

Werthbestimmung von Borax.

Von

J. George Heid.

Der Handelswerth des Borax ist selbstverständlich abhängig von seinem Gehalt an borsaurom Natron



Da es nun bis jetzt noch nicht gelungen ist, die Borsäure in einer unlöslichen Verbindung in wägbare Form zu bringen, so führt man die Handelsanalyse gewöhnlich in der Weise aus, dass man alle Beimengungen bestimmt, die Summe der letzten von 100 abzieht und die Differenz als krystallisirten Borax in Rechnung stellt.

Da jedoch die Anzahl der Beimengungen häufig sehr gross ist und die Analyse in Folge dessen viel Zeit in Anspruch nimmt, so dürfte die folgende von mir vielfach erprobte Methode der eben erwähnten vorzuziehen sein.

Von der zu untersuchenden Boraxprobe wiege man 10 g ab, löse dieselben in Wasser, filtrire in einen 250 cc fassenden Kolben und fülle auf bis zur Marke.

125 cc der gut geschüttelten Lösung verwende man alsdann zur Bestimmung des Gehaltes an Chlornatrium. Sollte der Chlorgehalt sehr hoch sein, so nehme man dem entsprechend weniger. Die Analyse kann indess nicht volumetrisch ausgeführt werden, da die Boraxlösung nicht neutral reagirt und da auch überdies bei neutralisirten Lösungen ausser Chlorsilber borsaures Silber ausfallen würde. Man muss deshalb diese Bestimmung gewichtsanalytisch ausführen, wobei man für genügenden Zusatz von Salpetersäure Sorge zu tragen hat.

Eine andere Probe: 25 cc der Boraxlösung bringe man in einen Rundkolben, verdünne mit Wasser, setze Salzsäure im Überschuss zu und erhalte die Lösung etwa 5 Minuten im Kochen, indem man dem Kolben eine schräge Haltung gibt. Den Kolbeninhalt, der die Gesamtboraxmenge in Form von Chlornatrium und freier Borsäure enthält, bringt man in eine Porzellanschale und verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne, wobei auch die überschüssige Salzsäure entweicht.

In diesem Rückstand bestimmt man nun den Gehalt an Chlornatrium, zieht hiervon das vorher gefundene Chlornatrium ab und rechnet die Differenz auf borsaures Natrium um.

Die letztere Chlorbestimmung kann sowohl gravimetrisch als auch volumetrisch ausgeführt werden. Im ersteren Falle löse

man den Rückstand in Wasser auf, filtrire die Lösung und führe die Bestimmung nach Zusatz der nöthigen Menge Salpetersäure in der üblichen Weise zu Ende.

Zieht man die maassanalytische Methode vor, so muss man erst die freie Borsäure entfernen, indem man den Rückstand mehrmals mit absolutem Alkohol behandelt, worin die Borsäure ziemlich leicht löslich, Chlornatrium dagegen unlöslich ist; den Rückstand löst man alsdann in Wasser, bringt die Lösung auf ein bestimmtes Volum und ermittelt in einem aliquoten Theile derselben den Gehalt an Chlornatrium durch Titration mit $\frac{n}{10}$ Silbernitratlösung.

Erfahrungen

aus der Farbenfabrikation II.¹⁾

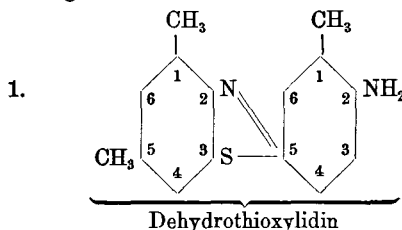
Von

Ludwig Paul.

A. Farbstoffe aus Dehydrothiobasen.²⁾

Die Bedeutung der sogenannten Ingrain-Primulinfarbstoffe beruht in erster Linie auf deren Fähigkeit, sich auf der Faser zu bilden und infolge dieser Bildungsweise hervorragende Waschechtheit zu zeigen. Erst später wurden durch Combination der Diazoverbindungen dieser Thiobasen mit Naphtolsulfosäuren wasserlösliche Farbstoffe hergestellt, die durch ihre feurige blaustichige Nüance und durch die Fähigkeit, ungebeizte Baumwolle anzufärben, ausgezeichnet waren. Die Erfahrungen, die ich bei der Ausführung letzterer Versuche gesammelt habe, sollen im Nachstehenden beschrieben werden.

I. Dehydrothioxylidin und Isothioxylidin. Bei der Behandlung des m-Xylidins mit Schwefel entstehen 2 Thioverbindungen:

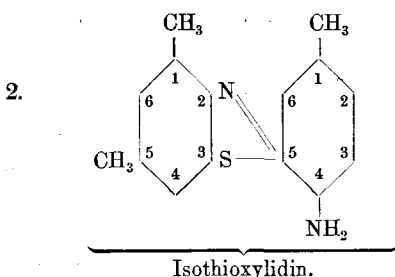


und

¹⁾ Diese Zeitschrift 1896, S. 520 bis 524 und 556 bis 564.

²⁾ Diese Zeitschrift 1895, S. 346.

Schultz, Chemie des Steinkohlentheers Bd. II, S. 148.

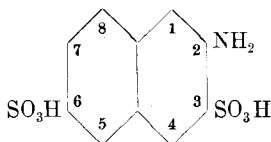


Von diesen dient No. 1, das Dehydrothioxylylidin, zur Darstellung von Erika und Salmroth, während No. 2, das Isothioxylylidin, das Rohmaterial für Eminroth abgibt, von denen allerdings nur noch die Erikafarbstoffe von der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in den Handel gebracht werden. Beide Thioxylylidine unterscheiden sich durch ihr Verhalten gegen Salzsäure von einander. Während das Dehydrothioxylylidin in Salzsäure von 20° Bé. löslich ist, ist das Isothioxylylidin darin absolut unlöslich; dies verschiedene Verhalten dient zur Trennung beider.

1. Dehydrothioxylylidindiazotirung. Das Dehydrothioxylylidin kommt als Sulfatpaste zur Anwendung und enthält gewöhnlich 28—30 Proc. Trockensubstanz.

40 k Sulfatpaste wurden zum Zweck der Diazotirung mit 40 k Salzsäure von 20° Bé. angerührt und über Nacht stehen lassen, wobei vollkommene Lösung eintritt. Zu dieser Lösung fügt man etwa 50 k Eis und lässt langsam 10,9 k einer 25 proc. Nitritlösung, die mit 11 k Eiswasser verdünnt war, einlaufen. Etwaiger Nitritüberschuss gibt sich durch den Geruch zu erkennen; oder man fällt eine Probe mit Salpeterlösung und prüft nach dem Abfiltriren das Filtrat auf salpetrige Säure mittels Jodkaliumstärkepapiers. Diese Diazoverbindung wird möglichst schnell hergestellt, um das Ausscheiden derselben zu verhindern. Ehe dies geschieht, wird dieselbe auf 250 l mit Wasser verdünnt und, wenn nothwendig, filtrirt.

2. Salmroth. Die so erhaltene Diazoverbindung des Dehydrothioxylylidins läuft in 120 k einer 10 proc. Amido-R-Säurelösung ein



(durch Behandeln der entsprechenden β -Naphtholdisulfosäure mit Ammoniak erhalten), in welcher 50 k Soda gelöst sind. Die Combination findet in einem Bottich statt, der mit Rührwerk und Dampfschlange versehen ist. Nach etwa 3 stündigem Durchrühren wird aufgekocht, und der unlösliche

Farbstoff auf Kastenfiltern gesammelt. Zur Reinigung wird die Farbstoffpaste nochmals mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt, aufgekocht, wobei der letzte Rest eines braungelben Farbstoffs extrahirt wird. Eine Probe des abfiltrirten Farbstoffs löst sich rein gelbroth, ohne jede braungelbe Ausblühung. Der Farbstoff wird sodann gepresst und getrocknet. Die Ausbeute beträgt 17 k, welche mit 15 Proc. Glaubersalz abgeschwächt, als Salmroth in den Handel gebracht wurden. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle gelblich roth, sog. lachsfarben.

3. Erika. Dieser Farbstoff stellt das Combinationsproduct der unter 1 erhaltenen Diazoverbindung des Dehydrothioxylylidins und der α -Naphthol- ϵ -Disulfosäure dar. Auch hierbei waren die Ausbeuten an Farbstoff sehr mangelhaft, selbst wenn die Componenten im Zustande grösster Reinheit sich befanden. Es bestätigt sich dadurch eine von mir wiederholt gemachte Beobachtung, dass die mit einem grossen Säureüberschuss hergestellten Diazoverbindungen, namentlich wenn sich diese von Aminen mit etwas complicirter Constitution ableiten, in den seltensten Fällen reine Farbstoffe mit guter Ausbeute liefern. Vielmehr wird letzteres erst erreicht, wenn die Diazoverbindungen durch Kochsalz, Glaubersalz, Salpeter, essigsaures Natron u. s. w. abgeschieden und durch Abfiltriren von dem bei der Diazotirung angewandten Säureüberschuss u. s. w. befreit werden. Es ist wahrscheinlich, dass in neuerer Zeit zur Erhöhung der Ausbeute ein wie oben angedeutetes Verfahren eingehalten wird. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle zart bläulich roth.

