

einer grossen Fabrik begonnen, welche im August 1894 den Betrieb eröffnete und schon 1895 verdoppelt wurde. Gleichzeitig begann auch die Erweiterung der Griesheimer Fabrik, welche nunmehr auch beendet ist. Ausserdem sind zwei andere Fabriken in Deutschland und zwei im Auslande im Bau begriffen, welche das Verfahren von der Aktiengesellschaft „Elektron“ erworben haben. Die Fabrikate werden in Folge einer Übereinkunft durch die Chemische Fabrik Griesheim in Frankfurt a. M. auf den Markt gebracht; sie erfreuen sich überall einer wohlwollenden Aufnahme und grosser Nachfrage.

Es lag, wie begreiflich, nicht in der Absicht und dem Interesse der Gründer, Veröffentlichungen über das deutsche Unternehmen zu veranlassen. Immerhin wurde durch Herrn Stroof gelegentlich des Internationalen Congresses der Elektrotechniker im September 1891 eine kurze Mittheilung über die Entwicklung dieses Unternehmens gemacht, welche sich im stenographischen Bericht über diesen Congress vorfindet. Die Producte der Fabrik waren 1893 in Chicago ausgestellt, und ist im „Führer durch die Ausstellung der Chemischen Industrie Deutschlands“ S. 21 u. 23 darauf als Producte der Elektrolyse verwiesen. Dies, zusammengehalten mit dem Zeugnis, das ich nach persönlicher Anschauung aus dem Jahre 1892 über den schon damals im vollen fabrikmässigen Maassstabe und mit bestem ökonomischen Erfolge stattfindenden Betrieb der Elektrolyse von Alkalichloriden in Griesheim ausstellen kann, ist denn doch mehr als ausreichend zur Erledigung der Frage, ob die Priorität des thatssächlichen Erfolges auf diesem Gebiete Deutschland oder England gebührt.

Es ist übrigens bekannt, dass in Bitterfeld selbst und in anderen Theilen der Provinz Sachsen schon vor dem Jahre 1894 und seither noch mehrere andere elektrolytische Unternehmungen zur Behandlung von Alkalichloriden im grossen Maassstabe angelegt sind.

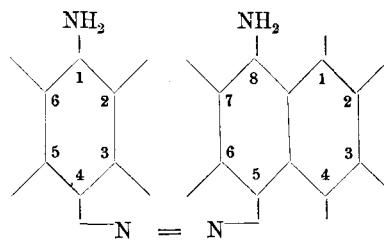
Über Meldola's Base.

Von

Dr. L. Paul.

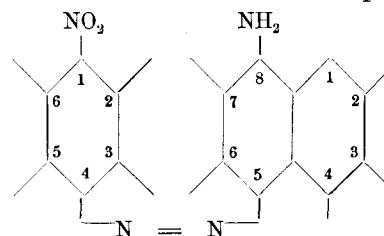
Bei der Reduction des aus p-Nitranilin und α -Naphtylamin entstehenden Nitroamidoazokörpers mittels Schwefelammoniums erhielt Meldola¹⁾ eine Base, die er als p-Amido-benzol-azo-amido- α -Naphtalin bezeichnete.

¹⁾ Chem. Soc. J. 43, 432; Jahresber. 1883, 782.



Diese liess sich durch salpetrige Säure in eine Tetrazoverbindung überführen, welche letztere sich mit Phenol, Resorcin, den Naphtholen und der β -Naphtol- β -monosulfosäure zu nicht näher untersuchten Combinationsproducten verband, welche entweder in Wasser unlöslich waren oder nach Angabe Meldola's keine färbenden Eigenschaften besaßen. Eine technische Verwerthung fand diese Base durch die in dem D.R.P. der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation No. 80 421 v. 16. 12. 91 niedergelegte Beobachtung, dass deren Tetrazoverbindung auch mit andern Sulfosäuren des Naphtols und Naphtylamins sich zu werthvollen Farbstoffen combiniren lässt. Auch die D.R.P. No. 72 394 und No. 72 393 derselben Firma behandeln diesen Gegenstand, nur tritt hier nicht die Tetrazoverbindung farbstoffbildend auf, sondern eine Diazoverbindung derselben Base, da sich die in letzterer vorfindenden zwei Amidogruppen schrittweise diazotiren lassen, zunächst zu einer Diazoverbindung, die dann in zweiter Linie in eine Tetrazoverbindung übergeht.

