

(Wassergas 1 Prom., Dowsongas 3 Prom.), so berechnet sich die krankmachende aber nicht tödtlich wirkende Kohlenoxydgas haltige Luft auf einen Gehalt an Kohlenoxyd von 0,4 resp. 0,69, Ziffern, die mit Angaben Max Gruber's insofern übereinstimmen, als dieser eine mehrstündige Einwirkung von einer Luft mit 0,2 Proc. Kohlenoxydgasgehalt ohne Einwirkung auf den Menschen fand. Weniger als 0,4 Prom. Kohlenoxydgasgehalt (= 1 Prom. Wassergasgehalt) haben wir bei unseren Versuchen als unschädlich gefunden für Thiere, bei denen natürlich alle subjectiven Symptome fehlen.

Aus diesen Versuchen geht jedenfalls die grosse Giftigkeit sowohl des Dowson- oder Halbwassergases als namentlich des Wassergases hervor. Um ein gewöhnliches Zimmer von beiläufig 43 cbm Inhalt zu vergiften, genügen ebenso viele Liter Wassergas; und um die Luft eines solchen Zimmers so zu vergiften, dass der Insasse desselben nach kurzer Zeit comatös wird, genügen 130 l; dafür, dass er an der Vergiftung zu Grunde geht, wohl etwa 430 l, möglicherweise aber auch viel weniger, z. B. schon die Hälfte. Eine solche Menge kann aus einem offenen Gashahn ausströmen in 60 Minuten.

Die Giftigkeit nicht bloß ist es, was das Wassergas so gefährlich macht, sondern ganz besonders seine Geruchlosigkeit. Das hinsichtlich seiner Giftigkeit nicht mit dem Wassergas vergleichbare Steinkohlenleuchtgas (6 Proc. Kohlenoxydgehalt) riecht so intensiv, dass es von Jedermann in grosser Verdünnung diagnosticirt wird, und wegen dieses intensiven Gasgeruches ist daher auch das aus Holz dargestellte Leuchtgas trotz seines Kohlenoxydgasreichthums (bis 60 Proc. CO) weit weniger gefährlich als das geruchlose Wassergas.

Eine weitere grosse Gefahr der Kohlenoxydgasvergiftung bez. der Wassergasvergiftung beruht darauf, dass dieses Gas sehr frühzeitig das Bewusstsein stört, späterhin aufhebt; dass es, wie unsere Versuche bestätigen, die Reflexe, jene natürlichen Reactionsmittel gegen gewisse Schädlichkeiten vernichtet, also den Menschen zuerst seiner natürlichen Hilfsmittel beraubt zur Wahrnehmung und Abwehr äusserer Gefahren und dann erst seine sichere verderbliche Wirkung entfaltet.

Die Gefährlichkeit des Kohlendunstes ist allbekannt; er besteht zu 4,7 bis 11,11 Proc. aus Kohlenoxydgas; daneben aus der bekanntlich allerdings auch, aber weniger intensiv, giftigen Kohlensäure. Unzweifelhaft müssen Gase, die nicht bloß die doppelte, sondern sogar die vierfache Menge Kohlen-

oxyds desselben enthalten, als äusserst gesundheitsgefährlich bezeichnet werden, und wenn sie geruchlos, somit durch unsere Sinne nicht wahrnehmbar sind, und so insidiös wirken, wie oben geschildert wurde, so darf wohl der Vorschlag von Seiten des Hygienikers dahin gehen: Dass überall da, wo Wassergas oder Halbwassergas zu technischer Verwendung kommt, insbesondere in geschlossenen Räumen, alle Vorsichtsmassregeln getroffen werden, dass nicht bloß die Verbrennungsproducte dieses Gases, sondern namentlich auch etwa nicht verbrennendes Wassergas sorgfältigst abgeleitet, und Ausströmen solchen Gases in die Respirationsluft, sowie namentlich auch in den Boden (bei unterirdischen Leitungen) verhindert werde.“

Neue Farbstoffe.

[Fortsetzung von S. 436.]

Azofarbstoffe aus Dinitrobenzil. Nach A. F. Poirrier und D. A. Rosenthiel in Paris (D.R.P. No. 44269) wird die Darstellung von Dinitrobenzil (Ber. deutsch. G. 1872 S. 1100) vereinfacht, indem man Benzoin direct nach denselben Angaben nitriert, insofern alsdann die Oxydation und die Nitrirung gleichzeitig vor sich gehen.