4. Eminroth. a) Umwandlung des Isothioxylylidinchlorids in das Sulfat. 80 k trocknes Isothioxylylidinchlorid wurden langsam in 160 k Schwefelsäure von 66° Bé. eingetragen, wozu 12 bis 24 Stunden nothwendig sind. Dies geschieht in einem grossen Bleikessel, der mit Rührwerk und Deckel versehen ist. Die sich entwickelnden salzsauren Dämpfe gehen durch ein Thonrohr in einen Kanal und von dort in den Schornstein. Der Bleikessel steht in einem grösseren, als Wasserbad zu benutzenden Holzbottich, und kann dadurch die in ersterem befindliche Schmelze auf 50° geheizt werden. Hierbei löst sich das unlösliche salzsaure Isothioxylylidin als Sulfat in der überschüssigen Schwefelsäure. Die schwefelsaure Lösung kommt jetzt in einen mit Hahn versehenen Thontopf, aus dem sie in dünnem Strahl in eiskaltes Wasser einläuft und sich dabei in Form eines leicht diazotirbaren Gerinnsels abscheidet. Der Bottich hat einen

Durchmesser von 165 cm und 10 cm Höhe entsprechend 220 l Inhalt. Derselbe ist bis zu 30 cm hoch mit Wasser gefüllt, entsprechend etwa 700 l Wasser, die mit 200 k Eis versetzt werden. Nach dem Einlass der schwefelsauren Lösung beträgt die Höhe der Flüssigkeit 50 cm = 1160 l. Danach wird der Bottich ganz mit Wasser gefüllt, und der Inhalt sich über Nacht klären lassen. Der mittlere Theil ist ziemlich klar und läuft mittels eingelegter Heber durch ein Wollenfilter. Betrug die Höhe der Flüssigkeit vor dem Abziehen 66 cm, so entspricht dies einem Volumen von 1450 l, von welchen aber noch etwa 80 l Isothiopyridinchlorid (so viel betrug das Volumen des trockenen Chlorids) abziehen sind, um die Verdünnung der Schwefelsäure zu ermitteln. 1450 l weniger 80 l = 1370 l enthalten 160 k Schwefelsäure. Dann aber muss bei einer Höhe der Flüssigkeit von 20 cm nach dem Abziehen des klaren Theils nach derselben Rechnung 46 k Schwefelsäure enthalten sein.

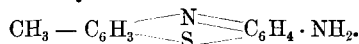
b) Diazotirung. Man verdünnt wieder mit Wasser auf 50 cm Höhe, versetzt mit so viel Eis, dass die Temperatur etwa 5 bis 10° bleibt, während 20 k Nitrit als 10 proc. Lösung hinzulaufen. Die letzten 4 k Nitrit werden nach Bedarf, je nach dem Verschwinden der Nitritreaction, zugegeben, so dass immer ein deutlicher Überschuss an salpetriger Säure wahrzunehmen ist. Der Bottich ist nun annähernd gefüllt und sein Inhalt zeigt nur einige wenige Klümpchen nicht diazotirten Sulfats. Am nächsten Morgen wird die Diazoverbindung durch eine grosse Holzfilterpresse durch ihren eignen Druck filtrirt; die letztere stand etwa 2 m unter dem Boden des Bottichs. Das Filtriren nimmt etwa einen Tag in Anspruch. Der Rückstand in der Presse wird 2 mal mit je 200 l Wasser angerührt, abfiltrirt und so ausgewaschen.

c) Combination mit Schaeffer'scher β -Naphtholsulfosäure. In einer eisernen Wanne werden 52 k 100 proc. Schaeffer'sches Salz und 70 k Soda in etwa 1200 l Wasser mittels Dampf gelöst, und die Lösung nach dem Erkalten und Klären in einen darunter stehenden, mit Rührwerk versehenen, etwa 4000 l haltenden Bottich gehebert. Während das Rührwerk geht, läuft die Diazoverbindung in dünnem Strahle ein. Danach wird aufgekocht und der gebildete Farbstoff durch 30 bis 50 k Salz gefällt. Nach dem Abfiltriren, Pressen und Trocknen beträgt dessen Menge etwa 130 k. Der Farbstoff — Eminroth — ist sehr schwer in Wasser löslich und färbt gechromte Wolle absolut walkecht roth.

Bei später ausgeführten Partien wurde das Isothiopyridinchlorid nicht mehr getrocknet, sondern in Form eines groben, feuchten Pulvers (130 k feucht = 80 k trocken) in die Schwefelsäure eingeührt.

Auch andere Combinationen sind versucht worden. So entstehen mit der α -Naphthol- α -sulfosäure und R-Salz zwar blauere, aber weniger walkechte Färbungen.

II. Dehydrothiotoluidin.



Die Einwirkung von Schwefel auf p-Toluidin wurde zuerst von der Firma Dahl & Co. in Elberfeld versucht und dieser auf die Herstellung von Thioparatoluidin das Pat. No. 35 790 ertheilt³⁾, welches später fallen gelassen wurde. Während hierbei nur wenig Dehydrothiotoluidin gebildet wird, erhalten Cassella & Co. in der durch das Pat. No. 53 938 geschützten Methode, welche sich durch Anwendung von Naphtalin als Verdünnungsmittel charakterisirt, bis zu 70 Proc. dieser Base vom Schmelzpunkt 191°. Man kann aber ebensogut mit einem Überschuss von p-Toluidin arbeiten, der dann gewissermaassen die Stelle des Verdünnungsmittels vertritt.

1. Dehydrothiotoluidin mit überschüssigem p-Toluidin. 6 k p-Toluidin werden in einem gusseisernen, mit Rührwerk versehenen Kessel (Fig. 240) mit 1,5 k Schwefel langsam auf 190 bis 195° erhitzt. Dabei geht zunächst Wasser und Toluidin über, dann Toluidin allein, welche sich in der Vorlage einer grossen tubulirten Glasflasche A condensiren. Da die Enden der Verbindungsröhren nur mit Schlauch und Quetschhahn geschlossen sind, kann das sich etwa in denselben condensirende p-Toluidin zur Vermeidung ev. auftretender Verstopfungen durchstossen werden.

In der Vorlage B befinden sich 6 k Natronlauge von 40° Bé. und 6 k Wasser, um den sich entwickelnden Schwefelwasserstoff aufzunehmen. Nachdem 5 Stunden bei 190 bis 210° erhitzt wurde, entfernt man die Vorlagen und setzt in den Tubus bei X eine weite, abwärtsgebogene Glasröhre ein, um das p-Toluidin abzudestilliren (Fig. 241). Zu diesem Zweck steigert man die Temperatur innerhalb weiterer 2½ Stunden auf 300°, wobei 2,7 k p-Toluidin überdestilliren, einschliesslich desjenigen, welches sich in der Vorlage A condensirte. Der Destillationsrückstand, welcher 3 k beträgt und aus unreinem Dehydrothiotoluidin besteht, wird mittels 14,5 k Wasser und 9,6 k Schwefel-

³⁾ Schultz, Chemie des Steinkohlentheers Bd. II, S. 1146, 1263.

säure von 66° Bé. kochend gelöst. Die filtrirte saure Lösung wird in etwa 200 l Wasser gegossen, wobei sich das basische Thiobasissulfat abscheidet. Die abfiltrirte Paste beträgt 34,5 k und ist nach der Bestimmung mit einer 10 proc. Nitritlösung 8,2 proc., entsprechend 2,8 k Thiobasissulfat 100 procentig. Da nun 3,3 k p-Toluidin in Reaction traten und diese theoretisch 3,7 k Dehydrothiitoluidinsulfat geben müssten, so sind 75,7 Proc. der Theorie entstanden.

giesst die Schmelze in ein heisses Gemisch von 8 k Schwefelsäure von 66° Bé. und 12 k Wasser und erhitzt die krümelige Masse mittels einer Dampfschlange, wobei das Naphtalin schmilzt; beim Stehen über Nacht erstarrt dasselbe. Danach hebt man den Kuchen ab, filtrirt durch Jute und presst den zerkleinerten Naphtalinkuchen, behufs Befreiung von der schwefelsauren Lösung, ab. Letztere wird in 150 k Wasser gegossen, das ausgeschiedene basische Sulfat abfiltrirt

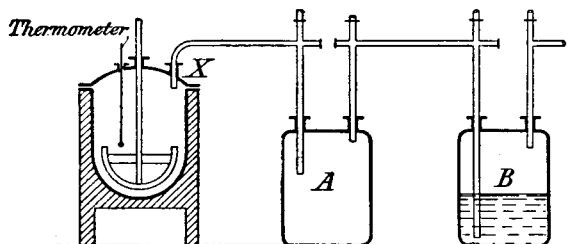


Fig. 240.

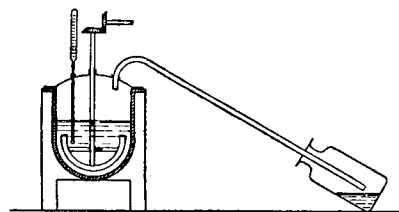


Fig. 241.

2. Dehydrothiitoluidin mit Naphtalin nach Pat. No. 53 938. In einen 10 l fassenden gusseisernen, innen emaillirten sogenannten Papin'schen Topf (Fig. 242), kommen 2 k p-Toluidin, 1,6 k Schwefel und 2 k Naphtalin, welche durch einen untergestellten Gaskocher langsam auf 190° erhitzt werden. Schon bei 120° ist alles geschmolzen,

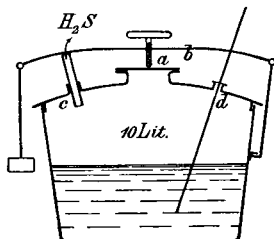


Fig. 242.

und der Schwefel gelöst, aber erst bei 190° beginnt Schwefelwasserstoffentwicklung. Der Deckel wird mit Hilfe einer Asbestschnur und Mennige aufgedichtet und nachdem alles geschmolzen ist, aufgesetzt. Ein mit einer Schraube *a* versehener Bügel *b* drückt den Deckel an und dient gleichzeitig als Sicherheitsventil, sofern bei zu stürmischer Entwicklung von Schwefelwasserstoff sich die Schraube bei *a* hebt und die Dämpfe entlässt. Die Tuben bei *c* und *d* dienen zur Abführung des Schwefelwasserstoffs und Einsetzen eines Thermometers. Sobald die Temperatur 190° erreicht ist, wird der Deckel durch Auflegen des Bügels geschlossen und während 6 Stunden auf 190 bis 210° erhitzt. Nach dieser Zeit hat die Schwefelwasserstoffentwicklung nachgelassen, ohne jedoch vollständig aufzuhören. Man

und einmal ausgewaschen. Da 50 g Paste, mit 400 cc Wasser angerührt und mit 25 cc Salzsäure von 12° Bé. versetzt, 0,8 g Nitrit zur Diazotirung verbrauchen, so ist die Paste 5,49 proc., 20 k Paste entsprechen also 1,1 k 100 proc. Sulfat. Aus 2 k p-Toluidin sollten theoretisch 2,24 k Sulfat entstehen; die erhaltenen 1,1 k entsprechen also 50 Proc. der Theorie.