I. Darstellung von p-Nitrobenzol-Azoamido- α -Naphtalin.



14 k Nitranilin werden in einem Petrolfass oder 200 l Bottich mit 80 k Salzsäure von 12° Bé. mit directem Dampf aufgekocht und die heisse Lösung durch ein kleines wollenes Filter in einen mit Rührwerk versehenen Bottich von etwa 2300 l (bei 1 m Höhe), in dem sich 43 cm hoch Wasser befindet, filtrirt. Der Filterrückstand wird nochmals mit 2 Eimern Wasser und 10 k Salzsäure ausgekocht und ebenfalls zur 1. Lösung filtrirt. Man kühlst jetzt die Salzsäurelösung mit Eis auf etwa 5° und lässt möglichst schnell 6 bis 7 k Nitrit als 25 proc. Lösung einfließen, jedoch mit der Vorsicht, dass ein etwa zu starker Überschuss von

Nitrit durch zurückgehaltene Nitranilinlösung fortgenommen werden kann. Die so erhaltene Diazoverbindung erhält man mit einem kleinen Nitritüberschuss etwa 2 bis 3 Stunden durch vorher erwähntes Rührwerk in mässiger Bewegung.

Nach dieser Zeit ist die Lösung nur schwach trübe. Inzwischen wurden 14 l Naphtylamin in eine kochende Mischung von etwa 500 l Wasser und 11 bis 12 k Salzsäure von 20° Bé eingetragen und, nachdem alles Naphtylamin in Lösung gegangen ist, noch 500 l kaltes Wasser zugefügt. Die vollständig erkaltete Lösung filtrirt man am nächsten Tage durch ein kleines wollenes Wollenfilter in einen mit Rührwerk versehenen 4000 l-Bottich, in welchen auch die Diazoverbindung einfliest. Man hält einige Eimer sowohl von der Diazoverbindung, als auch von der α -Naphtylaminlösung zurück und regelt einen etwaigen Überschuss der einen oder andern Componente durch abwechselndes Hinzufügen.

Nach etwa 1 stündigem Durchröhren ist die Combination vollzogen und jetzt werden 45 bis 50 k Natronlauge von 40° Bé. hinzugefügt, wodurch die freie Nitrobase gebildet wird. Man filtrirt und presst dieselbe ab, so dass etwa 230 bis 240 k Presskuchen entstehen. Ein stärkeres Pressen ist für die spätere Reduction nicht vortheilhaft.

II. Reduction. In einen eisernen, mit Rührwerk r (Fig. 163), Mannloch M , Thermometer-

durch das Mannloch M eingetragen. Dann wird das Mannloch geschlossen und der Dampf langsam angesetzt, der, infolge doppelter Wandung, den Kessel nur von aussen umspülen kann. Ist die Temperatur 60° erreicht, wobei sich $1/2$ Atm. Druck geltend macht, wird der Hahn bei r geöffnet, um die im Apparat befindliche Luft herauszulassen; ebenso bei 65°. Bei 75° wird der Dampf abgestellt. Infolge eingetretener Reduction steigt die Temperatur von selbst auf 78 bis 80° (Druck $1/2$ Atm.). Durch zeitweises Hinzulassen von Dampf wird der Apparat etwa 5 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Dann lässt man auf etwa 60° sinken, öffnet Hahn x , um nun wieder Luft hinein zu lassen, damit bei weiterer Abkühlung kein Vacuum entsteht. Am nächsten Morgen ist die Temperatur auf 30 bis 35° gesunken. Man lässt die Hälfte der alkoholischen Lösung der Meldola'schen Base durch eine etwas tiefer gelegene Filterpresse laufen, um die Lösung von gebildeten kleinen Mengen Schwefeleisen zu befreien. Sollte sich ein Theil der Basis in Form kleiner braunrother Nadeln abgeschieden haben, so befinden sich auch diese zum Theil in der Presse, zum Theil an den Wänden des Rührkessels.

