

oder aber experimentell. Im vorliegenden Beispiele habe ich im mit Petroleum gefüllten Apparate 502 mm der obigen Salzlösung abgemessen. Die Differenz aus drei Versuchen betrug 162,5. Nach dem Ansatz

$$502,15 : 162,5 = x : 130,5; x = 403,2.$$

Die Zahl 130,5 ist entstanden aus der halben Differenz der beiden specifischen Gewichte, also

$$1065 - 804 = 261, \text{ die Hälften } 130,5.$$

Man kommt daher, wie man daraus entnehmen kann, auf beiden Wegen zu übereinstimmenden Resultaten, was der Richtigkeit der Methode das beste Zeugniss auszustellen vermag.

Die neue Methode der Bestimmung des specifischen Gewichtes kann bezüglich der Genauigkeit mit der hydrostatischen (Mohr'sche, Westphal'sche) Wage verglichen werden, übertrifft die aräometrische Bestimmung und kann selbst den Genauigkeitsgrad der pyknometrischen Bestimmungen erreichen, wenn man die Apparate entsprechend lang macht und mit grossen Normalängen operirt oder aber die Scala auf künstlichem Wege vergrössert.

Zum Schlusse muss ich bemerken, dass das von mir angewendete Princip bereits vor Jahren von Boyle und Babinet zur Vergleichung der specifischen Gewichte zweier Flüssigkeiten adoptirt wurde.

### Erfahrungen aus der Farbenfabrikation.

Von

L. Paul, Charlottenburg.

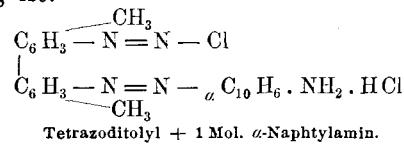
Vor mehreren Jahren brachte die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin 3 neue Marken blauer substantiver Baumwollenfarbstoffe in den Handel, von denen namentlich die Marken Congo-Echtblau R u. B von hervorragender Bedeutung zu sein schienen.

Beide zeigten nämlich gegenüber den damals und wohl auch den heute bekannten blauen substantiven Baumwollenfarbstoffen eine hervorragende Wasch- und namentlich Lichtecheinheit. Zwar war die Nuance nicht so lebhaft und brillant, wie man es bisher bei derartigen Farbstoffen, z. B. Benzazurin (D.R.P. No. 35 341 und No. 38 802 der Farbenfabriken vorm. Bayer & Co.), Congoblau 2 B gewöhnt war, der Ton war mehr ein indigoartiger, hatte aber auch viel von dessen Echtheit.

Diese Festigkeit gegenüber der Walke und den Lichtstrahlen verdanken beide Farbstoffe dem Umstände, dass nicht wie bisher

die Tetrazoverbindung des Tolidins oder Anisidins direct mit einer Naphtolsulfosäure combinirt, sondern dass zwischen beide Componenten noch 1 Mol.  $\alpha$ -Naphtylamin gefügt wird.

Versetzt man die Lösung einer wie bekannt erhaltenen Tetrazoverbindung, z. B. des Tolidins oder Anisidins, mit einer Auflösung von salzaurem  $\alpha$ -Naphtylamin, so entsteht eine violette Lösung, welche das salzaure Salz einer sogenannten Zwischenverbindung enthält, die einertheils Amidoazoverbindung, andererseits eine Diazoverbindung ist:



Das Wesentliche hierbei ist, dass sich die Combination in saurer Lösung vollzieht, und dass das neu entstehende Zwischenproduct als salzaures Salz in Lösung bleibt.

Dadurch wird es möglich, durch Hinzufügen von Nitrit das Zwischenproduct weiter zu diazotiren und so eine Tetrazoverbindung zu erhalten, deren eine Diazogruppe an den Tolidinrest, deren andere aber an den Naphtylaminrest gelagert ist.

Damit war aber auch der Übelstand verknüpft, dass die Anlagerung des  $\alpha$ -Naphtylamins nicht vollständig geschah und nur einigermaassen durch die Anwendung einer das Verhältniss eines Moleküls weit übersteigenden Menge  $\alpha$ -Naphtylamin erreicht werden konnte — vollständig aber niemals. Die Folge davon war nun, dass nach abermaliger Diazotirung des Zwischenproductes 3 reaktionssfähige Diazo- bez. Tetrazoverbindungen vorlagen:

1. nicht angegriffenes Tetrazoditolyl,
2. Diazonaphthalin, aus oft bis zu 20 Proc. überschüssig hinzugefügtem  $\alpha$ -Naphtylamin herstammend, und
3. die eigentliche werthvolle Tetrazoverbindung des Zwischenproductes.

Alle diese 3 Diazo- bez. Tetrazoverbindungen absorbiren Naphtolsulfosäure, von denen die Combination mit Diazonaphthalin an und für sich als verloren zu betrachten ist, was um so bedenklicher erscheint, als die Combination mit der hoch im Preise stehenden  $\alpha$ -Naphtol- $\delta$ - (oder  $\varepsilon$ -) disulfosäure ausgeführt wurde.

Damit liefert Diazonaphthalin einen Farbstoff, der nur Wolle carmoisin anfärbt; der selbe bleibt bei der Verarbeitung im Filtrat und läuft mit diesem fort.

Der Farbstoff aus unangegriffenem Tetrazoditolyl z. B. und  $\alpha$ -Naphtol- $\delta$ -disulfo-

säure gibt Färbungen auf Baumwolle mit röthlichblauer Nuance, die vor allen Dingen aber nicht jene vorher besprochene Widerstandsfähigkeit des Congo-Echtblau R und B gegen Seife und Licht zeigt.

Es liegt deswegen auf der Hand, dass ein Übermaass dieses Farbstoffes, dem Congo-Echtblau beigemischt, die werthvollen Eigenschaften des letzteren herunterdrücken wird.

Augenscheinlich befindet man sich da in einer Zwickmühle, und diesem Umstande, im Verein mit dem hohen Preise der Naphtoldisulfosäure ist es wohl zu verdanken, wenn die Fabrikation dieses seinen Eigenschaften nach werthvollen Farbstoffs eingestellt wurde.

### I. Congo-Echtblau R.

1. Herstellung der Tolidinlösung. In einen Bottich von etwa 600 l Inhalt werden 33 k Tolidin in so viel kochendes Wasser eingetragen, dass nach dem Zusatz von 50 k Salzsäure von 20° Bé. die Höhe der erhaltenen Lösung etwa 63 cm beträgt — entsprechend etwa 580 bis 590 l.