5 k Dinitrobenzil werden mit 50 l Wasser und 23 k Natronlauge von 36° B. gemischt, alsdann wird das Gemisch zum Kochen erhitzt und langsam und in kleinen Posten 10 k Zinkstaub eingeführt, worauf die Flüssigkeit sich vollständig entfärbt. Hierauf giesst man dieselbe in 65 k Salzsäure von 20° B. und lässt 20 bis 30 Minuten lang kochen. Sodann neutralisirt man das Ganze mit 22,6 k kohlensaurem Natron und filtrirt. Der Niederschlag von Zinkcarbonat wird mehrere Male mit kochendem Wasser ausgewaschen. Die Flüssigkeiten werden zusammengegossen und können, nachdem sie concentrirt sind, zur Darstellung des Polyazoabkömmlings dienen.

Um diesen darzustellen, nimmt man von der Lösung des Reductionsproductes eine Menge, welche 12,1 k der Amidoverbindung entspricht. Man setzt derselben 22 k Salzsäure von 20° B. hinzu, kühlt mit Eis ab und lässt 26 k einer Lösung von salpetrigsaurem Natron (33 proc.) hineinfließen; man rührt dann während einiger Augenblicke um und lässt 2 bis 3 Stunden reagiren.

Zur Darstellung der Farbstoffe mit α -Naphtol- α -monosulfosäure wird die das Polyazoderivat enthaltende Flüssigkeit mit

22,5 k α -Naphtol- α -monosulfosaurem Natron vermischt und mit Natriumcarbonat alkalisch gemacht. Man lässt die Flüssigkeit während einiger Zeit ruhig stehen und fällt hierauf durch Kochsalz. Man erhält auf diese Art einen rothen, in Wasser leicht löslichen Farbstoff.

Die das Polyazoderivat enthaltende Flüssigkeit wird mit einer Lösung von 10,8 k Metaphenyldiamin in 1 cbm Wasser versetzt und dem Gemisch eine hinreichende Menge Natriumcarbonat zugefügt, damit die Lösung nach Vollendung der Reaction schwach alkalisch bleibt. Man fällt durch Kochsalz. Der erhaltene Farbstoff färbt rothbraun.

Ersetzt man die α -Naphtol- α -monosulfosäure oder das Metaphenyldiamin durch die äquivalente Menge einer der folgenden Verbindungen, so gewinnt man analoge Farbstoffe.

Diphenylamin gibt einen orangegelben, in Wasser sehr leicht löslichen Farbstoff.

α -Naphtylamin gibt einen rothvioletten, sehr leicht löslichen Farbstoff.

Naphtionsäure gibt einen braunen, löslichen Farbstoff.

β -Naphtol- α -disulfosäure gibt einen violetten, in Wasser sehr leicht löslichen Farbstoff.

Diese Farbstoffe besitzen die Eigenschaft, Baumwolle im alkalischen Bade, Wolle und Seide im neutralen, alkalischen oder sauren Bade zu färben und mit den verschiedenen, in der Färberei allgemein gebräuchlichen Beizen oder Salzen lebhafter zu werden.

Die Verhältnisszahlen der angegebenen Reagentien können verändert werden und das anzuwendende reducirende Mittel kann ein anderes sein; denn die Erfahrung hat gelehrt, dass das Zink durch die äquivalente Menge arseniger Säure oder Zinnoxydul u. dgl. ersetzt werden kann.

Patent-Anspruch: Das Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen, bestehend in der Combination des Polyazoderivats des durch Reduction des Dinitrobenzils in alkalischer Flüssigkeit erhaltenen Productes mit Metaphenyldiamin, Diphenylamin, α -Naphtylamin, Naphtionsäure, β -Naphtol- α -disulfosäure und α -Naphtol- α -monosulfosäure.

Mono- und disubstituirte Dialkylamidobenzoësäureamide können nach Angabe der Farwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst (D.R.P. No. 44238) durch Einwirkung primärer und secundärer Amine auf die Chloride der betreffenden Säuren erhalten werden. Die monosubstituirten entstehen zum Theil auch durch Zusammenschmelzen eines primären

Amins mit der Dialkylamidobenzoësäure, die disubstituirten auch durch Einwirkung sogenannter Harnstoffchloride der secundären auf tertiäre Basen in Gegenwart von Chlorzink.