Man löst die Krystalle vortheilhaft nochmals in Alkohol, filtrirt ab, gibt die Lösung zur Hauptlösung und verwendet für die nächste Post, um diese Arbeit zu vermeiden, mehr Alkohol.

Die filtrirte alkoholische Basislösung läuft in einen mit Rührwerk versehenen Bottich, dessen Inhalt 1500 l beträgt (10 cm Höhe = 154 l, Gesamthöhe 1 m). In diesem Bottich befinden sich 38 cm hoch Wasser (= 585 l) und 100 k Eis. Nach dem Zulauf der alkoholischen Lösung ist die Temperatur auf 10° gestiegen; das Volumen beträgt 1200 l. Man lässt das Rührwerk etwa 2 Stunden gehen, um die Abscheidung der Base durch Wasser vollkommen zu machen. Die abgeschiedene Base wird dann auf einem grossen Nutschfilter abgesaugt und vielleicht 2 Mal mit Wasser gedeckt und so ausgewaschen. Die alkoholische Brühe läuft in einen mit Rührwerk versehenen Kocher, aus dem dann der Alkohol nach vorherigem Zusatz von Kalk abdestillirt wird (Fig. 164).

In der gleichen Weise wird der Rest der noch in dem Reductionskessel befindlichen alkoholischen Lösung verarbeitet.

Die Ausbeute an Meldola'scher Basis beträgt 15,5 k; nach vorher in kleinerem Maassstabe ausgeführten Versuchen sollten 19 k entstehen. Die Base löst sich sehr leicht in Alkohol und kann aus der alko-

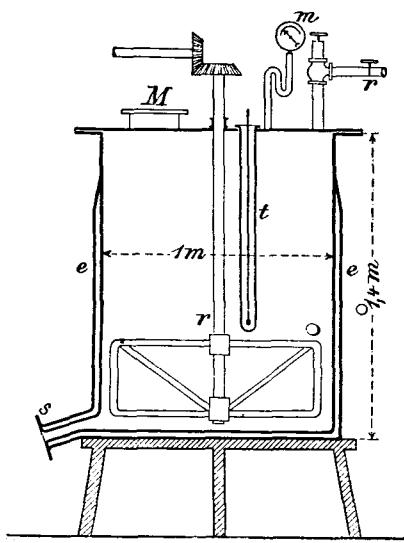


Fig. 163.

metereinsatz t und Manometer m versehenen Kessel, dessen Inhalt etwa 1320 l beträgt (10 cm Höhe = 95 l), kommen 52 cm hoch (= 500 l) denaturirter Alkohol. Während das Rührwerk geht, werden 230 k Nitrobasis-paste und 60 k krystallisiertes Schwefelnatrium

holischen Lösung durch verdünnte Schwefelsäure quantitativ als Sulfat niedergeschlagen werden. Da das Sulfat unlöslich ist, lässt sich wie beim Amidoazobenzol darauf eine Gehaltsbestimmung begründen.

Wasser zur Lösung. Die Schmelze wird abfiltrirt oder abgesaugt und dabei 2,6 k Paste des gelben Sulfosalzes erhalten. Die Mutterlauge kann mehrmals verwandt werden, um je 5 k Paste der Nitrobase zu sulfiren.