Das nach letzterer Methode erhaltene schwefelsaure Dehydrothiitoluidin sieht gelber aus, während das nach 1 gebildete ein dunkleres und grünlicheres Ansehen zeigt.

Farbstoffe aus Dehydrothiitoluidin.

1,1 k Thiobase, entsprechend 20 k einer 5,4 proc. Paste, wurden mit 80 k Wasser angerührt und mit 1,29 k einer 25 proc. Nitritlösung und 3,7 k Salzsäure von 12° Bé. (= 4 Mol.) diazotirt. Diese so erhaltene Diazoverbindung läuft zu 59 k einer 3 proc. Lösung von α -Naphtol- δ -disulfosäure, entsprechend dem Verhältniss 1 Moleküls mit 10 Proc. Überschuss, die 2,5 k Soda enthält, um die überschüssig angewandte Salzsäure zu binden. Die Combination verläuft glatt. Nach einiger Zeit wird aufgeköcht, der Farbstoff durch Zusatz von Kochsalz abgeschieden, abfiltrirt, gepresst und getrocknet. Die Ausbeute beträgt 2,4 k, die ungebeizte Baumwolle gelblicher und kräftiger als Geranin 2 B der Farbenfabriken anfärben.

Beim Lösen in Wasser lässt der Farbstoff Rückstand, der der Diazoverbindung entstammt, die niemals klar und rückstandsfrei erhalten werden konnte. Versetzt man eine wässrige kochende Lösung des Farbstoffs mit Alaun, danach mit Ammoniak,

so kann aus der durch Filtriren von der gefällten Thonerde, die alles Unlösliche niederschlägt, durch Aussalzen ein völlig rückstandsfreier Farbstoff gewonnen werden, der aber in seiner Nüance beim Färben auf Baumwolle noch gelblicher ausfällt.

Ersetzt man die α -Naphthol- δ -disulfosäure durch die ϵ -Disulfosäure, so erhält man einen ähnlichen, aber noch gelblicher färbenden Farbstoff.

Dasselbe gilt für die α -Naphthol- α -monosulfosäure NW.

Alle diese Farbstoffe erreichen an Klarheit und bläulichen Ton nicht die vorher erwähnten Erikafarbstoffe aus Thioxilidin, weshalb von einer Fabrikation derselben abgesehen wurde.

B. Salicylsäurefarbstoffe.

Die Salicylsäurefarbstoffe gehören ähnlich dem Alizarin zu den lackbildenden Farbstoffen, welche deswegen nur auf mit Chromsalzen gebeizter Wolle gefärbt werden. Die Färbungen besitzen eine ausserordentliche Widerstandsfähigkeit gegen Licht und Walke. Die Darstellungsmethoden einiger einfacher Vertreter dieser Farbstoffklasse, des Flavazols, Alizarin gelbs u. s. w., welche vor einigen Jahren von der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation versuchsweise in den Handel gebracht wurden, sollen hier beschrieben werden.

I. Darstellung von Flavazol. 5,5 k p-Toluidin werden in einem 20 l-Thontopf mit 10 k kochendem Wasser übergossen, und die geschmolzene Masse zu einer Mischung von 50 k kaltem Wasser und 25 k Salzsäure von 12° Bé., die sich in einem 200 l-Thontopf befindet, gefügt. Nach der Abkühlung mit etwa 20 k Eis, werden 14 k 25 proc. Nitritlösung (= 3,5 k 100 proc.), mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, zugelassen, wobei darauf zu achten ist, dass eine schwache Nitritreaction einige Zeit andauert, etwa 5 Minuten. Das Gesamtvolumen beträgt jetzt etwa 150 l, incl. der nachträglich zugefügten 15 k Eis. In einen 800 l-Bottich kommen etwa 20 cm hoch Wasser (= 226 l), dann 25 k Natronlauge von 40° Bé. und 4 k Salicylsäure. Durch vorsichtiges Ingangsetzen des Rührwerks tritt mit Leichtigkeit Lösung ein. Danach läuft die Diazoverbindung in dünnem Strahle etwa $\frac{3}{4}$ Stunden in die alkalische Salicylsäurelösung ein. Zur Entfernung eines dabei entstandenen Niederschlages filtrirt man die Farbstofflösung durch 1 bis 2 Kammern einer kleinen Filterpresse und wäscht mit vielleicht 2 mal 50 l warmem Wasser nach. Die filtrirte Flavazollösung wird auf 50

bis 60° erwärmt, mit etwa 25 k HCl von 12° Bé. gefällt, und die abgeschiedene Farbstoffsäure auf 2 Kastenfiltern gesammelt. In einem 200 l-Bottich wird dieselbe mit 5 k Soda, welche in 25 k Wasser gelöst sind, in das Natronsalz verwandelt. Letzteres wird wieder auf 2 Kastenfiltern gesammelt, abgepresst und dabei 35 k Presskuchen erhalten. 3 kleine Posten à 12 bis 13 k werden mit 5 k Glaubersalz abgeschwächt und dadurch 45 bis 46 k Flavazol extra erhalten; die Marke Flavazol aber, wenn Flavazol extra mit 60 Proc. Glaubersalz abgeschwächt wird.

II. Naphthylamin-Azo-Salicylsäure. 7,2 k α -Naphthylamin werden geschmolzen in einem kochendem Gemisch von 360 k Wasser und 10 k Salzsäure von 12° Bé. gelöst, und die Lösung nach dem Erkalten filtrirt. In das Filtrat fließen unter Rühren 30 k Salzsäure von 12° Bé. in dünnem Strahl, wobei sich das salzsaure Naphthylamin flockig ausscheidet. Mittels 14 k 25 proc. Nitritlösung erfolgt Diazotirung, und die erhaltene Diazonaphthalinlösung fliesst in eine Lösung von 21 k Salicylsäure in 80 k Wasser und 60 k Natronlauge von 40° Bé. Nach 12 stündigem Durchrühren wird aufgekocht und durch eine Filterpresse filtrirt. Das Filtrat wird bis zur schwach sauren Reaction mit Salzsäure versetzt, die Farbstoffsäure abfiltrirt und in der beim Flavazol angegebenen Weise weiter verarbeitet.

Während durch Flavazol auf gechromter Wolle rein gelbe Färbungen entstehen, ist die Nüance des Naphthylamin-A-Salicylsäurefarbstoffes bräunlicher.

III. Alizarin gelb R. Dieser Farbstoff wird in der gleichen Weise aus p-Nitranilin und Salicylsäure gebildet. Aus 2,8 k Nitranilin, dessen Diazotirung in d. Z. 1896, S. 520 bis 24 (Heft 17) eingehend beschrieben ist, werden mittels 2,8 k Salicylsäure und 11 k Soda, nach dem Zusatz von 150 k Salzwasser, 14,8 k abfiltrirte Paste erhalten, die 3,4 k trocknen Farbstoff als Natronsalz enthalten. Durch Behandeln mit 7 k Salzsäure von 12° Bé. und Abfiltriren der Farbstoffsäure, werden 11,5 k 26,7 proc. Paste gewonnen, die 3,07 Trockensubstanz entsprechen. Beim Ausfärben auf gechromter Wolle stellt sich die Nüance des Alizarin gelbs R etwas röthlicher als diejenige von Flavazol dar.

IV. m-Diamidodiphenylsäure-Azo-Salicylsäure. Bei der von mir vor etwa 10 Jahren¹⁾ ausgeführten Bearbeitung der

¹⁾ Schultz, Chemie des Steinkohlentheers, Bd. II, S. 118, 323 u. 1328.

²⁾ G. Schultz u. P. Julius, Farbstofftabellen 1888, S. 18 u. 19.

m-Diamidodiphenylsäure zum Zweck der Einführung dieser Säure in die Farbentechnik, wurde auch ein Combinationsproduct mit Salicylsäure erhalten, welches gechromte Wolle noch grünstichiger anfärbte als Flavazol.

C. Tropäolin, Metanilgelb und Orange.

Diese Farbstoffe gehören mit zu den ältesten Azofarbstoffen. Die nachstehend beschriebenen Darstellungsmethoden sollen einen Einblick gewähren über die in den verschiedenen Fabriken üblichen Verfahren.

I. Tropäolin 00 (Orange IV).

1. Sulfanilsäure. 9 k Anilinöl werden in 10 k Schwefelsäure von 66° Bé. eingerührt und die Mischung darauf im Ölbad 7 bis 8 Stunden bei 215° erhitzt. Zwei solcher Ansätze werden mit 11 k Soda und wenig Wasser gelöst, filtrirt und mit Salzsäure gefällt. Dies geschieht in einem etwa 1500 l haltenden Bottich, der mit Rührwerk und Bleischlange für Dampfheizung oder Wasserkühlung versehen ist, der dadurch zunächst nur $\frac{1}{4}$ gefüllt wird. Zur Entfernung kleiner Mengen Anilin wird etwa $\frac{1}{2}$ Tag gekocht und danach bis zu $\frac{3}{4}$ Inhalt des Bottichs mit Wasser verdünnt. Durch Stehen lässt man die Lösung sich klären und ev. unter Benutzung der Wasserkühlung sich auf 30° abkühlen. Die filtrirte Lösung von sulfanilsaurem Natron wird mit Salzsäure gefällt, und die abgeschiedene Sulfanilsäure auf einer Nutsche abgesaugt. Die feuchte Paste wird gewogen und von einer Durchschnittsprobe mittels eingestellter Nitritlösung eine Gehaltsbestimmung gemacht.