Die betreffenden Verbindungen können zur Darstellung von Farbstoffen und tetraalkylirten Diamidobenzophenonen Verwendung finden. Bis jetzt haben für diese Zwecke die Amide der Diäthyl- und Dimethylamidobenzoësäure werthvolle Resultate ergeben.

Die Säurechloride, welche für die Darstellung obiger Amide nöthig sind, können entweder durch Einwirkung von Chlorphosphor oder Oxychlorphosphor auf die Dimethyl- oder Diäthylamidobenzoësäure oder einfacher durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Dimethyl- oder Diäthylanilin gewonnen werden. Im letzteren Falle werden die tertiären Basen in einem mit Rührwerk versehenen Kessel bis zu etwa $\frac{1}{3}$ ihres Gewichtes unter Abkühlung mit Chlorkohlenoxyd gesättigt und hierauf so lange bei gewöhnlicher Temperatur digerirt, bis aller Geruch nach Chlorkohlenoxyd verschwunden ist. Die Schmelzen enthalten dann, wie sich aus folgendem Verhalten ergibt, die Chloride der betreffenden Säuren.

Schüttelt man z. B. die aus Dimethylanilin und Chlorkohlenoxyd gewonnene Schmelze mit Wasser, versetzt mit Alkali und treibt mit Wasserdampf das überschüssige Dimethylanilin ab, so bleibt eine beinahe vollständig klare alkalische Flüssigkeit zurück, welche, mit Essigsäure versetzt, in reichlicher Menge eine weisse Verbindung vom Schmelzpunkt 235°, nämlich die p-Dimethylamidobenzoësäure, abscheidet.

Für die weitere Verarbeitung braucht das Säurechlorid nicht isolirt zu werden, sondern es wird in Vermischung mit den anderen Bestandtheilen der Schmelze, nämlich salzsaurem Dimethylanilin und freiem Dimethylanilin, direct zur weiteren Reaction verwendet, ohne dass deren Verlauf durch diese Beimengung gestört würde bez. weniger vollständig sich vollzöge.

Wie alle Säurechloride reagiren nämlich auch die der Dialkylamidobenzoësäuren ohne weitere Hilfsmittel auf primäre und secundäre Basen, während sie mit tertiären Basen nur bei erhöhter Temperatur oder nur in Gegenwart von Condensationsmitteln Verbindungen eingehen. Aus diesem Grunde ist in der vorliegenden Schmelze, wo Säurechlorid neben tertiärer Base vorhanden ist, unter gewöhnlichen Umständen ein nennenswerthes Fortschreiten der Reaction (im Sinne einer Ketonbildung) nicht zu befürchten.

Wenn aber ein primäres oder secundäres

Amin zu der Schmelze gegeben wird, so tritt eine Reaction sofort unter Erwärmung ein, und wenn eine dem gebildeten Säurechlorid äquivalente Menge eines solchen Amins zugegen ist, so wird sofort alles Chlorid von jenem zur Bildung eines Säureamids in Anspruch genommen. Sobald bei diesem Vorgang die Masse einen gleichmässigen Fluss bekommen hat, wozu in einzelnen Fällen noch 5 bis 10 Minuten langes Erhitzen auf 60 bis 80° nöthig ist, kann die Reaction als beendet angesehen werden, und eine Aufarbeitung der Schmelze ergibt dann meistens eine Ausbeute von 85 bis 90 Proc. der Theorie an dem betreffenden Amide.

Zur Aufarbeitung der Schmelze wird der Kesselinhalt mit so viel verdünnter Salzsäure (1:1) verrührt, bis eben alles überschüssige Dimethylanilin oder Diäthylanilin gelöst ist, dann mit der 15 fachen Menge Wasser verdünnt und filtrirt; das Filtrat enthält das Dimethyl- oder Diäthylanilin, der Rückstand besteht aus der neugebildeten Verbindung; derselbe wird gewaschen und getrocknet oder der Kesselinhalt kommt in einen Abtreiber, wird dort mit Natronlauge alkalisch gemacht und durch Einblasen von Dampf die überschüssige tertiäre Base abgetrieben. Die zurückbleibende neue Verbindung wird mit verdünnter Salzsäure (1 Th. Säure, 2 Th. Wasser) heiss gelöst, filtrirt, das Filtrat stark verdünnt und die Verbindung durch Natronlauge wieder gefällt. Man lässt in diesem Falle vorthellhaft die Flüssigkeit schwach sauer, wobei die Verbindung vollständig gefällt wird, die Unreinigkeiten aber gelöst bleiben.