2. Bestimmung derselben. Etwa 200 cc obiger Lösung werden unter Zusatz von 250 cc Wasser, Eis und 100 cc Salzsäure von 12° Bé. auf 70 cc einer 10 proc. Nitritlösung eingestellt, wobei z. B. 210 cc der Tolidinlösung nothwendig sein sollen. Danach werden 21 cc derselben Tolidinlösung mit etwa 200 cc Wasser verdünnt und mit Normalnatronlauge bis zur schwach alkalischen Reaction, welche mit rothem Lackmuspapier festgestellt wird, titriert. Wurden z. B. 14,5 cc Normalnatron verbraucht, so entspricht dieser Verbrauch 29 g Salzsäure von 12° Bé. Da nun 45 g Salzsäure von 12° Bé., äqu. 4,5 Mol., zur Diazotirung nothwendig sind, so fehlen noch 45 g weniger 29 g = 16 g Salzsäure für einen auf 7 g Nitrit berechneten Ansatz.

3. Diazotirung. In einen etwa 600 l Bottich lässt man etwa 20 cm hoch von der abgekühlten, durch Absitzen geklärten Tolidinlösung einfließen, versetzt mit 16 k Salzsäure von 12° Bé. und so viel Wasser und Eis, dass die Höhe der Flüssigkeit im Bottich jetzt 50 cm beträgt, entsprechend 450 l. Dann werden 28 k 25 proc. Nitritlösung mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und langsam unter Rühren in die Tolidinlösung eingelassen. Macht sich, bevor sämmtliche Nitritlösung eingelaufen ist, eine starke Nitritreaction auf Jodkaliumstärkepapier bemerkbar, so fehlt es an Tolidinlösung. Hat ein weiterer Zusatz von letzterer die überschüssige salpetrige Säure fortgenommen, so wird weiter Nitritlösung eingelassen. Zum

Schluss muss sich eine sehr schwache Nitritreaction dauernd erhalten.

4. Naphtylaminlösung. Schon des Tags vorher werden 7,5 bis 8 k  $\alpha$ -Naphtylamin in ein kochendes Gemisch von etwa 400 l Wasser und 11,7 k Salzsäure von 12° Bé. eingetragen und nach dem Erkalten in einen etwa 2000 l fassenden und mit Rührwerk versehenen Bottich filtrirt. Dazu lässt man so viel Wasser, dass die Höhe der Flüssigkeit 35 cm, entsprechend 800 l, beträgt.

5. Zwischenproduct und dessen Diazotirung. Während das Rührwerk geht, fliest die unter 3 erhaltene Tetrazoverbindung ein. Nach etwa 2 stündigem Stehen fügt man 6 k Salzsäure, Eis und 14 k einer 25 proc. Nitritlösung hinzu, sodass jetzt die Höhe der Flüssigkeit 65 cm = 1500 l beträgt. Zur Prüfung, ob die Diazotirung vollendet ist, versetzt man nach etwa 1 stündigem Stehen eine Probe mit Salpeterlösung 1 : 2, filtrirt von der abgeschiedenen salpetersauren Diazoverbindung ab und muss dann im Filtrat eine schwache Nitritreaction auf Jodkaliumstärkepapier wahrnehmen; event. wird noch  $\frac{1}{8}$  bis  $\frac{1}{4}$  l der Nitritlösung zugefügt. Das Filtrat enthält stets noch freies Tetrazoditolyl.

Wie schon Eingangs erwähnt, hat man das nicht combinirte freie Tetrazoditolyl durch Anwendung eines  $\alpha$ -Naphtylaminüberschusses bis zu 25 Proc. zu vermeiden gesucht.

6. Combination mit  $\alpha$ -Naphtol- $\delta$ -disulfosäure. In einen etwa 4000 l fassenden mit Rührwerk und eingelegter Dampfschlange versehenen Bottich kommen 25 k 100 proc.  $\alpha$ -Naphtol- $\delta$ -, sog. Schöllkopfscher Disulfosäure in Form einer 2,5 bis 3,5 proc. Lösung und 35 k Soda. In diese Lösung läuft die vorher erhaltene Tetrazoverbindung des Zwischenproducts.

Da die Congo-Echtblaus leicht dazu neigen, unlösliche Zwischenverbindungen zu bilden, die sich dann nur sehr schwer umsetzen, so ist stets ein deutlich nachzuweisender Überschuss der Naphtolsulfosäure am Platze. Die Combination vollendet sich in etwa 12 Stunden. Man wärmt danach mit Hülfe der Dampfschlange auf 30 bis 40° an und salzt mit 100 bis 120 k Salz aus. Die abgeschiedene Farbe wird auf mit Nesseltuch überzogenen Kastenfiltern gesammelt; bei Anwendung von Filterpressen dürften diese nur unter schwachem Druck stehen, da die Farbe sehr fein vertheilt aussfällt und leicht durch die Filter hindurchgeht.

Auch das Pressen in der Spindelpresse muss langsam und vorsichtig geschehen. Am

besten lässt man die in die Tücher gepackte Farbe zunächst abwechselnd mit den zur Pressung nothwendigen Eiseuplatten in einem sogenannten Stapel stehen, wobei die Mutterlauge so weit abläuft, dass das Pressen nachher um so schneller vor sich geben kann.

Eine Probe abgepressten Farbstoffs muss sich vollständig in heissem Wasser lösen, und die Lösung darf, auf Papier gebracht, keinerlei rothe Ausblühung zeigen. Die Menge des getrockneten Farbstoffs beträgt 40 k, welche 33 Proc. abgeschwächt werden können, wodurch 60 k Handelswaare entstehen.

Eine wesentliche Verbesserung der Ausbeute fand, wie schon erwähnt, dadurch statt, dass durch einen bis zu 25 Proc. steigenden Überschuss von  $\alpha$ -Naphtylamin das bisher nicht combinierte Tetrazoditolyl gebunden und zu brauchbarem Zwischenproduct umgewandelt wurde, dann aber auch durch Ersetzung der Soda durch Ätznatron.

Es ist schon erwähnt worden, wie ungeheuer leicht die Tetrazoverbindung des Zwischenproducts mit den  $\alpha$ -Naphtholsulfosäuren unlösliche Farbstoffe, die aus 1 Mol. der Tetrazoverbindung und nur 1 Mol. der Naphtholsulfosäure gebildet sind, entstehen lässt, wenn Soda zugegen ist. Diese Farbstoffzwischenverbindungen lagern sich selbst mit einem Überschuss von Naphtholsulfosäure und Alkali selbst nach 60 Stunden nicht um und gehen erst beim Erwärmen, wahrscheinlich unter Zersetzung, in Lösung.

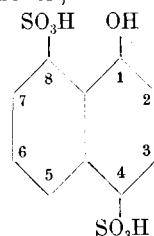
Man geht wohl nicht fehl, dieses Verhalten einer inneren Condensation zuzuschreiben, die sehr stabiler Natur ist.