2. Diazotirung der Sulfanilsäure und Kuppelung mit Diphenylamin. Die Hälfte der so erhaltenen Sulfanilsäure kommt mit Eis, berechneter Nitritlösung und so viel Wasser in einen 1500 l haltenden Bottich, dass derselbe etwa bis zu $\frac{2}{3}$ gefüllt ist. In diese Mischung laufen 10 k schwache Schwefelsäure von etwa 60° Bé. während $\frac{1}{2}$ Stunde ein, wobei die Temperatur auf 10 bis 15° sich steigern darf und nach einigem Stehen eine schwache, aber deutliche Nitritreaction bestehen bleibt.

Inzwischen werden 18 k Diphenylamin mit 63 k schwacher Schwefelsäure und Wasser in einem Bleitopf von 60 cm Höhe und 40 cm Durchmesser, durch von aussen zutretenden Dampf (ohne Wasser), gelöst, wobei durch den bei *a* mit Schlauch und Quetschhahn versehenen Stutzen das gebildete Condensationswasser abfließt. Während etwa 10 Stunden läuft die saure Diphenylaminlösung in dünnem Strahl aus dem an dem Bleitopf angebrachten

Hahn in die oben erhaltene Diazobenzolsulfosäure, wobei ein vor dem Hahn hängender Bleikamm, den einfließenden Strahl noch weiter vertheilt. Für ein gutes Durchrühren sorgt ein in dem Mischungsbottich angebrachtes doppeltes Rührwerk.

Nachdem die Combination vollzogen ist, fließt die gebildete Farbstoffsäure aus dem mit Schlauch und Quetschhahn versehenen Stutzen *a* (Fig. 243) in das untergesetzte Kastenfilter, die saure Brühe aber durch den

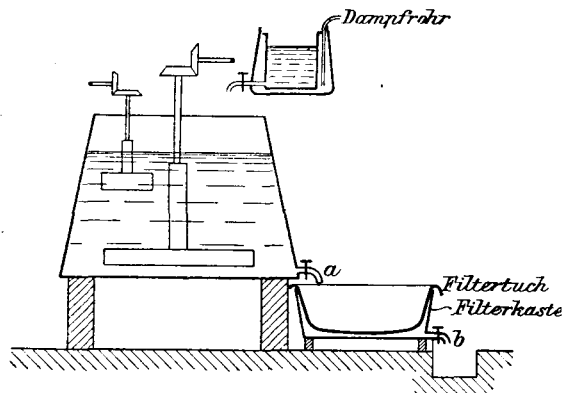


Fig. 243.

Stutzen *b* in den Kanal. Die abfiltrirte Farbstoffsäure wird direct auf dem Filter etwa 3mal ausgewaschen.

In einem andern Bottich befindet sich eine verdünnte kochende wässrige Lösung von Potasche, in welche die vorher erhaltene Tropäolinsäure eingetragen und in das Kaliumsalz verwandelt wird. Von da läuft die schwach alkalische Kaliumsalzlösung durch ein Drahtsieb, um Holztheile u. s. w. zu entfernen, in einen grossen eisernen Kocher, der mit Dampf- und Steigrohr versehen ist.

Man schliesst zunächst den Hahn *b* (Fig. 244) des Steigrohres, öffnet den bei *a* am Kühlrohr angebrachten und lässt danach durch das Dampfrohr *c* Dampf einströmen, wodurch die Lösung längere Zeit im Kochen erhalten wird. Dabei destillirt etwa noch vorhandenes Diphenylamin über, welches sich mit den übergehenden Wasserdämpfen im Kühlrohr condensirt und in *d* aufgefangen wird. Ist das übergehende Destillat frei von Diphenylamin, also klar, so wird Hahn *a* geschlossen und *b* geöffnet. Dadurch steigt die Lösung in *b* hoch, geht durch eine mit starkem Segeltuch bespannte Presse und dann in ein Reservoir von etwa 2000 l Inhalt. Hier bleibt die Lösung mehrere Tage stehen, wobei das Kaliumsalz der Tropäolin-Farbstoffsäure auskristallisirt und danach mittels einer Handpumpe in eine Presse mit Holzrahmen gedrückt wird. Die weitere Verarbeitung ist die bekannte.

3. Sulfanilsäure nach der Backmethode. Eine andere Methode zur Herstellung der Sulfanilsäure besteht darin, dass man das anfänglich erzeugte saure Sulfat in Backöfen erhitzt, wodurch die Umwandlung in Sulfanilsäure glatter und ohne Überhitzung von Statten geht. Diese Methode ist die wohl jetzt allgemein angewandte.

a) Saures Sulfat. In einem mit Rührwerk versehenen gusseisernen Kessel (Fig. 245)

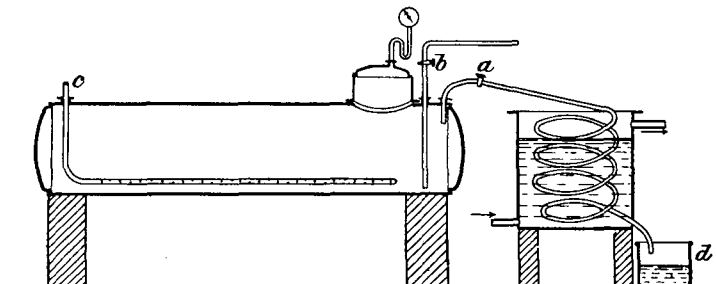


Fig. 244.

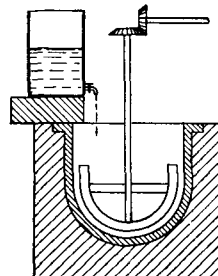


Fig. 245.

befinden sich 27 k Schwefelsäure von 66° Bé. In diese laufen aus einer Blechkanne, die mit einem kleinen Messinghahn versehen ist, innerhalb mehrerer Stunden in dünnem Strahle 24 k Anilinöl. Die Ausbeute an saurem Sulfat $C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot H_2SO_4$ beträgt 49,6 bis 49,7 k. Während der Einlauf 3 bis 4 Stunden in Anspruch nimmt, sind noch weitere 3 bis 4 Stunden nothwendig, um Alles fein zu zerühren.

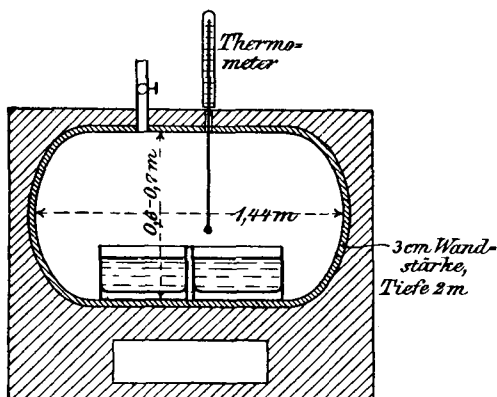


Fig. 246.

b) Erhitzen im Backofen. 32 k des sauren Sulfats kommen in einen eisernen Kasten, der auf einem eisernen Stangenwerk ruht, so dass die untere Fläche nicht direct auf der Sole des Backofens steht. Der Backofen besteht aus einem gusseisernen Hohlkörper, der im Durchschnitt das Aussehen einer flach gedrückten Ellipse zeigt (Fig. 246). Derselbe ist in der oberen Wandung mit einem kleinen Schornstein versehen, aus dem mittels einer verstellbaren Klappe die heisse Luft ent-

lassen, und damit die Temperatur erniedrigt werden kann. Ein eingesenktes Thermometer gibt Aufschluss über die im Ofen herrschende Temperatur, die auf 230 bis 235° so lange gehalten wird, bis schweflige Säure nicht mehr entweicht. Ist die Masse gut ausgebacken, so ist dieselbe hart und blasig und hinterlässt mit einem harten Gegenstande bestrichen einen weissen Strich. Nach dem Herausschlagen wird dieselbe in

einer Kugelmühle fein gemahlen. Eine Probe löst sich mit einem kleinen Rest kohlehaltigen Rückstands in kochendem Wasser, besser noch in verdünnter Sodalösung. Das Filtrat ist sofort zur Weiterverarbeitung zu benutzen. Die Ausbeute beträgt 29,5 bis 29,6 k Sulfanilsäure, was so ziemlich der Theorie entspricht. Zur Entfernung von Spuren von Anilin wird die alkalische Lösung wie vorher längere Zeit gekocht und behandelt.

4. Naphtionsäure. Auf die gleiche Weise kann Naphtionsäure erhalten werden. Geschmolzenes Naphtylamin wird in eine zur Bildung von saurem Sulfat nöthige Menge concentrirter Schwefelsäure von 66° Bé. eingelassen; die Temperatur steigt dabei auf 180 bis 200°.

Um die Masse während des Backens aufzulockern, setzt man vor dem Ausschöpfen etwas Oxalsäure hinzu, die sich dann unter dem Einfluss des sauren Sulfats und der hohen Temperatur in Kohlenoxyd, Kohlensäure und Wasser zersetzt. Unterlässt man diesen Zusatz, so bleibt weitaus der grösste Theil des schwefelsauren Salzes unzersetzt.

Statt des Backofens, wie vorher beschrieben, wendet man auch wohl Öfen an, in denen eiserne Gestelle mit etagenförmig angeordneten Eisenblechen stehen, auf denen das zu erheizende Sulfat ausgebreitet ist.

5. Tropäolin in Spirituslösung. a) Diazotirung der Sulfanilsäure. 10 k anilinfreie Sulfanilsäure werden mit Natronlauge in 36 bis 40 k kochendem Wasser gelöst, filtrirt und mittels 15 k Salzsäure und 4,2 k Nitrit als concentrirte Lösung, bei einer Temperatur von 7 bis 8° diazotirt; die Kühlung erfolgt von aussen. Nach

einigem Stehen wird die Diazoverbindung auf wollenen Filtern gesammelt und in einem kleinen mit Rührwerk versehenen Bottich mit wenig Eiswasser angerührt.

b) Die Combination mit Diphenylamin erfolgt in emaillirten, mit Rührwerk und Deckel versehenen gusseisernen Kesseln, von denen jeder in einem Bottich steht, der zwecks Kühlung des Kesselinhalts zur Aufnahme von Eiswasser bestimmt ist (Fig. 247).

