Es sei an dieser Stelle auf eine Fehlerquelle aufmerksam gemacht, die zu stark abweichenden Resultaten führen kann. Die Diazolösung aus p-Nitranilin ist nämlich außerordentlich reaktionsfähig gegenüber Alkalien und selbst gegenüber den Alkalicarbonaten, durch welche sie eine Umwandlung in das Isodiazotat erfährt. Diese Umwandlung erfolgt auch bei gewöhnlicher Temperatur so außerordentlich rasch, daß selbst die Reaktionsgeschwindigkeit der Azofarbstoffbildung nicht ausreicht, um die Überführung eines großen Teiles der Diazoverbindung in das kuppelungsunfähige Isodiazotat zu verhindern. Man kann diese wohl zu beachtende Tatsache leicht quantitativ in der Weise verfolgen, daß man die gleiche Menge R-Salz das eine Mal in Na-Acetat-, das andere Mal in Sodalösung mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid kuppelt. Man wird finden, daß im letzteren Falle wesentlich größere Mengen der Diazolösung erforderlich sind, und daß in der Titrationsflüssigkeit neben dem roten R-Salz-Farbstoff sich reichliche Mengen des Isodiazotats nachweisen lassen. Aus dem Angeführten ergibt sich die Notwendigkeit, bei allen Titrationen, bei denen p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid benutzt wird, sorgfältig soda- oder ätzalkalische Reaktion zu vermeiden. Ist daher zur Bereitung der zu untersuchenden Lösungen die Anwendung von Alkali erforderlich, so muß vor Beginn der Titration durch Zusatz von Essig- oder Mineralsäure das überschüssige Alkali fortgenommen werden. Das ist besonders auch zu beachten bei solchen Titrationen, die in Gegenwart von Bicarbonat ausgeführt werden sollen. Denn da aus Ätzalkali und Bicarbonat nur Soda erzeugt wird, so kann selbst durch noch so große Mengen Bicarbonat die Gefahr einer Isomerisierung nicht ausgeschlossen werden. Die nicht genügende Berücksichtigung

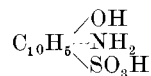
<sup>4)</sup> Berl. Berichte 38, 3072 f. (1905).

sichtigung all der hier angeführten Tatsachen mag auch der Grund gewesen sein, weshalb z. B. C a i n <sup>5)</sup> schreibt: „N i c o l l und ich erproben die Methode, verließen sie aber nach sorgfältigen Vorversuchen als unzuverlässig, obwohl der eine von uns in dieser Methode durch Ausübung in der Technik eine mehrjährige Erfahrung besitzt.“

Die 20 oder 25 cem der alkalischen  $\frac{1}{10}$ -n.  $\beta$ -Naphthollösung werden demgemäß in einem starkwandigen Becherglas mit ca.  $\frac{3}{4}$  l Wasser von etwa 20° verdünnt und alsdann mit Essig- oder Salzsäure ganz s c h w a c h a n g e s ä u e r t. Nun fügt man etwa 10 g Na-Acetat oder Bicarbonat hinzu und läßt von der Diazolösung so lange hinzufließen, bis die Tüpfelprobe undeutlich wird, worauf man die Titration in der bereits angedeuteten Weise mit Hilfe von Filtrationsproben zu Ende führt.