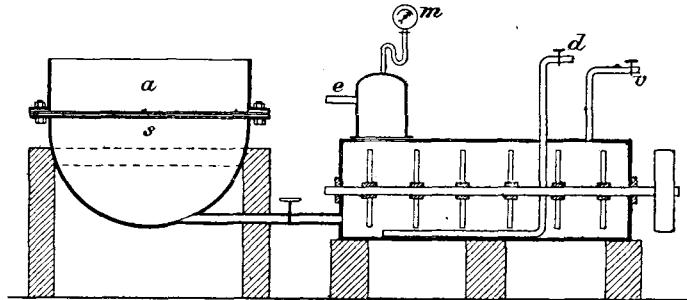
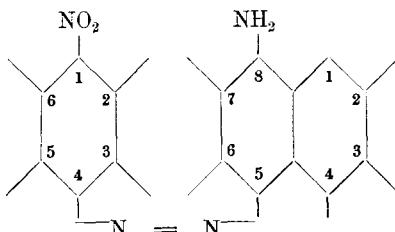


Fig. 164.

III. Sulfirung der Nitrobase durch Bisulfit.

Die Beobachtung, dass dunkle Flecken, durch Nitrobase entstanden, bei der Behandlung mit Bisulfatlösung sich in lebhaft gelb gefärbte verwandelten, führte zu einer Reihe von Körpern, die ihre Entstehung einer Reduction der Nitrogruppe unter gleichzeitiger Sulfirung verdanken.

1. Einwirkung von Bisulfit auf die Nitrobase. Wird p-Nitrobenzol-Azo-Amido- α -Naphthalinpaste



mit einer Lösung von Bisulfit von etwa 35° Bé. bei 80 bis 90° digerirt, so verwandelt sich die dunkel gefärbte Nitrobase in eine gelbe krystallinische Masse, das Natronsalz einer Sulfosäure.

5 k der unter I erhaltenen Paste, entsprechend 750 g fester Substanz, wurden mit 15 k Bisulfatlösung von 35° Bé. und 1,5 k Wasser etwa 6 bis 7 Stunden bei etwa 80° in einem ausgebleiten eisernen, mit Rührwerk versehenen Kessel erhitzt. Die Masse wird nach und nach dicker und gelber und nach Verlauf einiger Stunden löst sich eine Probe der gelben krystallinischen Reactionsmasse vollständig in heissem Wasser, aus welcher sich das Natronsalz der neuen Sulfosäure bei geeigneter Concentration in kleinen glänzenden, gelben Krystallblättchen ausscheidet. Man lässt jetzt erkalten. Das Gesammtgewicht der Schmelze beträgt 20,5 k und gebrauchen 50 g hiervon etwa 400 cc

2. Eigenschaften des nitrosulfosauren Natrons. Dasselbe lässt sich nach dem Abpressen trocknen und stellt dann ein schwach röthlich gefärbtes gelbes Pulver dar, welches sich leicht in heissem Wasser löst. Aber eine solche Lösung ist viel röther als diejenige einer während der Schmelze gezogenen Probe, wie solches auch vergleichende Färbungen auf Wolle und Seide ergeben. Der Grund dieser Erscheinung ist in einer bei starker Verdünnung leicht eintretenden Zersetzung des nitrosulfosauren Natrons zu suchen, die vermieden wird, wenn beim Lösen genügend Bisulfit anwesend ist. Löst man 1 g nitrosulfosaures Natron und 1 g Bisulfit auf 1 l, so erhält man mittels Weinsteinpräparats auf Wolle Färbungen, die alle zu roth ausfallen.

Erst wenn 1 g nitrosulfosaures Natron und 5 g Bisulfit zu 0,5 l gelöst werden, erhält man schon mit 6,25 cc (= 0,0125 g Farbstoff) und 1 g Weinsteinpräparat beim Kochen eine schöne schwefelgelbe Färbung, desgl. auf Seide. Baumwolle, namentlich alaunirte, wird mehr mechanisch angefärbt. Als Druckfarbe ist der Farbstoff nicht zu verwenden.

Die gelbe Lösung sowohl, wie auch die damit erhaltenen Färbungen, zeigen alle einen charakteristischen Farbumschlag durch Alkali in Blau; durch Säure verwandelt sich in Orange.