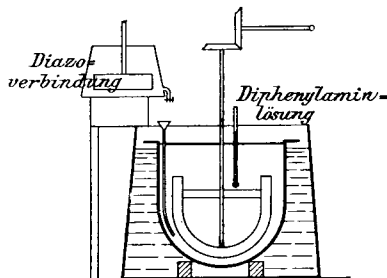


Fig. 247.

7 k Diphenylamin werden geschmolzen und kommen mit 200 k Alkohol von 84 bis 90° Tr. und 50 k Salzsäure in den emaillirten Kessel. Da für gewöhnlich wiedergewonnener Spiritus verwandt wird, so richtet sich die für einen Ansatz bestimmte Menge nach dessen Concentration. Bei 95grädigem Alkohol sind nur 150 k nothwendig. Nachdem die Rührwerke in Bewegung gesetzt sind, läuft die Diazoverbindung durch eine mit trichterförmigem Ansatz versehene Röhre, die bis fast auf den Boden des Kessels führt, ein. Von aussen wird mit Eis gekühlt, so dass das eingesenkte Thermometer nie mehr als 10° während des Einlaufs zeigt. Ist dieser vollendet, dann lässt man noch 2 Stunden unter Kühlung gehen, dann aber wird das Eis herausgeschafft und die Masse bei 15° noch 10 Stunden durchgerührt. Am nächsten Tage wird die Farbstoffsäure aus 6 Kesseln durch eine grosse Presse gedrückt, die mit wollenem Stoff überzogen ist. Das alkoholische Filtrat läuft durch einen Kanal in einen eisernen Druckkessel, wird hier gekalkt und dann in den Destillationsapparat gedrückt, um den Alkohol wiederzugewinnen.

Hierbei ist darauf zu achten, dass der übergehende Alkohol frei von Ammoniak ist und einen Gehalt von 85 bis 90° Tr. zeigt. Bei einem Verbrauch von 12 bis 16000 k Alkohol im Monat ergeben sich 7 bis 9 Proc. Manko, im Sommer 10 bis 12 Proc.

15 bis 18 k der abfiltrirten Farbstoffsäure werden mit 100 bis 150 k Wasser angerührt und unter Zusatz von 4 bis 5 k Ammoniak aufgeköcht. Dann wird der Dampf sofort abgestellt, langsam auf 30° abkühlen lassen, und das auskrystallisirte Ammoniaksalz abfiltrirt.

Die Ausbeute beträgt 12 bis 14 k Tropäolin, welche mit Glaubersalz auf 16 k eingestellt werden.

II. Metanilgelb. 1. Metanilsäure durch Reduction mit Zinkstaub erhalten. 35 k rauchende Schwefelsäure und 15 k Nitrobenzol werden in einem gusseisernen, mit Rührwerk, Steigrohr und Thermometer versehenen Kessel (Fig. 248), der von einem Bottich umgeben ist, gemischt und dann erhitzt. Mit Hülfe einer in den

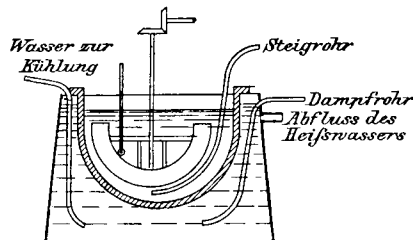


Fig. 248.

Bottich führenden Dampf- und Wasserleitung kann die Temperatur erniedrigt, bez. erhöht werden, sodass dieselbe für diesen Fall 110° nicht übersteigt. Sobald alles Nitrobenzol verschwunden ist, was leicht durch den Geruch erkannt wird, wird die Schmelze durch das Steigrohr in einen 500 l-Bottich gedrückt, der bis zu $\frac{2}{3}$ mit Wasser gefüllt ist. Unter Rühren werden jetzt möglichst schnell 27 k Zinkstaub eingetragen, wobei Alles ins Kochen geräth. Man lässt die reducirte Lösung einen Tag stehen und filtrirt die geklärte Lösung durch ein Rahmenfilter in einen Bottich von etwa 2000 l Inhalt, versetzt die Lösung mit Eis und Wasser, dass dieselbe ein Volumen von etwa 12 bis 1500 l ausmacht. Bei einer Temperatur von 5 bis 10° wird die gebildete Metanilsäure durch 5,7 k Nitrit diazotirt und zum Schluss noch 10 k schwache Schwefelsäure zugefügt. Die Combination mit 20 k Diphenylamin findet in der gleichen Weise statt, wie beim Tropäolin unter I, 2. angegeben, nur muss das gebildete Metanilgelb später ausgesalzen werden.

2. Metanilsäure durch Reduction mit Eisen erhalten. 75 k Nitrobenzol laufen aus einem mit Hahn versehenen Blechgefäß in dünnem Strahl in 150 k rauchende Schwefelsäure, wobei die Temperatur auf 100 bis 105° steigt. Nachdem die Schmelze etwa 2 Stunden auf 110 bis 115° erhitzt worden ist, wird dieselbe in eine Bütte mit 1000 l Wasser abgedrückt und mittels 75 k gusseiserner Drehspähne reducirt, welche innerhalb 1 $\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden eingetragen werden. Danach wird aufgeköcht, gekalkt und filtrirt und das Kalksalz 2mal ausgewaschen.

Durch Eindampfen wird hierauf die Kalksalzlösung auf 22 bis 24° Bé. concentrirt und nach dem Erkalten vom ausgeschiedenen Gips abfiltrirt.

Die Ausbeute beträgt 300 bis 320 k Lösung von 32 bis 36 Proc. Gehalt, entsprechend 100 bis 110 k Metanilsäure.

3. Metanilgelb in alkoholischer Lösung combinirt. 12 k Metanilsäure in Form der vorher erhaltenen Lösung kommen in eine 200 l-Bütte, welche mit Rührwerk versehen ist. Durch Zusatz von Eis wird die Temperatur auf 3 bis 4° erniedrigt, und die Lösung durch Zusatz von 15 k Salzsäure und 3,7 k Nitrit, in 20 k Wasser gelöst, diazotirt, wobei die Temperatur nicht über 8° steigen soll. Die so erhaltene Diazoverbindung läuft in eine Lösung von 9 k Diphenylamin in 200 k Alkohol von 95° Tr., welche 25 k Salzsäure enthält. Die weitere Verarbeitung ist dieselbe, wie unter 5, b beschrieben.

20 bis 25 k Farbstoffsäure werden mit 4 bis 5 k Soda und 200 l Wasser gekocht, und die Metanilgelblösung durch eine Filterpresse gedrückt. Durch Zusatz von 25 bis 30 k Salz und Abkühlenlassen auf 30° krystallisiren aus der Lösung 18 bis 20 k concentrirtes Metanilgelb (MGF) heraus, welches durch Vermahlen mit Salz auf etwa 55 k Handelswaare (MGF00) eingestellt wird.

III. Sulfosäure des Metanilgelbs MGSF. Die Farbstoffsäure, aus 2 Kesseln herstammend, 28 bis 30 k betragend, wird in 25 k geschmolzene, rauchende Schwefelsäure, mit einem Gehalt von 40 Proc. an SO₃, eingetragen, ohne die Temperatur von 60° dabei zu überschreiten. Ist die Masse gleichförmig geworden, so wird dieselbe in 1000 l Wasser eingetragen, danach gekalkt, und die Kalksalzlösung annähernd bis zur Krystallisation eingedampft. Durch Zusatz von Soda wird das Natronsalz erhalten, welches abfiltrirt und zur Trockne verdampft wird.

IV. Curcumein. Unter diesem Namen wird ein sehr grünstichiges Gelb in den Handel gebracht, welches durch Behandlung von Tropäolin mit salpetriger und Salpetersäure gebildet wird.

In einen mit Schornstein versehenen Bottich kommen 19 bis 21 k reines Tropäolin mit so viel Wasser, dass derselbe zur Hälfte gefüllt ist, wenn Alles gelöst ist. Die aufgekochte Lösung kühlt über Nacht ab und wird am nächsten Morgen mit 4 bis 5 k Nitrit als 25 proc. Lösung, 18 k Salpetersäure und 21 k Schwefelsäure von 66° Bé. ziemlich schnell versetzt. Dann wird 3 Stunden gekocht, wobei grosse

Mengen salpetrige Dämpfe entweichen. Die Lösung des neuen Farbstoffs wird durch ein Sieb filtrirt, ausgesalzen und gepresst.

D. Orange II.

300 k β -Naphthol werden mit 100 k Ätznatron kochend gelöst. Die Lösung bleibt zur Klärung über Nacht stehen und wird am andern Morgen abgezogen; nur der Rest wird durch ein Kastenfilter filtrirt. Die zur Diazotirung bestimmte Sulfanilsäure wird nach C, I, 1 erhalten, aber für diesen Zweck nicht mit Salzsäure gefällt, die saure Brühe, von der Tropäolindarstellung herstammend, sogar mitbenutzt; die Natronsalzlösung, von 4 Doppelkesseln herstammend, kommt in ein Reservoir. Aus diesem werden 10 Eimer entnommen und, wie schon beschrieben, mit Eis, Nitrit und Schwefelsäure in einem Bottich diazotirt. Nach erfolgter Diazotirung läuft die Diazobenzolsulfosäure in einen andern Bottich, der 10 Eimer Naphthollösung und 12 k Soda gelöst enthält. Die Endreaction wird auf Papier geprüft und ev. noch Naphthollösung hinzugefügt. Gegen Schluss scheidet sich der Farbstoff aus. Man lässt 1 Stunde stehen, erwärmt auf etwa 30°, salzt aus u. s. w.