Monosubstituirte Dimethyl- u. Diäthylamidobenzoësäureamide. 1. Dimethylamidobenzo-Anilid. 120 k Dimethylanilin und 25 k Chlorkohlenoxyd werden mit 23 k Anilin versetzt und nach der oben gegebenen Vorschrift verarbeitet. Die Verbindung krystallisirt aus Benzol in weissen Nadeln, die bei 184° schmelzen.

2. Dimethylamidobenzo-o-Toluidid. 120 k Dimethylanilin und 25 k Chlorkohlenoxyd werden mit 27 k o-Toluidin versetzt und nach obiger Vorschrift verarbeitet. Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln, die bei 135° schmelzen.

3. Dimethylamidobenzo-p-Toluidid. 120 k Dimethylanilin und 25 k Chlorkohlenoxyd werden mit 27 k p-Toluidin versetzt und nach obiger Vorschrift verarbeitet. Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 168°.

4. Dimethylamidobenzo-m-Xylidid. 120 k Dimethylanilin und 25 k Chlorkohlenoxyd werden mit 30 k m-Xylidin versetzt und nach obiger Vorschrift verarbeitet. Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln, die bei 161° schmelzen.

5. Dimethylamidobenzo-p-Dimethylphenylendiamin. 120 k Dimethylanilin und 25 k Chlorkohlen-

oxyd werden mit 34 k p-Dimethylphenylendiamin versetzt und nach obiger Vorschrift verarbeitet. Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in schmutzig weissen Nadeln, die bei 228° schmelzen.

6. Dimethylamidobenzo-m-Phenylendiamin. 120 k Dimethylanilin und 25 k Chlorkohlenoxyd werden mit 14 k m-Phenylendiamin versetzt und nach obiger Vorschrift verarbeitet. Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 252°.

7. Dimethylamidobenzo-Benzidin. 120 k Dimethylanilin und 25 k Chlorkohlenoxyd werden mit 23 k Benzidin versetzt und nach obiger Vorschrift verarbeitet. Die Verbindung ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln nahezu unlöslich; sie wird durch Auskochen mit Alkohol gereinigt; Schmelzpunkt 230°.

8. Dimethylamidobenzo- α -Naphthylamin. 120 k Dimethylanilin und 25 k Chlorkohlenoxyd werden mit 36 k α -Naphthylamin versetzt und nach obiger Vorschrift verarbeitet. Die Verbindung wird durch Auskochen mit Alkohol gereinigt, sie schmilzt bei 181°.

9. Dimethylamidobenzo- β -Naphthylamin. 120 k Dimethylanilin und 25 k Chlorkohlenoxyd werden mit 36 k β -Naphthylamin versetzt und nach obiger Vorschrift verarbeitet. Die Verbindung krystallisirt aus Benzol in weissen Nadeln und schmilzt bei 171°.

10. Diäthylamidobenzo-Anilid. 120 k Diäthylanilin und 25 k Chlorkohlenoxyd werden mit 23 k Anilin versetzt und ebenfalls nach der obigen für Dimethylanilin beobachteten Vorschrift verarbeitet. Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in schmutzig weissen Nadeln und schmilzt bei 127 bis 128°.

11. Diäthylamidobenzo-o-Toluidid. 120 k Diäthylanilin und 25 k Chlorkohlenoxyd werden mit 27 k o-Toluidin versetzt und nach der obigen Vorschrift verarbeitet. Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in schmutzig weissen Nadeln und schmilzt bei 164 bis 165°.

12. Diäthylamidobenzo-p-Toluidid. 120 k Diäthylanilin und 25 k Chlorkohlenoxyd werden mit 27 k p-Toluidin versetzt und nach obiger Vorschrift verarbeitet. Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in gelblich weissen Nadeln, die bei 180° schmelzen.

13. Diäthylamidobenzo- α -Naphthylamin. 120 k Diäthylanilin und 25 k Chlorkohlenoxyd werden mit 36 k α -Naphthylamin versetzt und nach obiger Vorschrift verarbeitet. Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in gelblich weissen Nadeln, die bei 145 bis 146° schmelzen.