Die quantitative Bestimmung der gewöhnlichen Naphthylaminmono- und -disulfonsäuren, die man, wie bereits erwähnt, unter Zusatz von Acetat ausführt, bietet keine Schwierigkeiten, ebensowenig die Titration der Naphtholmono- und -disulfonsäuren, bei denen entweder Acetat oder Bicarbonat als Neutralisationsmittel Verwendung finden kann. Gewisse Schwierigkeiten verursacht die 2, 6, 8-Naphtholdisulfonsäure (G-Säure), die einerseits einen sehr schwer aussalzbaren Azofarbstoff mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid bildet, andererseits sogar dieser so energischen Diazokomponente gegenüber ziemlich langsam kuppelt. Diese Erscheinung ist bekanntlich auf die in 8-Stellung befindliche Sulfongruppe zurückzuführen, die den Eintritt der Azogruppe in die 1-Stellung erschwert, derart, daß die 2, 8-Naphthylaminmono- und die 2, 6, 8-Naphthylamindisulfonsäure überhaupt keinen normalen Azofarbstoff mehr zu bilden vermögen. Diese Säuren sind daher, ebenso wie die 1, 2, 4-Naphthylamindisulfonsäure oder die 1, 2, 4, 7-Naphthylamintrisulfonsäure, die gleichfalls kupplungsunfähig sind, zweckmäßig mittels N i t r i t s auf ihren Gehalt zu prüfen. Bei den technisch wichtigen Amidonaphtholsulfonsäuren, z. B. 1, 8, 4-, läßt sich die Bildung von Disazofarbstoffen nach dem oben Gesagten zwar dann mit Sicherheit vermeiden, falls man bei mineral-saurer Reaktion titriert. Die 2, 8, 6-Amidonaphtholsulfonsäure ( $\gamma$ ) kuppelt jedoch unter diesen Umständen ziemlich langsam und ist, selbst wenn man die Lösung ein wenig erwärmt, zudem so schwer löslich, daß es sich empfiehlt, sie ebenso wie die 1, 8, 3, 6-Amidonaphtholdisulfonsäure (H) in e s s i g s a u r e r Lösung zu titrieren. Das Verhältnis zwischen Acetat und freier Essigsäure ist derart zu bemessen, daß einerseits eine Ausscheidung der freien Amidonaphtholsulfonsäuren nicht stattfindet, andererseits aber die Kupplung nicht zu sehr erschwert und doch die Disazofarbstoffbildung verhindert wird. (Näheres s. u.) Bei der H-Säure darf man, entsprechend ihrer größeren Neigung zur Disazofarbstoffbildung und ihrer größeren Löslichkeit in Wasser, das Verhältnis von Essigsäure zu Acetat etwas mehr zugunsten der Essigsäure verschieben. Bezüglich der Ausführung der Titration und ihrer Berechnung sei folgendes noch bemerkt. Man wende für jede Analyse im allgemeinen so viel Substanz an, daß jedesmal etwa 20—25 cem der Diazolösung

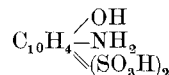
verbraucht werden, also eine Bürette von 50 cem für zwei Titrationen ausreicht. Handelt es sich z. B. um die Titration der  $\gamma$ -Säure, und vermutet man einen Gehalt derselben an freier Säure, der zwischen 80 und 100% liegt, so verfährt man etwa in folgender Weise: Für



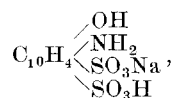
berechnet sich das Molekulargewicht zu 239. Es entsprechen also 239 g  $\gamma$ -Säure (100%ig) einem Molekül Diazoverbindung = 1 l einer Diazolösung von normalem Gehalt oder 20 l  $\frac{1}{20}$ -n. Diazolösung<sup>6)</sup> oder 0,239 g = 20 cem  $\frac{1}{20}$ -n. Diazolösung. Wäre die  $\gamma$ -Säure tatsächlich z. B. 85%ig, so wären die 0,239 g = 17 cem  $\frac{1}{20}$ -n. Diazolösung. Man wägt, um Material für ev. vier Titrationen zu haben, viermal ca. 0,3 g, also etwa 1,2 g,  $\gamma$ -Säure ab, löst dieselbe in Natronlauge, stellt auf 100 cem ein und pipettiert für jede Titration 25 cem davon ab. Die Rechnung gestaltet sich dann folgendermaßen: Angenommen, es seien für die Titration verbraucht 0,297 g  $\gamma$ -Säure; dieselben erforderten 23,6 cem einer  $\frac{1}{20,7}$ -n. Diazolösung. Dann entsprechen 0,297 g  $\gamma$ -Säure 23,6/20,7 cem n. Diazolösung oder umgekehrt: 23,6/20,7 cem n. Diazolösung = 0,297 g  $\gamma$ -Säure, also 1 l n. Diazolösung =

$$\frac{0,297 \times 20,7 \times 1000}{23,6}$$

= 260,46 g  $\gamma$ -Säure. Der Titer der sonach bestimmten Säure wäre demgemäß M = 260,46. Es sei bei dieser Gelegenheit dringend empfohlen, ausschließlich diese Zahl der Gehaltsangabe zugrunde zu legen, nicht nur weil sie an sich zweckmäßiger ist, insofern als sie bei der späteren Verwendung der Säure die Rechnung erleichtert, sondern vor allem auch deshalb, weil diese Zahl den Gehalt in u n z w e i d e u t i g e r Weise anzeigt, im Gegensatz zu den üblichen Angaben mittels der Prozentzahlen, die leicht zu Irrtümern über den Gehalt gerade dieser Zwischenprodukte Anlaß geben können. Denn in der Technik werden vielfach die S a l z e, besonders die sauren Salze, wie sie aus mineral-sauren Lösungen abgeschieden werden, mit dem Namen der entsprechenden Säure bezeichnet, z. B. H-Säure, K-Säure, D a h l s c h e Disulfonsäuren, F r e u n d s c h e Säuren, Chromotropsäure usw. Eine Bezeichnung wie etwa „H-Säure, 85%ig“ würde daher, wie man sieht, sofort Zweifel erwecken, ob diese Zahl auf die tatsächlich ja gar nicht vorliegende freie Säure,