Dieser Vorgang einer inneren Condensation wird vermieden, ähnlich wie bei den Sulfonen, wenn statt der 35 k Soda 25 bis 30 k Natronlauge von 40° Bé. verwandt werden.

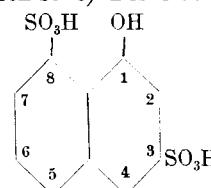
Sorgt man bei der unter 6 beschriebenen Combinirung der Tetrazoverbindung des aus  $\alpha$ -Naphtylamin gebildeten Zwischenproductes stets für das Vorhandensein eines kräftigen Überschusses, sowohl an Natronlauge, als auch an  $\alpha$ -Naphtoldisulfosäure, was am besten durch zeitweilige Prüfung einer Tupfprobe auf Papier mittels Diazobenzols geschieht, so erhält man direct eine tief dunkelblaue Lösung.

Man erwärmt diese nach kurzer Zeit auf 70 bis 80°, salzt vorsichtig aus, dass das carmoisinrothgefärbte Combinationsproduct aus Diazonaphtalin und  $\alpha$ -Naphtoldisulfosäure in Lösung bleibt, und behandelt die ausgesalzene Farbe wie vorher beschrieben, deren Menge jetzt etwa 95 bis 100 k Handelswaare ausmacht.

Ohne eine Änderung sowohl in der Nuancce des Congo-Echtblau R als auch in der fabricatorischen Verarbeitung desselben herbeizuführen, kann an Stelle der  $\alpha$ -Naphtol- $\delta$ -, sog. Schollköpfischen, Disulfosäure



mit dem gleichen Erfolg die  $\alpha$ -Naphtol- $\epsilon$ - (sog. Andresen'sche) Disulfosäure



verwandt werden.

## II. Congo-Echtblau B.

1. Dianisidinlösung. 248 k Dianisidindinsulfatpaste, entsprechend 49 k Base, werden in einen 15—1600 l fassenden Bottich und soviel Wasser mittels directen Dampfes gelöst, dass die Höhe der Flüssigkeit etwa 74 cm, entsprechend 1470 l, beträgt. Die so erhaltene 3,3 proc. Lösung lässt man erkalten und durch Absitzen sich klären.

2. Diazotirung. Von dieser Dianisidinlösung kommen so viel in einen etwa 1500 l fassenden Bottich, dass die Höhe der Flüssigkeit etwa 18 cm ausmacht. Durch Zusatz von 40 k Salzsäure von 12° Bé. (= 4 Mol.), Wasser und Eis ist die Höhe auf 70 cm gestiegen; das Volumen der Flüssigkeit beträgt jetzt etwa 1180 l. In diese verdünnte, etwa 0,9 proc., also 12,3 k Base enthaltende Dianisidinlösung, laufen behufs Diazotirung 28 k einer 25 proc. Nitritlösung, die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist. Die Endreaction wird auch hier durch abwechselndes Zulassen von Nitrit- und Dianisidinlösung geregelt, wie bei der Diazotirung des Tolidins beschrieben.

Auch in Betreff der Herstellung des  $\alpha$ -Naphtylaminzwischenproductes und der Combinirung von dessen Tetrazoverbindung mit einer der  $\alpha$ -Naphtoldisulfosäuren sei auf das Congo-Echtblau R verwiesen.

Nur braucht die Naphtylaminlösung hier nicht extra verdünnt zu werden, da die Tetrazoanisollösung hinreichende Verdünnung zeigt.

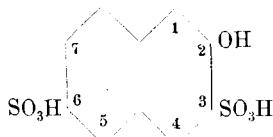
Die Ausbeute an Congo-Echtblau B beträgt auch hier 60 k Handelswaare.

Ebenso kann hier, wie bei der Congo-Echtblaudarstellung erwähnt, bei Steigerung des Naphtylamins bis zu 25 Proc. Ersetzung der Soda durch Natronlauge und Anwendung eines entsprechenden  $\alpha$ -Naphtoldisulfosäureüberschusses die Ausbeute an Congo-Echtblau auf 100 bis 110 k erhöht werden.

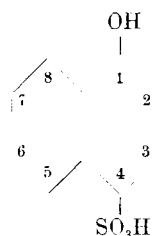
Die Nüance der B-Marke ist bedeutend grünstichiger als diejenige von Congo-Echtblau R.

### III. Congoblau 2 B.

Das Congoblau 2 B gehört zu den einfachen substantiven blauen Azofarbstoffen, welche direct durch Combination einer Tetrazoverbindung mit 1 oder 2 Mol. Naphtolsulfosäuren entstehen und in dem Benzazurin<sup>1)</sup> ihre Vertretung finden. Der Farbstoff wird durch Combination von einem Mol. Tetrazoanisol mit einem Mol. R-Salz



und einem zweiten Mol.  $\alpha$ -Naphtolsulfosäure NW



erhalten.

Die vorher unter I erwähnte Dianisidinlösung reicht für 3 Ansätze. Man lässt demnach  $\frac{1}{3}$  der Lösung behufs Diazotirung in einen etwa 2300 l haltenden Bottich fliessen, dessen Höhe etwa 1 m beträgt. Nach Zusatz von 34,5 k Salzsäure von 20° Bé., entsprechend einem Verhältniss von 4 Molekülen, Wasser und Eis, beträgt die Höhe der Flüssigkeit etwa 56 bis 60 cm und das Volumen demnach etwa 1400 l.

Dazu laufen 10,5 k Nitrit in Form einer 25 proc. Lösung, die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist. Wie bei allen derartigen Diazotirungen, lässt man das Eis nie ganz verschwinden, was einer Temperatur von 5 bis 10° entspricht.

Die Höhe der Flüssigkeit beträgt jetzt 70 cm, das Volumen demnach 1740 l, was einem Gehalt von 1,06 Proc. an Base entspricht. Werden nur 65 cm Höhe erhalten,

so entsteht beim Diazotiren ein Niederschlag und starkes Schäumen.

Die so erhaltene Tetrazoanisollösung läuft zu 263 l einer 10 proc.

### R-Salzlösung.

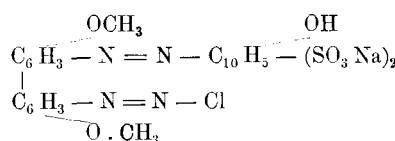
Diese wird erhalten durch Lösen von 177 k R-Salzpresskuchen in etwa 1600 l Wasser, welches in einer Wanne von 2 m Länge, 1 m Tiefe und 70 cm Höhe mittels Dampf geschieht. Nach dem Erkalten und Einstellen auf 8° Bé., hat die Flüssigkeit eine Höhe von 53 cm, entsprechend 10 0 l einer 10 proc. Lösung von R-Salz.