E. Orange R.

1. Sulfirung von α -Naphthol. 60 k α -Naphthol werden in 96 k auf 70° erhitzte Schwefelsäure während 3 Stunden auf 90° erhitzt. Die Schmelze wird in etwa 1000 l Wasser gelöst und danach in einen 2000 l haltenden Bottich gebracht, der eine kochende Lösung von 100 bis 150 k Salz in 500 l Wasser enthält. Dadurch wird ein Theil der gebildeten α -Naphtholsulfosäure als saures Natronsalz ausgefällt, das mittels einer Pumpe in eine Filterpresse gedrückt wird. Das salzhaltige Filtrat wird mit 10 k Soda versetzt, vom gefällten kohlensauren Kalk und Magnesia abfiltrirt und danach mit einer wässrigen Lösung von Diazoxylol versetzt, welche aus 12 k Xylidin, 30 k Salzsäure und 1000 l Wasser erhalten wird. Die gebildete Farbstofflösung wird aufgeköcht, der Farbstoff mit etwa 300 k Salz ausgesalzen, abfiltrirt u. s. w. Die Ausbeute beträgt etwa 80 k Orange R. Das anfänglich abgeschiedene und abfiltrirte saure Natronsalz der α -Naphtholsulfosäure wird in einen grossen, 2500 l haltenden Bottich, der etwa zur Hälfte mit Wasser gefüllt ist, mit 70 k Soda aufgeköcht und dann filtrirt. Von dieser Lösung wird zunächst die eine und dann die andere Hälfte in der gleichen Weise mit Diazoxylol combinirt, wie schon vorher angegeben ist. Ein kleiner Theil

der gebildeten Naphtolsulfosäure hat mit Diazoxylol nicht combinirt. Die ablaufende salzhaltigen Brühen werden daher aufgehoben und mit Diazonaphtalinsulfosäure, die aus 8 k Naphtionat, 150 l Wasser, 12 k Salzsäure und 2,5 k Nitrit entsteht, combinirt. Nach erfolgter Combination wird aufgekocht, der Farbstoff ausgesalzen und nach dem Filtriren und Trocknen 15 k Ponceau erhalten.

F. D.R.P. No. 28 820.¹⁾

Dasselbe wurde am 12. December 1883 vom Verfasser eingereicht und schützt ein Verfahren zur Herstellung brauner und rother Farbstoffe. Von den Farbstoffen, die danach entstehen, haben vielleicht nur die rothen einen gewissen Werth, sind aber durch ähnliche mit besseren Eigenschaften, wie grösserer Walkechtheit und Egalisirungsfähigkeit, sowie mit der Fähigkeit, die Waare besser durchzufärben, längst überholt worden.

Wenn nun auch die technische Bedeutung der danach zu erhaltenen Farbstoffe eine geringe ist, so bietet das Patent doch insofern ein theoretisches Interesse, als hier zum ersten Male der auch technisch durchführbare Weg gezeigt wird, einen Amidoazofarbstoff in einen Hydroxylazofarbstoff oder mit anderen Worten, einen Azofarbstoff, erhalten durch Combination einer Diazoverbindung mit einer Naphtylaminsulfosäure, in einen solchen überzuführen, der an Stelle der Naphtylaminsulfosäure die entsprechende Naphtolsulfosäure enthält.

Als Naphtylaminsulfosäure kommt in dem Patent die Naphtionsäure in Betracht, aber die Reaction ist viel allgemeiner und lässt sich auch auf andere Naphtylaminsulfosäuren übertragen. Die Naphtionsäurefarbstoffe werden diazotirt und danach durch Aufkochen zersetzt, wobei quantitativ die α -Naphtolsulfosäurefarbstoffe entstehen. Eine beständige Diazoverbindung wurde hierbei nicht beobachtet, vielmehr zersetzt sich dieselbe im Moment ihres Entstehens; vielleicht wird dabei die Diazogruppe sofort gegen die Hydroxylgruppe umgetauscht, wofür die während der Diazotirung auftretende Stickstoffentwicklung spricht.

Gegentheilige Beobachtungen, die Combination dieser Farbstoff-Diazoverbindungen mit Naphtolsulfosäuren betreffend, wie im Patent angegeben, sind als irrthümlich nachher erkannt worden.

Die Umwandlung der Diazoverbindung

der Piria'schen Naphtionsäure ist schon von Neville und Winther¹⁾ beschrieben und Gegenstand des D.R.P. No. 26 012 vom 27. Februar 1883²⁾, aber die Ausbeuten danach sind wenig befriedigende, während die Umwandlung eine quantitative ist, wenn die Naphtionsäure vorher mit einer Diazoverbindung combinirt wird.

Ob aber die Farbstoffe in beiden Fällen dieselben sind, ist noch nicht erwiesen.

Die fabrikatorische Durchführung des Patents No. 28 820 zerfällt in 5 Theile. 1. Herstellung von Amidoazobenzol, 2. Diazotirung desselben, 3. Combination mit Naphtionsäure, 4. Umwandlung des Naphtionsäurefarbstoffs in den der α -Naphtolsulfosäure und 5. Sulfosäuren des Baumwollens und Echthroths.

I. Amidoazobenzol. Wenngleich die ältere Methode Amidoazobenzol herzustellen, ein sehr reines Product zu liefern im Stande ist, so ist es doch für den Zweck weiterer Diazotirung unbrauchbar, weil das danach erhaltene salzsaure Salz zu körnig und grosskrystallinisch erhalten wird, infolge dessen salpetrige Säure nur langsam und unvollständig angreift.

1. Ältere Methode. 32 kleine emailirte Eisenkessel werden Morgens mit 15 k Anilinöl (frisches), 30 k Anilinöl (wiedergewonnenes) und 6 k Salzsäure von 20° Bé. beschickt. Diese stehen in einem dichten Holzkasten, zu je 8 abgetheilt, durch welchen kaltes Wasser zur Kühlung fiesst. In jeden Kessel laufen 10 k 14 bis 14,3 proc. Nitritlösung, wobei die Temperatur auf 45° steigen darf. Nach 4 bis 5 Stunden ist der Nitriteinlauf beendet, und der Inhalt von je 8 Kesseln kommt jetzt in einen grösseren emailirten Kessel, der zum Erhitzen und Kühlen eingerichtet ist. In diesen Kessel laufen etwa 180 bis 185 k Salzsäure, wobei die Temperatur nicht über 40° steigen soll.

Die vollständige Umlagerung des anfänglich gebildeten Diazoamidobenzols in Amidoazobenzol wird durch längeres Erhitzen auf etwa 50° erreicht. Das Ende derselben wird durch Behandeln einiger Tropfen der alkoholischen Lösung des Reaktionsgemisches mit Natronlauge erkannt. So lange Natronlauge noch eine blutrothe Färbung erzeugt, ist noch nicht umgelagertes Diazoamidobenzol vorhanden. Im anderen Falle bleibt die Lösung rein gelb. Das fertig umgelagerte Gemisch kommt jetzt in einen Bottich und wird hier mit überschüssiger Salzsäure behandelt, wobei das salzsaure Amidoazobenzol

¹⁾ Schultz, Chemie des Steinkohlentheers, Bd. III, S. 1304.

Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenindustrie Bd. I, S. 447.

¹⁾ Ber. 13, 1949.

²⁾ Verein chem. Fabriken.

als krystallinischer, graublauer Niederschlag ausfällt.

Während sich das so erhaltene Amidoazobenzol zur Sulfurung oder Verarbeitung zu Indulin vorzüglich eignet, ist es, wie gesagt, für den Zweck weiterer Diazotirung, zur Herstellung von Diazoazobenzol nicht zu verwenden. Für diesen Fall stellt man zunächst das Diazoamidobenzol mehr oder weniger rein für sich her, um es danach mittels salzsauren Anilins für sich, oder in Anilin gelöst, umzulagern.

2. Neuere Methode. Folgende Methode ergab mir immer ein brauchbares Product.

a) Salzsaures Anilin. In einen Bottich von 1000 l Inhalt, mit Deckel, Rührwerk und Schornstein versehen, kommen 464 k Blauöl. Während das Rührwerk geht, laufen etwa 640 k Salzsäure von 20° Bé. ein, so lange, bis Congopapier blau, oder Fuchsinpapier weiss gefärbt wird. Die Temperatur steigt auf etwa 75°. Zur Abkühlung lässt man das Rührwerk mehrere Tage gehen und stösst die Krusten von salzsaurem Anilin zuweilen von der Wand des Bottichs.

b) Amidoazobenzol. 27,6 k obiger Mischung kommen in ein mit eisernen Henkeln versehenes halbes Petroleumfass, welches bei ∞ steht. Mittels kleiner Eisstückchen (Eisschnee) wird die Temperatur auf etwa 8 bis 10° gebracht und danach 13,8 k 25 proc. Nitritlösung unter energischem und anhaltendem Durchrühren zugelassen, wobei die mit der Bildung von Diazoamidobenzol sich geltend machende Erwärmung durch fortwährendes Einwerfen von zu Schnee zerschlagenem Eise vermieden wird, und die Temperatur zum Schluss höchstens 10° beträgt. Das entstandene Diazoamidobenzol kommt in einen zweiten ähnlichen, wie oben beschriebenen Bottich. Diese Operation wird vielleicht 10 bis 15 Mal am Tage wiederholt. Während das Rührwerk geht, beginnen die gesammten, in dem 2. Bottich vereinigten Diazoamidobenzolposten sich allmählich zu erwärmen und dabei umzulagern, wobei die Temperatur auf 30 bis 40° steigt. Geht dieselbe höher, so wird mit Eis gekühlt, im anderen Falle wird durch Einleiten von Dampf erwärmt, was aber selten nöthig ist. Die Umlagerung ist vollendet, wenn wieder eine Probe in Alkohol mit einigen Tropfen Ammoniak gelöst, auf Zusatz einiger Tropfen Natronlauge keine Rothfärbung mehr erzeugt. Man filtrirt auf ein grosses, mit Wollentoff überzogenes Kastenfilter, rührt das abfiltrirte salzsaure Amidoazobenzol 2 bis 3 Mal im Bottich mit Wasser und einigen Kilos Salzsäure an und filtrirt

wieder ab. Zur vollständigen Befreiung von Anilin sind etwa 6 Auswaschungen nothwendig; das diazotirte Filtrat gibt dann mit β -Naphthol- α -sulfosäure oder Gammasäure kein Orange, sondern Ponceau.