3. Nitrososulfosaures Natron. Den vorher geschilderten Zersetzungerscheinungen des gelben nitrosulfosauren Natrons, sei es bei der Herstellung einer verdünnten Lösung, sei es auf der Faser mittels Alkali, liegt die Bildung eines neuen Körpers zu Grunde, der vortheilhaft auf folgende Weise erhalten werden kann.

2 g trockenes gelbes sulfosaures Natron wurden in 500 cc Wasser kochend gelöst

und 40 cc einer 10 proc. Sodalösung hinzugefügt. Es scheidet sich ein feurig roth gefärbter Körper ab, welcher abfiltrirt und ausgewaschen sich in einer grossen Menge Wasser und im Überschuss zugefügter Natronlauge intensiv blau löst. Werden nur geringe Mengen Natronlauge angewandt, so entsteht zwar im Anfang dieselbe blaue Lösung, aber kurz darauf beginnt die Abscheidung eines schwarzblauen, krystallinischen Niederschlags, der feucht einen grünen Reflex zeigt. Abfiltrirt und ausgewaschen, erhält er leicht seine ursprüngliche röthliche Farbe wieder. Die blaue alkalische Lösung fällt durch Essigsäure in Form rother Flocken.

Stellen diese die freie Säure dar, so ist der durch Soda erhaltene rothe Niederschlag ein saures Natronsalz, während in der blauen Lösung ein basisches Natronsalz existirt, welches abgeschieden beim Auswaschen seinen Mehrgehalt an Alkali wieder abgibt.

Was den Vorgang bei der Bildung dieser Körper anbelangt, so kann darüber vor der Hand wenig gesagt werden. Vielleicht reagirt in erster Linie die Bisulfitlösung auf die Azogruppe, wobei das gelbe nitrosulfosaure Natron entsteht, in zweiter Linie wird die Nitrogruppe zur Nitrosogruppe reducirt, unter Bildung von rothem, nitrososulfosaurem Natron.

Die Farbstoffe haben keinen technischen Werth. Interessant ist nur der auch auf der Faser zu erzielende Farbenumschlag von Gelb in Blau und schliesslich durch Säure in Orange.

Die Umsetzung geschieht ziemlich quantitativ ohne Nebenreactionen. So konnte aus 50 g der gelben sulfosauren Natronpaste 10 g des rothen nitrosulfosauren Natrons erhalten werden, für die ganze Paste also 511 g aus 750 g Nitrobase (p-Nitro-A-amido- α -naphtalin).

4. Reduction mittels Schwefelnatriums. Wird das vorher erhaltene rothe nitrososulfosaure Natron als Paste mit einer Lösung von Schwefelnatrium bei 60 bis 70° mit der Vorsicht behandelt, dass die Lösung bei eintretender violetter Färbung sofort mit überschüssiger Salzsäure versetzt wird, so entsteht ein brauner Niederschlag, die Sulfosäure des Reductionsproductes darstellend.

Da nun das Schwefelnatrium auch die Wirkung hat, das gelbe nitrosulfosaure Natron in das rothe nitrososulfosaure Natron zu verwandeln, so kann sofort die bei der Behandlung der Nitrobase mit Bisulfit entstehende gelbe Nitrosulfosäure zur Reduction verwandt werden.

246 g gelbes nitrosulfosaures Natron werden mit 2 l Wasser übergossen und bei etwa 70° 175 bis 200 g Schwefelnatrium in Form

einer conc. Lösung hinzugefügt. Sobald die Lösung eine violette Färbung angenommen hat, wird mit 300 cc Salzsäure von 12° Bé. versetzt, abfiltrirt und ausgewaschen. Der Niederschlag geht bis auf einen kleinen Rest anorganischer Natur durch Natronlauge mit brauner Farbe in Lösung.