In einen etwa 4000 l haltenden, mit Rührwerk und Dampfschlange versehenen Bottich lässt man jetzt 263 l der R-Salzlösung, entsprechend 13,5 cm, aus der Wanne fliessen und dazu die vorher erhaltene Tetrazoverbindung.

Zu dieser Mischung, die nach dem Verhältniss von 1 Mol. Tetrazoanisol und 1 Mol. R-Salz gebildet ist, laufen jetzt 38 k Soda in Form einer etwa 10 proc. Lösung. Nach etwa einstündigem Durchrühren darf die Tetrazoverbindung nur noch spurenweise zu erkennen sein, was durch Behandlung einer Tupfprobe auf Papier mit R-Salzlösung erkannt wird.

Umgekehrt darf die Behandlung einer gleichen Probe mit etwas zurückgehaltener Tetrazoverbindung keinen Überschuss an R-Salz darthun.

### Die so erhaltene Zwischenverbindung



wird nun mit einer Lösung von 18,5 k (äq. einem Mol.)  $\alpha$ -Naphtolsulfosäure NW versetzt.

Diese, durch Verkochen von Diazonaphthalin (aus Naphtionsäure) erhalten, befindet sich in einer 2. Wanne in Form einer 5,4 proc. Lösung. 19,3 cm entsprechen den zur Verwendung gelangenden 343 l bez. 18,5 k.

Man lässt die Mischung 12 Stunden durchröhren, kocht auf und salzt mit 50 k Salz aus. Der Farbstoff wird auf Kastenfiltern gesammelt. Nach dem Pressen und Trocknen beträgt die Ausbeute 90 k, die etwa 15 Proc. mit Glaubersalz abgeschwächt als Congoblau 2 B in den Handel gebracht werden.

### IV. $\alpha$ -Naphtol- $\delta$ - (Schöllkopf'sche) und $\epsilon$ - (Andresen'sche) Disulfosäure.

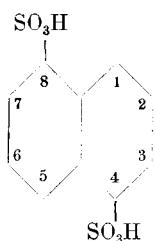
Der Schwerpunkt für eine sich lohnende Fabrication des Congo-Echtblaus liegt vor

<sup>1)</sup> D.R.P. No. 35341 u. 38802 der Farbenfabriken vorm. Bayer & Co. in Elberfeld.

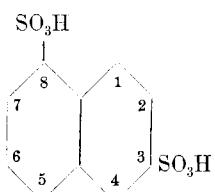
allen Dingen in dem Preise obiger  $\alpha$ -Naphtol-sulfosäuren.

Die dafür bisher gebräuchlichen Methoden — ich schildere Verhältnisse, wie sie vor etwa 4 Jahren bestanden — waren allerdings einem niedrigen Preise nicht günstig, sofern der Einstandspreis für 1 k, einschliesslich Dampf- und Arbeitslohn, etwa 7,50 Mark betrug.

Das in dem D.R.P. der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation No. 45776 niedergelegte Verfahren begründet sich auf der Beobachtung, dass beim Sulfiren von Naphtalin zunächst der Hauptsache nach 2 isomere Naphtalindisulfosäuren entstehen. Davon liegt die 4,8 oder ( $\alpha_2 \alpha_4$ )-Naphtalin-disulfosäure

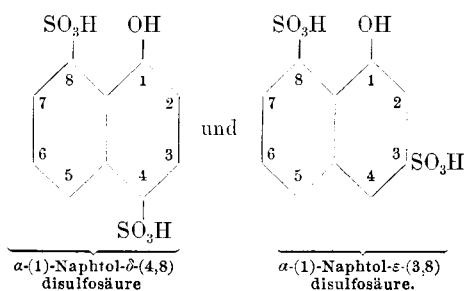


der späteren  $\alpha$ -Naphthol- $\delta$ -disulfosäure zu Grunde, während die 3,8-( $\alpha_4 \beta_2$ )-Naphtalin-disulfosäure



der  $\alpha$ -Naphtol- $\epsilon$ -disulfosäure entspricht.

Durch Behandlung des rohen Sulfosäuren-gemisches mit Salpetersäure tritt in beiden Sulfosäuren die Nitrogruppe in die Stellung 1 oder  $\alpha_1$ . Durch Reduction der Nitrogruppe zur Amidogruppe erhält man 2 verschiedene  $\alpha$ -Naphtylamindisulfosäuren, die sich durch Umkristallisiren von einander trennen lassen. Durch Diazotiren derselben und Verkochen der Diazoverbindungen werden 2 von einander verschiedene  $\alpha$ -Naphtoldisulfosäuren erhalten:



### Fabrikationsmethode.

1. Sulfirung. 100 k Naphtalin werden innerhalb 1 bis 2 Stunden bei etwa  $80^{\circ}$  in einem mit Rührwerk, Dampfheizung und Wasserkühlung versehenen gusseisernen Kessel erhitzt bez. geschmolzen. Mittels eines Glashebers, der mit Schlauch und Quetschhahn versehen ist, laufen während 4 bis 5 Stunden 280 k rauchende Schwefelsäure ein; dabei ist der Dampf abgestellt. Nach beendigtem Einlaufen wird mit Wasser auf etwa  $30^{\circ}$  gekühlt, was etwa 10 bis 12 Stunden dauert. Dabei geht das Rührwerk ununterbrochen, des schnelleren Abkühlens wegen, dann auch, um ein Festwerden der Schmelze zu verhindern.

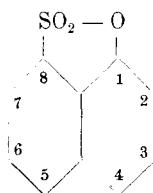
werden die Schmelze zu verhindern.

2. Nitrirung. Danach laufen innerhalb 18 Stunden 100 k Salpetersäure von 40° Bé. ein, wobei die Temperatur auf 20 bis 30° gehalten wird. In einem unter dem Schmelzkessel befindlichen Bottich sind inzwischen 170 k Kalk mit etwa 1000 l Wasser gelöscht worden. Unter gutem Durchrühren wird die Schmelze in den dünnen Kalkbrei mit der Vorsicht eingetragen, dass immer alkalische Reaction nachzuweisen ist. Auf diese Weise entwickeln sich nur wenig Nitrirungsdämpfe. Dann wird aufgekocht, durch eine Filterpresse gedrückt, der Filterpressenrückstand nochmals mit Wasser angerührt, aufgekocht und wieder filtrirt. Der 3. Auswasch bleibt zurück und kommt bei der nächsten Post zur Verwendung. Das nitratosulfosaure Kalksalz wird durch Soda in das Natronsalz umgewandelt, und die Lösung desselben schliesslich in einem eisernen Kasten auf etwa 1500 l eingedampft.