oder auf das in Wirklichkeit vorhandene saure Salz,



zu beziehen ist. Diese Unsicherheit wird aber sofort

<sup>6)</sup> Vgl. die Angaben von C. S c h w a l b e über die bessere Haltbarkeit stark verdünnter Diazolösungen, a. a. O. S. 3075.

<sup>5)</sup> Berl. Berichte 38, 2512 (1905).

beobachtet durch eine Bezeichnung wie etwa „H-Säure  $M = 421$ “. Aus diesem Titer geht mit unbedingter Sicherheit hervor, daß 421 g jener H-Säure anzuwenden sind, wenn ein Gramm-Molekül derselben gebraucht wird. Soll also z. B.  $\frac{1}{20}$  Molekül des Farbstoffs  $\alpha$ -Naphthylamin-diazo-H-Säure dargestellt werden, so ergibt sich sofort ohne weitere Rechnung, daß  $421/20 = 21,05$  g dieser Säure zur Farbstoffdarstellung erforderlich sind. Ob die untersuchte Substanz in Wirklichkeit freie Säure, saures oder neutrales Salz darstellt, ist dabei völlig gleichgültig sowohl für die Titration als auch für die spätere Verwendung. Vor der Kupplung mit Diazolösung muß doch auf alle Fälle mit Hilfe eines Indicators der zu kombinierenden Lösung die für den jeweiligen Zweck in Betracht kommende saure, neutrale oder alkalische Reaktion erteilt werden.

An sich brauchbar, weil unzweideutig, ist zwar auch die in früheren Zeiten besonders in der Technik vielfach angewandte Bezeichnung wie „R-Salz; 4,27 g = 1 g Anilin“. Sie ist aber, wenn es sich nicht um Anilin, sondern um irgend eine andere Diazokomponente handelt, für die Rechnung, wie leicht einzusehen, nicht so zweckmäßig wie der oben von mir empfohlene Titer „R-Salz;  $M = 397,1$ “.

Zum Schlusse mögen noch einige Beispiele folgen, die zur näheren Erläuterung des vorstehend Gesagten dienen sollen.

1. 1,4-Naphthylaminsulfonsäure (Naphthionat). Angewandt 1,532 g Substanz, gelöst in 100 ccm Wasser. Zur Titration verbraucht je 25 ccm. Dieselben wurden mit etwa 25 ccm Na-Acetat-Lösung (enthaltend 1 Molekül in  $\frac{1}{2}$  l) und während der Titration nach Bedarf mit festem Kochsalz versetzt. Verbraucht an  $\frac{1}{20,5}$ -n. Diazolösung im Mittel 24,7 ccm. Also  $1,532/4$  g Naphthionat =  $24,7/20,5$  ccm n. Diazolösung. 1 l n. Diazolösung =  $1,532/4 \times 20,5/24,7 \cdot 1000$  oder  $M = 317,8$ .

2. 2,6-Naphtholsulfonsäure (Schäffersalz). Angewandt 1,314 g Substanz gelöst in 100 ccm Wasser. Zur Titration verbraucht je 25 ccm. Dieselben wurden mit 5 g Bicarbonat und 50 ccm Kochsalzlösung versetzt. Der Farbstoff nimmt anfänglich leicht eine gallertartige Beschaffenheit an, die aber durch die Anwesenheit von Kochsalz bald in eine feinkrystallinische Form übergeht. Verbraucht an  $\frac{1}{20,5}$ -n. Diazolösung im Mittel 23,45 ccm; also

$$\frac{1,314}{4} \text{ g Schäffersalz} = \frac{23,45}{20,5} \text{ ccm n. Diazolösung.}$$

Daraus berechnet sich 1 l n. Diazolösung

$$= \frac{1,314}{4} \times \frac{20,5}{23,45} \cdot 1000 \text{ g}$$

oder  $M = 287,4$ .