Wird diese nach dem Filtriren mit Salzsäure gefällt, so kann die abfiltrirte braune Monosulfosäure durch Sodalösung in 2 Th. zerlegt werden. Der unlösliche Theil, der sich auch aus der heissen filtrirten Lösung abscheidet, bildet einen schwarzen Niederschlag, der sich in conc. Schwefelsäure mehr blau löst, während die rothgefärbte soda-alkalische Lösung mit Salzsäure die reine hellbraungefärbte Monosulfosäure abscheidet, die sich in conc. Schwefelsäure schwach blau-roth löst.

Die Reduction wurde in der Absicht unternommen, eine Monosulfosäure der Meldola'schen Base zu erhalten, die diazotirt, mit Naphtolen und Naphtylaminen u. s. w. vielleicht brauchbare Farbstoffe liefern konnte. Dies bestätigte sich nicht. Die Monosulfosäure des erhaltenen Reductionsproductes lässt sich nicht diazotiren.

Auch die Monosulfosäure lässt sich für sich als Farbstoff nicht verwenden; es scheint sogar, dass sie sich ohne Zersetzung nicht aufbewahren lässt.

IV.

Dieselben unter III beschriebenen Reactionen lassen sich mit dem Azofarbstoff ausführen, der an Stelle von α -Naphtylamin Amidonaphtol 1:5 enthält. 2,8 k Nitranilin wurden, wie bekannt, diazotirt und mit 116,3 k einer 2,6 proc. sauren Amidonaphtol-lösung zusammengebracht, wobei 41 k Paste erhalten wurden. Der Farbstoff löst sich blau bis blauroth in Alkohol. Die Lösung wird durch Alkali rein blau, durch Säuren aber roth gefärbt. Die kochende alkoholische Lösung wird auf Zusatz einer conc. wässrigen Lösung von Schwefelnatrium zunächst blau, dann roth. In Salzwasser gegossen, scheidet sich ein bordeauxroth gefärbter Niederschlag ab. 5 k der ursprünglich erhaltenen Nitrobasispaste aus Amidonaphtol lassen sich mit 13 k Bisulfitlösung in ein gelbes nitrosulfosaures Salz umwandeln, welch letzteres dann in alkalischer Lösung in ein rothgefärbtes nitrososulfosaures Salz übergeführt wird. Mit Schwefelnatrium entsteht daraus ebenso wie vorher eine braune Nitrosulfosäure, die bisher keinerlei Verwendung in der Farbentechnik gefunden hat.

V. Nyanzaschwarz.

1. Diazotirung der Meldola'schen Base. Wie schon eingangs erwähnt, hat die Meldola'sche Base technische Verwendung seitens der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation gefunden, die ihre darüber gemachten Beobachtungen in den D.R.P. No. 80 421 und 72 393 bez. 72 394 niedergelegt hat.

8 k Diaminbase (Meldola's Base) von etwa 36,2 Proc. Trockengehalt = 2,9 k fest, werden mit heissem Wasser von etwa 50 bis 60° und 6 k Salzsäure von 12° Bé. (= 3 Mol. auf Trockensubstanz) mittels Rührwerk gelöst, so dass das Volumen etwa 240 l beträgt. 100 cc dieser Lösung wurden nach dem Filtriren mit 750 cc Wasser versetzt, 20 cc Salzsäure von 12° Bé. zugefügt und zur vollkommenen Diazotirung 0,375 g Nitrit verbraucht, was einem Gehalt von 1,43 Vol.-Proc. entspricht = 3,4 k Diaminbase. Inzwischen wurde die Gesamtlösung durch Nesselfilter filtrirt, wozu vielleicht 2 Stunden erforderlich sind. Der Rückstand wurde 2 mal mittels 25 k heissem Wasser und 0,5 k Salzsäure ausgewaschen. Selbst nach 48 stündigem Stehen erfolgt nur eine geringe Abscheidung. Zum Filtrat kommen jetzt 9 k Salzsäure (zusammen 16 k Salzsäure, entsprechend dem Verhältniss von 6 Mol.) und soviel Eis, dass die Temperatur auf 8 bis 10° sinkt; das Volumen beträgt jetzt 300 l. Die Diazotirung geschieht durch 3,76 k Nitritlösung von 25 Proc., mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt. Die Einlaufzeit beträgt 5 Min.