3. Reduction. Die eingedampfte Lösung kommt danach in einen mit Rührwerk versehenen Bottich von etwa 2000 l Inhalt, wird daselbst zum Kochen erhitzt und während einer halben Stunde mit 200 k Eisenspänen versetzt. Dazu laufen innerhalb  $2\frac{1}{2}$  Stunden langsam 100 k Schwefelsäure von  $66^{\circ}$  Bé. Nach 2 bis 3 Stunden werden ev. nochmals 20 k Eisenspäne zugefügt. Die Lösung des nitrosulfosauren Natrons hat dann ihre gelbe Farbe verloren und eine schwach bräunliche angenommen, in Folge Umwandlung in die  $\alpha$ -Naphtylaminsulfosäuren. Die reducierten Brühen werden jetzt behufs Entfernung des Eisens und der Schwefelsäure gekalkt, filtrirt, ausgewaschen und das Kalksalz in das Natronsalz verwandelt. Zur Trennung der isomeren Disulfosäuren dampft man die Lauge in einem eisernen Kasten so lange ein, bis dieselbe eine Concentration von  $28^{\circ}$  Bé. zeigt, und lässt schliesslich durch etwa 8 tägliches Stehen das Schöllkopfsche  $\alpha$ -naphthylamin- $\delta$ -disulfosaure Natron auskristallisiert.

siren. Dasselbe wird dann abfiltrirt, abgepresst und zur Reinigung ev. nochmals umkristallisiert (s. Deltaamidonaphtholsulfosäure). Das von der Schöllkopfschen Disulfosäure befreite Filtrat wird mit 1000 l Wasser, 600 k Salz und 480 k Salzsäure versetzt. Es zeigt dann 28° Bé. Beim Stehen kristallisiert die rohe  $\alpha$ -Naphtylamin- $\epsilon$ -disulfosäure heraus. Auch diese wird nochmals mit Salz umkristallisiert. Bei weiterem Eindampfen wird die sogenannte Säure III, eine  $\beta$ -Naphtylamindisulfosäure erhalten, für welche bisher noch keine passende Verwendung gefunden wurde, weshalb die diese enthaltenen Laugen fortlaufen. Bei langsamem Kristallisieren aus Wasser können die  $\alpha$ -naphtylamindisulfosäuren Natronsalze in farblosen Nadeln erhalten werden. Die Ausbeute an beiden beträgt je etwa 20 Proc.

4. Umwandlung in die  $\alpha$ -Naphtol-disulfosäure. 200 k der umkristallisierten Schöllkopfschen  $\alpha$ -Naphtylamindisulfosäure, = 100 k 100 proc. Salz, werden mit 15 k Soda und 1000 l Wasser möglichst concentrirt gelöst und durch Zusatz von Eis auf 5 bis 10° gebracht. Diese Temperatur wird möglichst gehalten, während 75 k conc. Schwefelsäure unter Röhren in dünnem Strahle einlaufen. In die durch ausgeschiedene  $\alpha$ -Amidonaphthalin- $\delta$ -disulfosäure laufen jetzt 18 bis 20 k Nitrit in 150 k Wasser gelöst ein. Die vollendete Diazotirung zeigt Jodkaliumstärkepapier an. Das Volumen der Diazoverbindung beträgt 1500 l. Diese Diazoverbindung läuft in dünnem Strahle in ein kochendes Gemenge von 250 k Wasser und 15 k conc. Schwefelsäure. Die Masse schäumt auf in Folge entweichenden Stickstoffs. Nachdem alle Diazoverbindung eingelaufen ist, kocht man zur vollständigen Zersetzung noch eine weitere halbe Stunde. Das Volumen beträgt jetzt 2200 l. Man lässt erkalten, wobei sich das Sulfon der beigemengten Schöllkopfschen Monosulfosäure ausscheidet



Dieses wird nach dem Abfiltriren getrocknet und durch Sulfiren mittels 3 bis 5 Th. Schwefelsäure von 66° Bé. in die Disulfosäure umgewandelt.

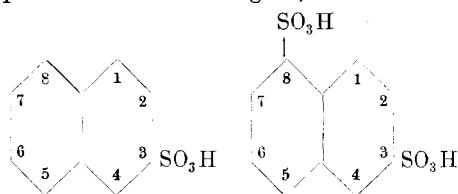
Das von der Monosulfosäure befreite Filtrat wird gekalkt, durch Soda in das Natronsalz verwandelt, schliesslich in eisernen Kästen oder kupfernen Pfannen bis zur Bil-

dung einer Haut eingedampft und dann mit sodaalkalischem Salzwasser ausgesalzen, abfiltrirt und gepresst. Da hierbei immerhin viel verloren geht, so wurde in Zukunft die 2 bis 3 proc. Natronsalzlösung, ohne eingedampft zu werden, direct zur Herstellung von Congo-Echtblau verwandt.

5. Umwandlung in die  $\alpha$ -Naphtol- $\epsilon$ -disulfosäure. 117 k 85,7 proc. = 100 k 100 proc.  $\alpha$ -naphtylamin- $\epsilon$ -disulfosaures Natron werden genau in der vorher angegebenen Weise in die Naphtoldisulfosäure übergeführt. Doch scheidet sich hierbei, nach dem Zersetzen der Diazoverbindung, keine Monosulfosäure ab. Nach dem Kalken u. s. w. erhält man 2900 bis 3000 l einer 2 bis 3 proc. Lösung von  $\alpha$ -naphtol- $\epsilon$ -disulfosaurem Natron, welches direct zur Congo-Echtblaubereitung Verwendung finden kann.

#### V. $\alpha$ -Amidonaphthalin- $\epsilon$ -disulfosäure aus $\beta$ -Naphtalinsulfosäure.

Während auf diese Weise stets 3 Disulfosäuren entstehen, erhält man nur 2 derselben, die  $\alpha$ -Naphtol- $\epsilon$ -disulfosäure und die werthlose Säure III, wenn man von der  $\beta$ -Naphtalinsulfosäure ausgeht,



diese sulfirt, dann nitrit u. s. w.

Da auf diese Weise die Bildung der Schöllkopfschen Disulfosäure ausgeschlossen ist, so erscheint diese Methode zur Herstellung der  $\epsilon$ -Disulfosäure bei Weitem vortheilhafter.

1. Sulfuration und Nitrirung. 200 k  $\beta$ -Naphtalinsulfosäureschmelze, entsprechend 100 k Naphtalin, werden mit 400 k Schwefelsäure von 66° Bé. 20 bis 24 Stunden auf 95 bis 100° im gusseisernen Kessel erhitzt. Dann wurden in bereits beschriebener Weise 85 k Salpetersäure von 40° Bé. bei 25 bis 30° eingelassen. Die gekalkte Lösung der Schmelze beträgt 2000 l.