14. Diäthylamidobenzo- β -Naphthylamin. 120 k Diäthylanilin und 25 k Chlorkohlenoxyd werden mit 36 k β -Naphthylamin versetzt und nach obiger Vorschrift verarbeitet. Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in gelblich weissen Nadeln, die bei 149° schmelzen.

Von den im Vorhergehenden beschriebenen Verbindungen lösen sich die Dimethylverbindungen alle sehr schwer, die Diäthylverbindungen verhältnissmässig leichter in Alkohol.

Disubstituirte Dimethyl- und Diäthylamidobenzoësäureamide. 1. Dimethylamidobenzo-Methylanilin. 120 k Dimethylanilin und 25 k

Chlorkohlenoxyd werden mit 26 k Monomethylanilin versetzt und nach obiger Vorschrift verarbeitet. Die Verbindung wird als weisser krystallinischer Niederschlag erhalten. Aus Alkohol krystallisirt derselbe in grossen Krystallen vom Schmelzpunkte 150 bis 151°.

2. Dimethylamidobenzo-Äthylanilin. 120 k Dimethylanilin und 25 k Chlorkohlenoxyd werden mit 30 k Monoäthylanilin versetzt und nach obiger Vorschrift verarbeitet. Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 104 bis 105°.

3. Dimethylamidobenzo-Diphenylamin. 120 k Dimethylanilin und 25 k Chlorkohlenoxyd werden mit 42 k Diphenylamin versetzt und nach obiger Vorschrift verarbeitet. Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 178°.

4. Dimethylamidobenzo- α -Phenylnaphtylamin. 120 k Dimethylanilin und 25 k Chlorkohlenoxyd werden mit 55 k α -Phenylnaphtylamin versetzt und nach obiger Vorschrift verarbeitet. Die Verbindung fällt aus ihrer alkoholischen Lösung als Krystallpulver aus und zeigt den Schmelzpunkt 168°.

5. Dimethylamidobenzo- β -Phenylnaphtylamin. 120 k Dimethylanilin und 25 k Chlorkohlenoxyd werden mit 55 k β -Phenylnaphtylamin versetzt und nach obiger Vorschrift verarbeitet. Die Verbindung wird aus Alkohol in feinen gelblich weissen Krystallen erhalten, die bei 202° schmelzen.

6. Diäthylamidobenzo-Methylanilin. 120 k Diäthylanilin und 25 k Chlorkohlenoxyd werden mit 26 k Monomethylanilin versetzt und nach obiger Vorschrift verarbeitet. Die Verbindung wird beim Ausfällen als Harz erhalten, das nach einigem Stehen krystallinisch erstarrt. Aus Alkohol krystallisirt sie in gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 88 bis 89°.

7. Diäthylamidobenzo-Äthylanilin. 120 k Diäthylanilin und 25 k Chlorkohlenoxyd werden mit 30 k Monoäthylanilin versetzt und nach obiger Vorschrift verarbeitet. Die Verbindung krystallisirt schwierig aus Alkohol, leicht aber aus Naphta in schönen grünweissen Krystallen vom Schmelzpunkt 66 bis 67°.

8. Diäthylamidobenzo-Diphenylamin. 120 k Diäthylanilin und 25 k Chlorkohlenoxyd werden mit 42 kg Diphenylamin versetzt und nach obiger Vorschrift verarbeitet. Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in grossen gelblich-weissen Krystallen, die bei 148 bis 149° schmelzen.

Auch von den disubstituirten Amiden sind die Dimethylverbindungen in Alkohol schwerer löslich als die Diäthylverbindungen.

Von den beiden anderen Darstellungsweisen für substituirte Dialkylamidobenzamide hat bis jetzt nur die mittels der Harnstoffchloride secundärer Basen technisches Interesse.

Dimethylamidobenzo-Methylanilin. Eine Mischung von 50 k Dimethylanilin, 35 k Harnstoffchlorid des Monomethylanilins, 20 k Chlorzink wird nicht zu schnell auf dem Wasserbade erhitzt. Die Reaction stellt sich unter leichtem Aufschäumen der Masse ein; nach 1 bis 2 stündigem Erhitzen ist die Um-

wandlung beendet. Die nunmehr dunkel gefärbte, zähflüssige Schmelze wird mit so viel verdünnter Salzsäure (1 : 1) verrührt, dass kein Geruch nach Dimethylanilin mehr bemerkbar ist; hierauf wird mit dem zehnfachen Volumen Wasser verdünnt und filtrirt. Der Rückstand enthält den neugebildeten Körper und etwa noch unverändertes Harnstoffchlorid; durch Ausziehen mit verdünnter Salzsäure wird das Amid von letzterem getrennt. Dasselbe ist identisch mit dem bei 150 bis 151° schmelzenden Dimethylamidobenzo-Methylanilin.