2. Combination mit γ -Amidonaphtholsulfosäure. Nach weiteren 5 bis 10 Min. wird die Diazoverbindung (es wird nur eine Amidogruppe diazotirt) innerhalb 10 bis 15 Min. in eine Lösung von 3,29 k Amidonaphtholsulfosäure G (47 k einer 7 proc. Lösung mittels Tetrazodiphenyl- oder Tolyl bestimmt) und 7,4 k Soda, welche 5 Mol. Salzsäure von 12° Bé. äquivalent sind, eingeslassen. Nach etwa 12 stündigem Rühren wird aufgekocht, wobei sich der Farbstoff in körniger, filtrirbarer Form abscheidet, der sofort abfiltrirt wird. Nach dem Pressen und Trocknen werden 6,3 k starke Farbe erhalten, welche mit $66\frac{2}{3}$ Proc. Glaubersalz abgeschwächt, als Nyanzaschwarz in den Handel kommen.

Charlottenburg.

Über die Veränderlichkeit der gasförmigen ungesättigten Kohlenwasserstoffe.

Von

R. Zaloziecki.

Bei der Untersuchung der Grubengase aus den Erdwachsgruben in Boryslaw und Dzwinačz, welche in Blechspiratoren aufgefangen und transportirt wurden, habe ich mit der gewöhnlichen Methode der Absorption mittels rauchender Schwefelsäure entweder nur geringe Quantitäten ungesättigter Kohlenwasserstoffe festzustellen vermocht, oder aber ihre Abwesenheit constatirt. In dem ich jedoch das Verfahren der Probeentnahme der Gase dahin modifizirt habe, dass die Gase in trockenem Zustande zur Untersuchung gelangten, was dadurch erreicht wurde, dass dickwandige Zweiliterflaschen an Ort und Stelle vollständig mit Gas gefüllt und mittels Kautschukstopfen gut verschlossen wurden, habe ich in derartig gesammelten Proben stets einige Prozent ungesättigter Kohlenwasserstoffe, bez. durch rauchende Schwefelsäure absorbirbarer Bestandtheile aufgedeckt. Bei diesen Analysen habe ich die Wahrnehmung gemacht, dass die Menge der ungesättigten Kohlenwasserstoffe sich vermindert, sobald die Gase längere Zeit in Berührung mit Wasser bleiben. Die am zweiten oder dritten Tag untersuchten Gasproben haben stets einen kleineren Gehalt ungesättigter Kohlenwasserstoffe aufgewiesen, wie die im trockenen Zustand ursprünglich analysirten und zwar voraussichtlich aus diesem Grunde, dass nach der Entnahme der zur ersten Analyse nothwendigen Gasmenge eine entsprechende Quantität Wasser hereingebracht wurde und die Gase dadurch mit Wasser aufbewahrt wurden.

Die Entleerung des Gases aus den Sammelflaschen habe ich derart vorgenommen, dass an die Stelle des Verschlusstopfens ein gleichartiger, mit zwei Bohrungen versehener Stopfen unter Wasser in den Flaschenhals eingeführt wurde. In den Bohrungen steckten zwei kurze Glasröhren, welche mittels Kautschukrörchen einerseits mit einem mit Wasser gefüllten Druckgefäß, andererseits mit der Messbürette verbunden waren. Die Kautschuk- und Glasröhren habe ich vor der Einführung des Stopfens mit Wasser vollständig gefüllt und deren Enden mit Quetschhähnen abgeschlossen. Nach dem Öffnen der Hähne ergoss sich das Wasser aus dem Druckgefäß in die mit Gas gefüllte und unter Wasser umgestülpte Flasche und verdrängte dasselbe in die Messbürette. An die Stelle von Gas trat daher in die Gasaufbewahrungsflasche Wasser