2. Reduction. Zu dieser kommen direct 200 k Eisen, während unter Röhren 100 k Schwefelsäure, zur Hälfte mit Wasser verdünnt, einlaufen. Nach dem Kalken u. s. w. wird das Natronsalzgemisch angesäuert und mit Kochsalz versetzt, wo bei geeigneter Concentration von 26° Bé. das  $\epsilon$ -disulfosaure Salz ausfällt. Die Ausbeute beträgt vielleicht 27 bis 30 Proc. der Theorie. Die weitere Verarbeitung ist die gleiche, wie vorher beschrieben.

VI.  $\alpha$ -Amidonaphthalin- $\epsilon$ -disulfosäures Zink.

Von vielen Versuchen, die angestellt wurden, die Ausbeute zu erhöhen, lasse ich einen solchen, mit rauchender Säure und bei niedriger Temperatur ausgeführt, folgen, der zugleich in dem unlöslichen Zinksalz ein für die Erkennung der  $\alpha$ -Amidonaphthalin- $\epsilon$ -disulfosäure unfehlbares Mittel nachweist.

1. Sulfuration und Nitrirung. 5 k  $\beta$ -naphtalin-monosulfosäures Natron wurden in 10 k rauchende Schwefelsäure von 23 Proc.  $\text{SO}_3$ -Gehalt 12 Stunden bei  $10^\circ$  eingetragen, danach 12 Stunden auf  $30^\circ$  erwärmt und nochmals 12 Stunden stehen lassen. Die rauchende Säure befand sich in einem mit Rührwerk versehenen Papin'schen Topf (Chemzg. 1893, 284), dieser in einem halben Petroleumfass und konnte durch einen eisernen Ring mittels einer Schraube festgestellt werden. Von aussen wurde mit Eis gekühlt. Während etwa 12 Stunden wurden in die Schmelze 2,9 k Salpetersäure von  $40^\circ$  Bé. mittels eines Glashebers eingelassen, wobei die Temperatur nicht über  $25$  bis  $30^\circ$  stieg. Da die Theorie 2,14 k Salpetersäure beansprucht, so sind demnach etwa 25 Proc. überschüssig zugefügt worden. Man lässt über Nacht stehen und giesst die Schmelze in 50 k Salzwasser. Der schwach gelb gefärbte Niederschlag, die  $\alpha$ -Nitronaphthalin- $\epsilon$ -disulfosäure darstellend, wurde abfiltrirt und gepresst. Das Gewicht der Presskuchen betrug 11 k, die abgelaufene Mutterlauge aber 64 k. Letztere ist vollkommen frei von  $\epsilon$ -Disulfosäure, da eine Probe mit Zinkstaub keine Fällung des Zinksalzes ergibt.

2. Reduction. 5,5 k obiger Nitrosulfosäurepasta wurden in 10 k heissem Wasser gelöst und mit 5 k Schwefelsäure 1:1 (= 2,5 k von  $66^\circ$  Bé.) versetzt. Dann wurden langsam 1,6 k Zinkstaub eingetragen, bis die Masse dick und hell von ausgeschiedenem sauren Zinksalz wurde; Congopapier muss noch stark geblätzt werden. Gewöhnlich erhitzt sich die Masse zum Kochen, sonst wird aufgekocht, wobei das Zinksalz fast weiss wird. Das bei etwa  $60^\circ$  abgesaugte Salz löst man in etwa 18 k kochendem Wasser. Durch beigemengtes Zink bez. Zinkoxyd wird das saure Zinksalz in das neutrale, leichter lösliche übergeführt, weshalb auch beim Stehen nichts auskristallisiert. Erst auf Zusatz von Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaction krystallisiert das Zinksalz weiss heraus. Nach 24 stündigem Stehen saugt man ab, wobei 2,68 k Paste, = 1,08 k trocken erhalten werden. Diese sind 87,1 proc., entsprechen also 0,94 k 100 proc. Salz, was

einer Ausbeute von 26,5 Proc. der Theorie gleichkommt. Was durch Eindampfen der Lauge und nachherigen Zusatz von Kochsalz gewonnen werden kann, ist Säure III, die durch ihre blaue Fluorescenz erkenntlich ist, während sowohl die  $\alpha$ -Amido-, als auch die  $\alpha$ -Naphtol- $\epsilon$ -disulfosäure sich ohne Fluorescenz in Wasser lösen.

Die durch Kochsalz gefällte Nitroverbindung enthält demnach Säure III und zwar 5 Proc.; es ist also nach dieser Richtung hin die Trennung mit Kochsalz keine vollkommene, da zwar sämtliche  $\epsilon$ -Disulfosäure gefällt wird, wobei aber 5 Proc. Säure III mitfallen.

Bei der Übertragung der vorher beschriebenen Methode der Verarbeitung auf die unter V., 1. und 2. beschriebenen Schmelzen wurden entsprechend dem Ansatz:

200 k  $\beta$ -Naphtalinsulfosäureschmelze (= 100 k Naphtalin),  
400 - Schwefelsäure von  $66^\circ$  Bé.,  
85 - Salpetersäure von  $40^\circ$  Bé.

685 k, welche 100 k Naphtalin entsprechen, 19,1 k dieser Schmelze (= 2,8 k Naphtalin = 5 k  $\beta$ -naphtalinsulfosäures Natron) reservirt und davon die eine Hälfte in 25 k, die andere in 50 k Salzwasser eingetragen und in beiden Fällen ziemlich dieselbe Menge Zinksalz erhalten, nämlich 670 g = 18,7 Proc. der Theorie, und 712 g = 20 Proc. der Theorie.

Um zu versuchen, das Zink theilweise durch das billigere Eisen zu ersetzen, wurden 3,07 k der rohen Nitroschmelze mit 15 k Salzwasser gefällt und die erhaltenen 2 k Nitropresskuchen mit 3 k Wasser, 2 k Schwefelsäure 1:1 und 0,6 k Eisenspänen bei  $60$  bis  $70^\circ$  behandelt, wobei sich das saure Eisensalz als silbergraue Masse abschied. Abgesaugt und mit 10 k Wasser unter Zusatz von 35 g Zinkstaub gekocht und filtrirt, wurde nach Zusatz von 0,5 k Salzsäure von  $20^\circ$  Bé. das saure Zinksalz der  $\alpha$ -Amidonaphthalin- $\delta$ -disulfosäure erhalten.