Patent-Ansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von Dimethylamidobenzo-Anilid, -o-Toluidid, -p-Toluidid, -m-Xylidid, -p-Dimethylphenylendiamin, -m-Phenylendiamin, -Benzidin, - α -Naphtylamin, - β -Naphtylamin; Diäthylamidobenzo-Anilid, -o-Toluidid, -p-Toluidid, - α -Naphtylamin, - β -Naphtylamin; Dimethylamidobenzo-Methylanilin, Äthylanilin, Diphenylamin, - α -Phenylnaphtylamin, - β -Phenylnaphtylamin; Diäthylamidobenzo-Methylanilin, -Äthylanilin, Diphenylamin, darin bestehend, dass man die genannten primären oder secundären Amine einwirken lässt: a) auf die Chloride der Dimethylamido- oder Diäthylamidobenzoensäure, welche durch Einwirkung von Chlorphosphor oder Oxychlorphosphor auf Dimethyl- oder Diäthylamidobenzoensäure gebildet werden, oder b) auf das Reactionsproduct der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf die tertiären Basen Dimethyl- und Diäthylanilin.

2. Verfahren zur Darstellung von Dimethylamidobenzo-Methylanilin, darin bestehend, dass man das Harnstoffchlorid des Monomethylanilins einwirken lässt auf Dimethylanilin in Gegenwart von Chlorzink oder dessen Ersatzmittel.

Wasserlösliche, indulinähnliche Farbstoffe. Erwärmt man nach Dahl & Co. in Barmen (DRP. No. 44406) ein Gemenge von salzsaurem p-Phenylendiamin, p-Phenylendiamin und Nitrobenzol unter Zusatz eines Sauerstoffüberträgers, z. B. Eisenchlorür, auf etwa 190°, so findet unter Wasser- und Ammoniakabspaltung die Bildung eines blauen Farbstoffes statt, welcher tannirte Baumwolle viel grünstichiger blau färbt, als die in den Patenten No. 36899 und 39763 beschriebenen Stoffe.

Das salzsaure p-Phenylendiamin kann mit Erfolg durch salzsaures Anilin, salzsaures Toluidin oder salzsaures m-Phenylendiamin, das Nitrobenzol durch andere Nitroverbindungen z. B. Nitrotoluol, Nitroxytol, Nitränilin u. s. f. ersetzt werden, wobei bemerkt werden muss, dass die Nitroverbindung auf die Tönung des zu erzielenden Farbstoffes ohne wesentlichen Einfluss ist.

Ein Gemenge von 35 k salzsaurem p-Phenylendiamin, 100 k p-Phenylendiamin, 25 k Nitrobenzol und 2 k Eisenchlorür wird in einem gusseisernen Rührkessel auf etwa

170° erwärmt, worauf die Temperatur von selbst auf 190 bis 195° steigt. Zeigt das Fallen des Thermometers das Ende der Reaction an, so heizt man und erhält dadurch noch etwa 4 Stunden lang auf 190°. Hierauf wird die fertige Schmelze in Wasser gegossen, mit Salzsäure aufgelöst, abfiltrirt und die Farbbase durch Soda aus dem Filtrat gefällt. Nachdem die Base gut ausgewaschen worden ist, löst man sie in Salzsäure, filtrirt ab und fällt den Farbstoff mit Kochsalz aus.

Anstatt der 35 k salzsauren p-Phenylendiamins kann man ebenso viel salzsaures m-Phenylendiamin oder 50 k salzsaures Anilin in Anwendung bringen.

Die entstandenen Farbstoffe sind in Wasser leicht löslich, färben tannirte Baumwolle kräftig indigoblau und werden unter dem Einfluss oxydirender Mittel geschwärzt; unter sich zeigen sie keine erheblichen Unterschiede, doch erhält man mittels salzsauren Toluidins einen etwas rothstichiger färbenden Farbstoff als mittels der salzsauren Phenylendiamine oder des salzsauren Anilins.