Die Ausbeute beträgt 173 k 44 proc. Paste = 76 k trocknes salzsaures Amidoazobenzol aus 10 Mal 11,6 k Anilin, entsprechend 2½ Mol., 16 k Salzsäure, entsprechend 2½ Mol. und 3,6 k Nitrit, entsprechend 1 Mol. Das so erhaltene salzsaure Amidoazobenzol bildet eine lebhaft stahlblau gefärbte, krystallinische Masse.

Was die Ausbeute anbelangt, so diene zu deren Bestimmung eine kleine Post, die aus 11,6 k Anilin, 15 k Salzsäure und 3,45 k Nitrit 20,5 k ausgewaschene Paste salzsauren Amidoazobenzols ergab. Aus den Waschwässern konnten 4,2 k Anilin zurückgewonnen werden.

Zur Gehaltsbestimmung der Paste an reinem salzsauren Amidoazobenzol wird das Sulfat benutzt.

100 g Paste werden mit 250 cc denat. Alkohol angerührt und in einem Kolben mit 20 bis 25 cc Ammoniak aufgekocht. Die so erhaltene alkoholische Lösung der Amidoazobenzolbase wird heiss durch ein Nesselfilter filtrirt, mit Alkohol nachgewaschen und das Filtrat mit etwa 20 g Schwefelsäure von 66° Bé. bez. dem entsprechenden Quantum einer verdünnten Säure gefällt. Das gefällte Sulfat wird abfiltrirt, durch Auswaschen von der überschüssigen Schwefelsäure u. s. w. befreit, gepresst und getrocknet. Aus dem Gewicht des so erhaltenen Sulfats, welches 36 g betrug, und der Menge des wiedergewonnenen Anilins (4,2 k), ergibt sich demnach eine Ausbeute von 75 Proc. der Theorie.

II. Diazoazobenzol. Die von 10 kleinen Posten stammenden Mengen salzsauren Amidoazobenzols werden zum Zwecke der Diazotirung gut verrührt und dann mit wenig Wasser in einen etwa 1300 l haltenden Bottich gebracht. Dieser ist mit einem Rührwerk versehen, welches etwa 6 Umdrehungen in der Minute macht. Nach Zusatz von 63 k Salzsäure und 150 k Eis beträgt das Volumen etwa 400 l. Dazu laufen 25 k Nitrit, in der 2 bis 3 fachen Menge Wasser gelöst, während 4 bis 5 Stunden. Man sorgt für stetes Vorhandensein von freier salpetriger Säure und Eis. Ist das Amidoazobenzol gut verrührt, so lagern sich keine Klumpen ab, und die Diazotirung verläuft glatt, wobei das Volumen durch nachträglich zugefügtes Eis auf 1000 l anwächst. Am nächsten Morgen filtrirt man durch eine Holzpresse in einen Bottich von etwa 2000 l Inhalt. Der Rückstand in der Presse wird

nochmals mit 500 l Wasser und Eis angerührt und abermals filtrirt. Dieses wird 4 Mal wiederholt. Der 1. Auswasch kommt zum Hauptfiltrat, der 2. und 3. dient zum Auswaschen der gefällten Diazoverbindung und der 4. schliesslich zum Anrühren derselben. Das Hauptfiltrat mit dem 1. Auswasch wird mit einer Lösung von 35 k Chilisalpeter (Salpetersäure wirkt ebenso) als salpetersaures Salz gefällt und danach auf grossen, mit Wollenzeug überzogenen Kastenfiltern gesammelt. Die abgezogene salpetersaure Diazoverbindung wird sodann mit dem 2. und 3. Auswasch angerührt ev. unter Zusatz von etwas Chilisalpeterlösung und nochmals filtrirt. Nach abermaligem Abfiltriren rührt man die Diazoverbindung mit dem 4. Auswasch behufs Combination mit Naphtionat zu einer dünnen Paste an. Die Ausbeute beträgt 376 k Diazoazobenzolpaste vor dem Anrühren.

50 g wurden mit titrirter Lösung von Schaeffer'schem Salz bestimmt; diese waren äquivalent 2,7 g Anilin; 376 k Paste entsprechen also 18 k Anilin. Es liegen jedoch auch bessere Ausbeuten vor.

III. Combination mit Naphtionat. 127 k krystallisirtes Naphtionat (Mol.-Gew. 327), entsprechend dem Verhältniss zweier Molecüle, werden in etwa 1000 l Wasser heiss gelöst und in die erkaltete Lösung oben erhaltene Diazoazoverbindung, mit Auswasch 4 angerührt, eingelassen, wobei gut durchgerührt wird. Die anfänglich dicke Masse wird nach und nach immer dünnflüssiger. Nach etwa 12stündigem Durchrühren werden 25 k Soda eingestreut, das Ganze auf 70° erwärmt und vorsichtig ausgesalzen, wozu etwa 50 k Salz verbraucht werden.

Der ausgesalzene Farbstoff wird am besten auf mit Nesseltuch überzogenen Kastenfiltern gesammelt.

Die Ausbeute desselben beträgt 101 k. Der Farbstoff (Baumwollenroth) krystallisirt leicht in gelbrothen glänzenden Blättchen und färbt ungebeizte Baumwolle in alkalischem Bade leer blauroth an. Er löst sich grünblau in conc. Schwefelsäure und wird durch Wasser als blauschwarzer Niederschlag gefällt. Aus dem salzhaltigen Filtrat lässt sich die überschüssig angewandte Naphtionsäure durch Fällern mit Salzsäure wiedergewinnen.

IV. Diazotirung des Baumwollenroths und Umwandlung desselben in Echtroth. Das abgelaufene Baumwollenroth wird als Paste mit 500 l Wasser angerührt, mit Eis auf 0 bis 5° gekühlt und mittels 71 k Salzsäure die Farbstoffsäure als voluminöser Niederschlag gefällt.

Zur Diazotirung laufen 20 k Nitrit als

25 proc. Lösung ein mit folgendem 12stündigen Stehen. Nach dieser Zeit muss noch starke „Nitritreaction“ bemerkbar sein. Dann wird aufgeköcht, und das Kochen so lange fortgesetzt, bis sich aller Schaum, der sich in Folge der Stickstoffentwicklung gebildet hat, senkt.

Man neutralisirt nach erfolgter Zersetzung mit 25 k Soda, filtrirt den Farbstoff ab, presst und trocknet ihn. Die Ausbeute beträgt 101 k conc. Echtroth, welches 50 Proc. abgeschwächt werden kann, wodurch 202 k Verkaufswaare erhalten werden.

Der Farbstoff färbt Wolle im sauren Bade, wobei ein schönes Roth mit bläulichem Ueberschein erhalten wird. Die Durchfärbung der Waare ist jedoch mangelhaft, weil der Farbstoff zu schnell aufgeht und leicht unegale Färbungen erzeugt. Auch gegen Seife ist der Farbstoff nicht sehr beständig, wobei die Nüance blauer wird. Auf mit Chrom gebeizter Wolle wird ein bräunliches Roth erhalten, welches in der Walke weniger blutet, aber doch in der Walkechtheit das Tuchroth nicht erreicht.

Die Lichtechtheit ist eine gute.

Auf Seide erhält man im mit Essigsäure gebrochenen Seifenbade ein schönes Bläulichroth, welches aber nicht ganz wasserrecht ist. Aufungebeizter Baumwolle resultirt im schwach alkalischen Bade ein etwas trübes Rothviolett, welches sehr säureempfindlich ist und durch Seifen fast allen Farbstoff verliert.

Der Farbstoff löst sich rothblau in conc. Schwefelsäure und wird durch Wasser als flockiger hellbrauner Niederschlag gefällt.

Der Rohmaterialienverbrauch stellt sich wie folgt:

96 k	Blauöl
361	- Salzsäure
78	- Nitrit
50	- Soda
40	- Salpeter
50	- Salz
84	- Naphtionat
<hr/>	
101 k	Baumwollenroth
101 k	Baumwollenroth
20	- Nitrit
71	- Salzsäure
<hr/>	
101 k	Echtroth conc.
101	- Soda

Daraus werden erhalten:

202 k Echtroth 50 Proc. abgeschwächt.

V. Sulfosäuren des Baumwollen- und Echtroths. In dem Patent No. 28820 sind ferner eine Anzahl von Sulfosäuren beschrieben, die einestheils durch Sulfiren des vorher beschriebenen Baumwollenroths mit darauffolgender Diazotirung und Verkochung, andererseits aber durch Behandlung des als Echt-

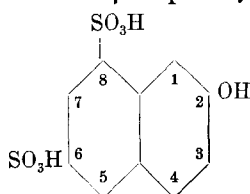
roth beschriebenen Farbstoffs mit rauchender Säure entstehen. Auch von diesen Farbstoffen hat sich keiner in die Färberei einzuführen vermocht.

Eine 3. Reihe von Sulfosäuren wurde durch Combination der Sulfosäuren des Diazobenzols mit Naphtionsäure und sich anieessendes Diazotiren und Verkochen gebildet. Von diesen ist namentlich der auf angegebene Weise aus Diazobenzoldisulfosäure und Naphtionsäure entstehende, durch seine brillante feurig blaurothe Nüance, die derjenigen des Brillantcroceins und Crocein 3 B und 1 B nichts nachgibt, ausgezeichnet.