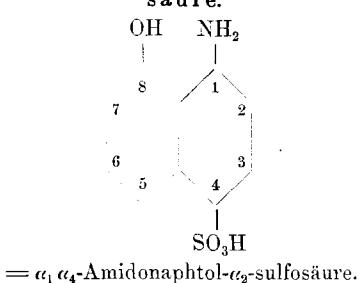
Dasselbe entspricht 250 g 100 proc.  $\alpha$ -Naphtol- $\epsilon$ -disulfosäure, was bei 1,143 k, die theoretisch entstehen sollen, etwa 22 Proc. der Theorie ausmacht.

Der Gesamtverbrauch an Rohmaterialien stellt sich also wie folgt:

200 k  $\beta$ -Naphtalinsulfosäure  
623 - Schwefelsäure von  $66^\circ$  Bé.  
85 - Salpetersäure von  $40^\circ$  Bé.  
3350 - Salzwasser  
7,8 k Zinkstaub  
100 k Salzsäure von  $20^\circ$  Bé.

Ausbeute: 55,8 k  $\alpha$ -Naphtol- $\epsilon$ -disulfosäure, 100 proc.

VII. Über Deltaamidonaphtholsulfosäure.



Die in neuerer Zeit von der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation unter dem Namen Chicago-Blau in den Handel gebrachten Blaumarken, die von der genannten Firma auch auf der Berliner Gewerbe-Ausstellung ausgestellt sind und die sich durch ihre lebhaft grünstichige Nuance und Echtheit auszeichnen, sind die Combinationsprodukte einer Tetrazoverbindung mit der Deltaamidonaphtholsulfosäure. Diese Deltaamidonaphtholsulfosäure entsteht aus der  $\alpha$ -Amidonaphthalin- $\delta$ -disulfosäure durch Verschmelzen mit Ätznatron.

Der ersten Versuche darüber möchte ich kurz erwähnen, weil sie eine Reindarstellung der vorher unter IV., 3. beschriebenen  $\alpha$ -Amidonaphthalin- $\delta$ -disulfosäure nach sich zog.

1. Umkristallisieren der  $\alpha$ -Naphthylamin- $\delta$ -disulfosäure. 50 k disulfosaurer Natronpaste (36 k 100 proc.) wurden mit so viel Wasser mittels directem Dampf gelöst, dass die Lösung etwa 190 k betrug.

Die Lösung erkaltete über Nacht auf etwa 40°, wobei sich die beigemengte Monosulfosäure ausschied. Durch Abfiltriren wurden 174 k Filtrat und 12,8 k Presskuchen erhalten.

25 g dieser Presskuchen verbrauchten 3,6 g Nitrit. Die erhaltene Diazoverbindung lieferte beim Verkochen und nachherigen Erkalten und Abfiltriren 38 Proc. Sulfon der Monosulfosäure. Um die Monosulfosäure ganz rein zu erhalten, wurden die Presskuchen mit 200 k Wasser gelöst, filtrirt und danach mit 190 k Wasser und 6 k Schwefelsäure, 1 : 1, versetzt. Dieselbe kristallisiert dann in Form weisser Krystallblättchen aus.

174 k obigen Filtrats wurden mit 18 k Salzsäure versetzt. Nach einiger Zeit wurde das saure Natronsalz abfiltrirt und gepresst. Die erhaltenen 36 k Presskuchen entsprechen 23 k 100 proc.  $\alpha$ -naphthylamin- $\delta$ -disulfosauren Natrons, enthalten aber immer noch 1 k monosulfosaurer Natron; sie dienten zur Herstellung der Deltaamidonaphtholsulfosäure.

2. Schmelzversuche mit Ätznatron. In einen mit Rührwerk versehenen guss-

eisernen Kessel kommen 2 k Wasser, 12 k Ätznatron und 4 k amidonaphthalin- $\delta$ -disulfosaurer Natron. Das Gemenge wird im Ölbad mittels untergestellten grossen Gas Kochers auf 190° geheizt, zunächst von Morgens bis Abends. Dabei wurde die Schmelze so trocken, dass am nächsten Morgen 1 l Wasser zugefügt und danach das Erhitzen bis Mittag fortgesetzt wurde. Die Schmelze wurde dann auf eiserne Bleche gegossen und danach mittels 30 k Wasser und Salzsäure gelöst, so dass noch eine schwache alkalische Reaction vorhanden war. Dann wurde filtrirt und nochmals 15 k Salzsäure von 20° Bé. zugefügt. Die Deltaamidonaphtholsulfosäure fällt in Form eines braunen Pulvers aus, welches abfiltrirt und von Neuem mit Soda gelöst wurde. Salzsäure fällt aus dieser Lösung die Deltaamidonaphtholsulfosäure in Form eines hellgrauen krystallinischen Niederschlags. Das mit Tetrazoanisol erzeugte Blau zeigt eine sehr grünstichige Nuance.

Bei einem anderen Versuch wurden:

12 k Ätznatron  
3 - Wasser und  
4 -  $\alpha$ -Amidonaphthalin- $\delta$ -disulfosaurer Natron

37 Stunden lang erhitzt. Es gelang, durch vorsichtiges Krystallisiren die Deltaamidonaphtholsulfosäure in farblosen Nadeln zu erhalten.

VIII.  $\varepsilon$ -Amidonaphtholsulfosäure.

Auch die  $\alpha$ -Amidonaphthalin- $\varepsilon$ -disulfosäure lässt sich bekanntlich zu einer  $\varepsilon$ -Amidonaphtholsulfosäure mittels Ätznatrons verschmelzen.

1. Versuch. 6 k Ätznatron wurden in 2 $\frac{1}{4}$  l Wasser in einem gusseisernen, mit Rührwerk und Ölbad versehenen Kessel bei 120° geschmolzen, und 3 k  $\alpha$ -naphthylamin- $\varepsilon$ -disulfosaurer Natron eingetragen. Die Temperatur wurde danach langsam aussen im Ölbad auf 210 bis 215° gesteigert und dabei 5 bis 6 Stunden gehalten; ein Schäumen wurde nicht wahrgenommen. Von Zeit zu Zeit wurden Proben gezogen, um etwa vorhandene, noch unzersetzte Substanz nachzuweisen. Man übergiesst eine solche mit heissem Wasser und fügt etwas Salzsäure hinzu, wobei sich schweflige Säure entwickelt. Bei einigermaassen concentrirter Lösung kristallisiert ein grosser Theil aus, sonst setzt man Salz oder Salzwasser hinzu. Danach wird abgesaugt. Bei viel unzersetzter Substanz machen sich bei abermaligem Lösen kleine Krystallflitterchen bemerkbar, die von unzersetztem, saurem,  $\alpha$ -amidonaphthalin- $\varepsilon$ -disulfosaurer Natron herrühren, im anderen Fall geht Alles leicht in Lösung. Behandelt man einen Theil der Lösung mit Te-