3. 2,6,8-Naphtholdisulfonsäure (G-Salz). Abgewogen 1,794 g G-Salz. Dasselbe wurde gelöst in 100 ccm Wasser. Von dieser Lösung wurden verwendet für die Titration je 25 ccm. Nach der Zugabe von 5 g Bicarbonat wurden zunächst 15 ccm Diazolösung zufließen gelassen und alsdann solche Mengen von festem Kochsalz zugesetzt, daß ein kleiner Teil desselben ungelöst blieb, während gleichzeitig der Farbstoff fast völlig ausgesalzen wurde, so daß beim Tüpfeln ein breiter farbloser

Rand entstand, der bei der weiteren Zugabe von Diazolösung eine sichere Erkennung der jeweils überschüssigen Komponenten gestattete. Verbrauch wurden von der  $\frac{1}{21,4}$ -n. Diazolösung im Mittel 22,7 ccm. Daraus berechnet sich auf die oben angegebene Weise  $M = 422,9$ .

4. 2,8,6-Amidonaphtholsulfonsäure ( $\gamma$ -Säure). Abgewogen 1,253 g  $\gamma$ -Säure und unter Anwendung von Natronlauge gelöst in 100 ccm. Davon wurden für die Titration verwendet je 25 ccm. Dieselben wurden zunächst mit 25 ccm n. Acetat und alsdann mit 35 ccm n. Essigsäure versetzt. Während der Titration wurde nach Bedarf festes Kochsalz zugegeben, um den Monoazofarbstoff stets völlig auszusalzen. Verbrauch wurden an  $\frac{1}{21,3}$ -n. Diazolösung 24,65 ccm. Daraus ergibt sich  $M = 270,7$ .

5. 1,8,3,6-Amidonaphtholdisulfonsäure (H-Säure). Abgewogen 1,835 g H-Säure; gelöst wurden dieselben unter Zugabe von etwas Natronlauge in 100 ccm Wasser. Zur Titration verwendet je 25 ccm. Dieselben wurden mit nur 10 ccm n. Acetat, dagegen mit 35 ccm n. Essigsäure versetzt. Auch hier wurde gegen das Ende der Titration durch festes Kochsalz die Ausscheidung des Monoazofarbstoffs begünstigt. Verbrauch wurden von der  $\frac{1}{21,7}$ -n. Diazolösung im Mittel 23,1 ccm. Daraus folgt  $M = 430,5$ .

6. 1,8,4-Amidonaphtholmonosulfonsäure (S-Säure). Abgewogen 1,87 g S-Säure; gelöst wurde dieselbe in Natronlauge und Wasser<sup>7)</sup>,  $V = 100$  ccm. Zur Titration verwendet je 25 ccm. Dieselben wurden mit Wasser von  $25^\circ$  auf etwa  $\frac{1}{2}$  l verdünnt, mit Mineralsäure bis zur schwach sauren Reaktion (auf Congopapier) und alsdann sofort mit Diazolösung versetzt, mit deren Menge man möglichst dicht an die zulässige Grenze geht, um eine Ausscheidung der freien S-Säure zu verhüten. Die Erkennung des Endpunktes kann auch hier durch die Filtrationsprobe verschärft werden, wobei man dem Filtrat zweckmäßig vor der Teilung ein wenig Na-Acetat-Lösung zufügt, um die Kupplung zu erleichtern. Verbrauch wurden von der  $\frac{1}{20,8}$ -n. Diazolösung im Mittel 24,7 ccm. Daraus ergibt sich  $M = 281,85$ .

Von den im Lungeschen Werke gerügten Fehlern<sup>8)</sup> dürften die hier angeführten Variationen der Kupplungsmethode frei sein, wobei wohl angenommen werden darf, daß die durch zu weitgehendes Aussalzen hervorgerufenen Mißstände auch früher nur in seltenen Ausnahmefällen eingetreten sind. Denn es liegt auf der Hand, daß eine derart vollkommene Aussalzung einer Azokomponente, daß dieselbe im Reaktionsgemisch nicht mehr durch Diazolösung nachweisbar wäre, nur unter besonders ungünstigen Umständen denkbar ist.

Den Fachgenossen wäre ich für Mitteilungen über ihre Erfahrungen bei Benutzung der vorgeschlagenen Ausführungsformen dankbar.

Dresden - A., 25./2. 1907.

Laboratorium für Farbenchemie und Färbertechnik der Technischen Hochschule.

<sup>7)</sup> Es empfiehlt sich nicht, diese Lösung längere Zeit stehen zu lassen, da andernfalls leicht eine Oxydation derselben eintritt.

<sup>8)</sup> a. a. O.