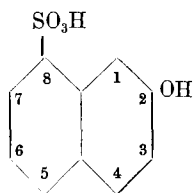
1. Amidoazobenzolsulfosäuren. Das Amidoazobenzol bildet bei der Behandlung mit rauchender Schwefelsäure eine Mono-, Di- und Trisulfosäure, von denen sich nur die beiden ersten abscheiden lassen, während das eingedampfte Natronsalt der 3. häufig einen Bestandtheil des als Echtgelb im Handel befindlichen gelben Farbstoffs ausmacht.

Nur die Diazoverbindungen der Mono- und Disulfosäuren, im Verein mit derjenigen des Amidoazobenzols selbst, finden Verwendung in der Technik der Azofarben.

Während das unter II beschriebene Diazobenzol mit der β -Naphtol- γ -disulfosäure



das Brillant-Crocein¹⁾ bildet, entsteht aus der Monosulfosäure des Diazobenzols mit der β -Naphtol- α -sulfosäure



das Crocein 3B²⁾, während die Disulfosäure desselben mit β -Naphtol zu Biebricher Scharlach³⁾ combinirt. Von diesen 3 Farbstoffen färben zwar sämmtliche Wolle in saurem Bade, Baumwolle im Alaunbade roth, aber nur die beiden ersten, das Brillantcrocein und Crocein 3 B, kommen ihrer lebhaften Nüance wegen für eine allgemeine Verwen-

dung als brillante scharlachartige Farbstoffe in Betracht. Wenn nun von beiden auch die Nüance des Brillantcroceins etwas gelblicher gegenüber der des Croceins erscheint, so wird sich doch nur ersteres, des billigeren Herstellungspreises wegen, auf die Dauer im Handel allein behaupten können, falls nicht noch billigere und ergiebigere scharlachartige Farbstoffe gefunden werden sollten.

Die Sulfirung des Amidoazobenzols kann nun so geleitet werden, dass man entweder Mono- und Disulfosäure oder Disulfosäure und Trisulfosäure erhält, je nachdem oben erwähnte rothe Azofarbstoffe, oder Echtgelb hergestellt werden sollen. Für sich allein wird wohl keine der Sulfosäuren gebildet.

Bei der praktischen Durchführung der Sulfirung kann man entweder vom salzsauren Amidoazobenzol ausgehen oder vom schwefelsauren Salz. In letzterem Fall wird die lästige Salzsäureentwicklung vermieden und damit auch die Apparatur vereinfacht.

a) Die Umwandlung des salzsauren Amidoazobenzols in das schwefelsaure Salz geschieht durch Behandlung der alkoholischen Basislösung mit Schwefelsäure, wie schon vorher bei der Gehaltsbestimmung unter I, 2, b angegeben.

Das salzsaure Salz kommt mit 2 $\frac{1}{2}$ Theilen denat. Alkohol und Ammoniak in einen mit Rührwerk versehenen Druckkessel, der von aussen durch Dampf erhitzt werden kann. Nach erfolgter Umsetzung wird die alkoholische Lösung der Amidoazobenzolbase durch ein Druckfilter gepresst und danach mittels Schwefelsäure als Sulfat gefällt. Dieses wird dann in eine Presse gedrückt, ausgewaschen und der Alkohol abdestillirt. Die Presskuchen werden zunächst in Pfannen getrocknet, danach gemahlen und gesiebt.

Bei genügender Reinheit gelingt es auch, wie beim o-Amidoazotoluol das Chlorid des Amidoazobenzols auch ohne Alkohol, durch directe Behandlung mit Schwefelsäure, in das Sulfat überzuführen.

b) Sulfirung des Sulfats. 1 Th. des fein gesiebten Sulfats wird unter Kühlung in 1 $\frac{1}{2}$ Th. rauchende Schwefelsäure von etwa 25 Proc. SO₃-Gehalt eingetragen, so dass die Temperatur auf höchstens 30 bis 35° steigt. Nachdem alles unter Vermeidung von Klumpenbildung eingerührt ist, werden noch etwa 2,5 Th. rauchende Schwefelsäure von derselben Concentration zugefügt. Man benutzt dazu emaillirte Kessel, die mit Deckel und Schornstein versehen sind, wobei das Rühren mittels starker Glasstäbe geschieht, die mit der Hand bewegt werden.

Bei 30 bis 35° bildet sich hauptsächlich

¹⁾ Schultz, Chemie des Steinkohlentheers, Bd. II, S. 239.

²⁾ G. Schultz und P. Julius, Farbstofftabellen (1888), S. 24 (110).

³⁾ G. Schultz und P. Julius, Farbstofftabellen (1888), S. 24 (111).

Mono- und Disulfosäure. Man erwärmt so lange, bis sich eine mit Wasser angerührte Probe in Ammoniak löst, ev. wird noch rauchende Schwefelsäure zugesetzt.

Wird dagegen auf 70° erwärmt, so dass eine Probe sich leicht und klar in heissem Wasser löst, ohne bei nachfolgender Abkühlung Monosulfosäure abzuscheiden, so hat sich die Di- und Trisulfosäure gebildet.

In beiden Fällen schöpft man die Schmelzen in etwa das doppelte Volumen Eiswasser, wobei sich die Mono- und Disulfosäure abscheiden, letztere vollständig, wenn etwas Kochsalz zugefügt wird, während die Trisulfosäure in Lösung bleibt, deren Natronsalz nach dem Kalken u. s. w. als Echthgelb in den Handel gebracht wird. Hat man es bloss mit der Mono- und Disulfosäure zu thun, so wird man das kochsalzhaltige saure Filtrat fortlaufen lassen und deren Trennung durch Auskochen mit heissem Wasser bewirken. Nur die Disulfosäure geht dabei in Lösung, während die Monosulfosäure als bräunlich gelbe Paste zurückbleibt. Aus dieser Lösung scheidet sich die Disulfosäure schon beim Erkalten des Filtrats, vollständig auf Zusatz von Kochsalz, in Form metallisch glänzender, blauroth gefärbter Blättchen oder Nadelchen, ähnlich der Chromsäure, ab.

Die Mono- und Disulfosäure des Amidoazobenzols lassen sich leicht diazotiren.

Während die Diazoazobenzolmonosulfosäure in Wasser nahezu unlöslich ist, wird die Disulfosäure erst durch Zusatz von Kochsalz abgeschieden.

c) Bei der Combination der Disulfosäure des Diazoazobenzols mit Naphthionat entsteht ein in Wasser leicht löslicher Farbstoff, der Wolle orseillebraun, aber unegal anfärbt. Durch Behandeln mit salpetriger Säure und nachheriges Aufkochen, bildet sich, wie schon vorher erwähnt, ein schöner rother Farbstoff, der Wolle in saurem Bade mit feurig blaurother Nüance, Baumwolle im Alaunbade ebenfalls blauroth anfärbt, aber bis jetzt noch keinen Eingang in die Technik gefunden hat.

Die Stärke des Farbstoffs ist um 10 Proc. besser, als diejenige von Croceïn 7 B und färbt ebenso wie dieses Wolle gleichmässig an und durch. In der Walke wird die Farbe wesentlich blauer. Die Alkaliechtheit ist sehr gering. Während nämlich 10 proc. Sodalösung auf Croceïnscharlach 7 B ohne Wirkung ist, verändert sich der in Rede stehende Farbstoff des Pat. No. 28820 in ein Blauviolett. Die Lichtechtheit ist gut. Auf Seide geht der Farbstoff mit verhältnissmässig reinerer Nüance auf als auf Wolle. Doch ist die Färbung gar nicht wasserecht.

Die Stärke stellt sich günstiger, als auf Wolle, da 8 Th. des Farbstoffs 11 Th. Croceïn 7 B entsprechen. Auf Baumwolle, unter Zusatz von 5 Proc. Alaun ist der Nüanceunterschied gegen Croceïn 7 B am stärksten, d. h. der Farbstoff ist bedeutend gelber als Croceïnscharlach 7 B. Die Seifenechtheit ist gleich schlecht. Die Säureechtheit dagegen gut. Für Wolle und Seide hat der Farbstoff demnach keinen Werth. Auch bez. der Baumwolle sind die Aussichten ungünstig, da die Croceïnscharlachs mittlerweile durch die substantiven Baumwollenfarbstoffe fast ganz verdrängt worden sind.

Apparat zur Bestimmung in kleiner Menge vorhandener Gasbestandtheile, insbesondere von Sumpfgas und Kohlensäure in Ausziehweatherströmen von Steinkohlenbergwerken.

Von

R. Jeller.

Zur Bestimmung von in geringen Mengen auftretenden Gasbestandtheilen steht fast ausschliesslich die titrimetrische Methode in Verwendung, da sie bei geringem Zeitaufwand Resultate von grösster Schärfe liefert. Sie wird ihren Zweck in vollkommener Weise erfüllen, wo man ein entsprechend ausgestattetes Arbeitslocal zur Verfügung hat. Der Wunsch, die Schwierigkeiten, die sich ihrer Anwendung dort entgegenstellen, wo man nicht mit allen Hilfsmitteln eines wohl eingerichteten Laboratoriums versehen ist, und die namentlich in der Bereitung der titrirten Flüssigkeiten liegen, zu umgehen, wurde die Veranlassung zur Construction eines Apparates, der zunächst für die Bestimmung von Kohlensäure und Sumpfgas in Ausziehweatherströmen von Steinkohlengruben gedacht, auch zur Ermittlung anderer, in kleiner Menge vorhandener Gasbestandtheile z. B. Kohlenoxyd, schwefliger Säure u. dgl. Dienste leisten wird. Es möge damit insofern eine Lücke ausgefüllt werden, als die Bestimmung kleiner Gehalte von Gasbestandtheilen, die auf gewöhnlichem gasvolumetrischen Wege wegen der allen Ablesungen in Messbüretten anhaftenden Mängel nicht mit wünschenswerther Exactheit ausführbar ist und in maassanalytischer Weise geschehen muss, nun auch in vielen Fällen auf anderem Wege möglich werden soll, ohne zur Anwendung von Quecksilber als Sperrflüssigkeit greifen zu müssen. Wenn