trazodiphenyl, so entsteht bei Gegenwart von viel  $\alpha$ -Naphtylamin- $\epsilon$ -disulfosäure eine reine blaue Farbe, während die neue  $\epsilon$ -Aminonaphtholsulfosäure damit nur einen braunen Niederschlag bildet. Diazotirt man einen anderen Theil der obigen Lösung, so erzeugt die entstandene Diazoverbindung mit  $\alpha$ -Naphtollösung eine carmoisinrothe Farbe, wenn viel unzersetzte Substanz anwesend ist, während die  $\epsilon$ -Aminonaphtholsulfosäure ohne Wirkung ist, weil nur eine Nitrosoverbindung mit Nitrit entsteht. Die Schmelze kommt auf ein Eisenblech und wird danach in etwa 30 k Salzsäure von 12° Bé. gelöst. Es tritt geringe Erwärmung und Abscheidung beider Säuren, der  $\epsilon$ -Aminonaphtholsulfosäure und unzersetzer Substanz ein. Beide wurden abfiltrirt und gepresst, wobei 2,8 k Presskuchen erhalten wurden. Diese nochmals in 6 k Wasser mit 500 g Soda gelöst, ergaben beim Behandeln mit Kochsalz etwa 500 g einer krystallinischen Substanz, die als das saure Natronsalz der unzersetzen  $\alpha$ -Aminonaphthalin- $\epsilon$ -disulfosäure erkannt wurde.

Das Filtrat hiervon, etwa 8,7 k, wurde mit Salzsäure gefällt, abfiltrirt und gepresst. Durch wiederholtes Behandeln dieser Presskuchen mit 3 bis 4 l Wasser, Abfiltriren und Pressen, erhält man schliesslich die reine  $\epsilon$ -Aminonaphtholsulfosäure. Diese wurde nochmals in verdünnter Sodalösung unter Zusatz von etwas Bisulfitlösung aufgenommen und nach dem Filtriren heiss mit Salzsäure gefällt. Nach dem Absaugen und Trocknen wurden 84 g der  $\epsilon$ -Aminonaphtholsulfosäure erhalten, deren Gehalt durch Nitritlösung bestimmt werden kann.

5 g verbrauchten 1,45 g Nitrit; danach war die Säure 100 proc.

2. Versuch. Bei einem 2. Versuch wurde die Schmelze 8 Stunden bei innen 190°, aussen 240 bis 250° erhitzt und dabei weder die eine noch die andere Säure erhalten.

3. Versuch. 450 g  $\alpha$ -amido-naphthalin- $\epsilon$ -disulfosaures Natron, 350 g Ätznatron und 450 g Wasser wurden 7 bis 8 Stunden bei 180 bis 190° im Autoclaven bei einem Druck von 12 Atm. erhitzt und dabei 150 g  $\epsilon$ -Aminonaphtholsulfosäure erhalten. Unzersetzes  $\alpha$ -amidonaphthalin- $\epsilon$ -disulfosaures Natron wurde nicht zurückhalten. Diese Säure gibt mit diazotirter Meldola'scher Base kein brauchbares Schwarz.

### Titrimetrische Zinkbestimmung durch Ferrocyanalkalium.

Von  
Dr. L. L. De Koninck, und Dr. E. Prost,  
ord. Professor I. Assistent für anal. Chemie  
an der Universität Lüttich an derselben Universität.  
(Schluss von S. 468 d. Z.)

Einfluss des Ammoniumnitrates. Bei der Analyse von Erzen muss man häufig in Folge der Verwendung der Salpetersäure zum Lösen der Probe oder zur Oxydation der Eisensalze, mit ammoniumnitrathaltigen Lösungen arbeiten; der etwaige Einfluss dieses Salzes musste also durch Versuche festgestellt werden.

Zur Ausführung derselben wurden 20 cc  $ZnCl_2$ , 50 cc Ferrocyanalkaliumlösung, viertelnormal für Zink, 50 cc  $NH_4Cl$  und 100 cc Wasser angewendet. Nach viertelstündiger Einwirkung wurde mit  $ZnCl_2$  zurücktitriert.

| No. | $NH_4NO_3$ | $ZnCl_2$ zurück | $ZnCl_2$ im Ganzen |
|-----|------------|-----------------|--------------------|
| 1   | 0          | 4,55            | 24,55              |
| 2   | 2 g        | 4,55            | 24,55              |
| 3   | 3 g        | 4,55            | 24,55              |

Das Ende der Reaction lässt sich deutlich erkennen.

Das Ammoniumnitrat beeinflusst mithin in keiner Weise die Analyse, wenigstens in den angewendeten Mengen, welche die der Praxis übertreffen. Wir haben es nicht für nötig gehalten, die Versuche in dieser Richtung weiter auszudehnen.

Einfluss der Salzsäure. Für jeden der folgenden Versuche wurden 20 cc  $ZnCl_2$ , 50 cc Ferrocyanalkaliumlösung, viertelnormal für Zink, 50 cc  $NH_4Cl$  und 110 cc eines Gemenges von Wasser und fünffach normaler Salzsäure in den angegebenen Verhältnissen verwendet.

| No. | HCl | $H_2O$ | $ZnCl_2$ zurück |          | $ZnCl_2$ im Ganzen |          |
|-----|-----|--------|-----------------|----------|--------------------|----------|
|     |     |        | 1. Reihe        | 2. Reihe | 1. Reihe           | 2. Reihe |
| 1   | 10  | 100    | 5,00            | 4,85     | 25,00              | 24,85    |
| 2   | 20  | 90     | 4,80            | 4,71     | 24,80              | 24,71    |
| 3   | 30  | 80     | 4,75            | 4,56     | 24,75              | 24,56    |
| 4   | 30  | 80     | 4,60            | —        | 24,60              | —        |
| 5   | 40  | 70     | 4,40            | 4,46     | 24,40              | 24,46    |
| 6   | 50  | 60     | 4,20            | 4,21     | 24,20              | 24,21    |
| 7   | 50  | 60     | 4,40            | —        | 24,40              | —        |
| 8   | 60  | 50     | 4,05            | 3,91     | 24,05              | 23,91    |
| 9   | 70  | 40     | 3,75            | 3,72     | 23,75              | 23,72    |

Gerade so wie in den Versuchen über den Einfluss des Ammoniumchlorides wird man den Regelmässigkeitsunterschied zwischen den Resultaten der ersten und zweiten Reihe bemerken. Der Grund hierfür ist derselbe wie in dem vorhergehenden Falle: Die Titration für die zweite Reihe wurde erst nach zeitweiligem Digeriren — 20 Minuten bei No. 1 bis 40 Minuten bei No. 9 — ausgeführt, während für die erste Reihe unmittel-