Patent-Anspruch: Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher, indulinähnlicher Farbstoffe durch Erhitzen von salzsaurem p-Phenylendiamin oder salzsaurem Anilin oder salzsaurem Toluidin mit p-Phenylendiamin, einem Nitroderivate des Benzols, Toluols, Anilins oder Toluidins und Eisenchlorür oder einem anderen Sauerstoffüberträger auf 170 bis 195°.

Hüttenwesen.

Zur Bestimmung des Titans und Phosphors in Eisenerzen bringt man nach E. P. Jennings (Eng. Min. J. 45 S. 475) 1 bis 5 g der fein gepulverten Probe in ein Becherglas, setzt concentrirte Salzsäure hinzu und kocht, indem man durch Bewegen der Mischung das Ansetzen des Pulvers zu verhindern sucht. Nach wenigen Minuten ist die Zersetzung beendet, nur die Titansäure, oder der grösste Theil derselben, in Lösung gegangen, während Kieselsäure, unzersetzte Silicate und nicht gelöste Titansäure als Rückstand verbleiben. Man verdünnt mit Wasser, ohne vorher zu filtriren, neutralisirt nahezu mit kohlensaurem Natrium, reducirt das Eisenoxyd durch Schwefligsäure, fügt 50 cc Essigsäure hinzu und füllt zu 500 cc auf. Man kocht 1 Stunde lang und fällt dadurch die gesammte Titansäure und einen kleinen Theil der Phosphorsäure. Nach dem Filtriren wäscht man mit heisser 10 proc. Essigsäure nach.

Der Niederschlag wird getrocknet, ge-

glüht und mit 10 Th. Soda geschmolzen. Die Schmelze wird durch heisses Wasser ausgezogen und das Filtrat, welches phosphorsaures und kieselsaures Natrium enthält, dem bereits erhaltenen Filtrate mit der Hauptmasse der Phosphorsäure zugefügt. Der Rückstand, welcher aus titansaurem Natrium und Eisenoxyd besteht, wird durch verdünnte Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit Natriumcarbonat neutralisirt, mit etwas Schwefligsäure und 25 cc Essigsäure versetzt, verdünnt und gekocht. Die Titansäure fällt rein nieder; sie wird nach dem Filtriren mit verdünnter Essigsäure gewaschen. Bei der Bestimmung der Phosphorsäure in den vereinigten Filtraten ist zu beachten, dass diese auch Kieselsäure in Lösung enthalten.

— e.

Bei dem elektrischen Silberaffinierungsverfahren von Moebius wird nach C. De Kalb (Eng. Min. J. 45 S. 452) das zu reinigende Silber in 1,5 cm dicken und etwa 90 qcm grossen Platten als Anoden in 1 proc. Salpetersäure eingehängt. Diese Platten sind mit Musselinbeuteln umgeben; als Kathoden dienen ebenfalls Silberplatten.

Das Silber und Kupfer geht in Lösung, während Gold, Platin und Blei (letzteres als Hyperoxyd) durch die Beutel zurückgehalten werden. Das Kupfer bleibt in Lösung, das aufgelöste Silber wird auf der Kathode abgesetzt. Eine Bürste reinigt von Zeit zu Zeit die Kathode und verhindert ein Festsetzen des Niederschlages, welcher aus dem Behälter entfernt wird. Das so gereinigte Silber soll 999 bis 999,5 fein sein.

Im Grossen wird das Verfahren von der Pennsylvania Lead Company mit Erfolg ausgeführt. Dieselbe lässt täglich etwa 600 k Silberstangen affiniren mit bedeutend weniger Kosten, als dies bisher nach irgend einem anderen Verfahren möglich war. (Vgl. Jahresb. 1884 S. 1326.)

— e.

Apparate.

Zur Reduction von Gasvolumen auf Normaltemperatur und Normaldruck empfiehlt G. Lunge (Chemzg. gef. eing. Sonderabz.) die kleine Vorrichtung Fig. 181 (vgl. Jahresb. 1885 S. 415 u. 418). Man berechnet für einen bestimmten Tag, welches Volum 100 cc Gas von 0° und 760 mm Druck bei der im Versuchsraume herrschenden Temperatur und dem dortigen Barometerstande einnehmen, was natürlich mehr als 100 betragen wird; man füllt ein wenig Quecksilber in die Röhren A und B ein und stellt,