

nicht vollständig zu Kohlensäure oxydirt, sondern es treten complicirte Reactionen ein, deren Producte organische Substanzen sind.

Ebenso verhält es sich bei der Elektrolyse von Säuren, z. B. aus H_2SO_4 soll das Anion SO_4 frei werden, dessen Spaltproducte SO_3 und O sind. Auch hier gibt die Reaction unter Vermittelung des Lösungswassers eine organische Substanz.

Ja selbst bei Elektrolyse der Alkalichloride veranlasst das z. B. aus $NaCl$ abgeschiedene Cl unter Mitwirkung des Lösungswassers die Bildung derselben Substanzen.

Ich glaube daraus den Schluss ziehen zu dürfen, dass es mit der vollständigen Verbrennung der Kohle im hydroelektrischen Element zu CO_2 nichts ist, zumal mir das Auftreten eines freien Ions O in wässriger Lösung überhaupt nicht bekannt ist. Vielleicht dürfte noch eher der Weg zu einem halbwegs brauchbaren Resultate führen, den zuerst Becquerel (1855), nach ihm Jabllochhoff und auch Brard¹⁴⁾ eingeschlagen haben, den der feuerflüssigen Elektrolyse, der, wie es scheint, auch in der neuesten Zeit wieder betreten wird. Ob ein solches Element gegenüber der indirekten Erzeugung der Elektricität aus Kohle mittels Kraft- und Dynamomaschine rationell sein würde, darüber lässt sich z. Z. natürlich noch kein Urtheil fällen.

Mittheilungen aus der Farbenindustrie I.

Von

Ludwig Paul.

A. Zinnoberscharlach. Nach dem jetzt erloschenen Patent der Leipziger Anilinfabrik No. 43 644¹⁾, entstehen durch Diazotirung der schon von Ullmann²⁾ und Mazarra³⁾ dargestellten Diamidotriphenylmethane und spätere Kuppelung der erhaltenen Diazoverbindungen mit R-Salz eine Reihe rother Wollenfarbstoffe.

Bei den heutigen Preisen für scharlachrothe Azofarbstoffe war es vorauszusehen, dass die Farbstoffe des erloschenen Patents No. 43 644 als Wollenfarbstoffe mit dem im Handel befindlichen „Ponceau“ nicht concurriren konnten, um so mehr, als die sauren

¹⁴⁾ Compt. rend. Bd. 95 (1882), 890 und 1158.

¹⁾ Schultz, Chemie des Steinkohlentheers, Bd. II, S. 1042/43 und Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenindustrie, Bd. I, S. 528.

²⁾ Berl. Ber. 18, 2094.

³⁾ Berl. Ber. 18, 334 R.

Farbstoffbäder nicht vollständig ausgezogen werden.

Aber zur Herstellung von Lackfarben haben sich diese Farbstoffe doch eine gewisse Bedeutung verschafft. Namentlich ist es die unter dem Namen „Zinnoberscharlach“ seitens der Leipziger Anilinfabrik in den Handel gebrachte Marke, welche in einigen Fabriken für Lack- und Druckfarben Verwendung findet.

Nachstehend erlaube ich mir, die Versuche zu beschreiben, welche in der Absicht angestellt wurden, um ein dem Zinnoberscharlach in seinem Farbenton ähnliches Product zu erhalten.

I. Diamidotriphenylmethan. 53 g Bittermandelöl (= 1 Mol.), 93 g Anilin (= 2 Mol.) und 130 g Salzsäure von 20° Bé. (= 2 Mol.) werden 3 bis 4 Stunden am absteigenden Kühler im leichten Sieden erhalten. Dabei destilliren etwa 41 cc über, die 4,5 cc Bittermandelöl enthalten. Die so erhaltene Schmelze wird sodann noch heiss in etwa $\frac{3}{4} l$ Wasser gelöst und mit Wasserdämpfen zunächst das Bittermandelöl, dann nach Zusatz von Natronlauge bis zur alkalischen Reaction das nicht in Reaction getretene Anilin abdestillirt. Zur vollkommenen Entfernung des Anilins löst man die Diamidotriphenylmethanbase nochmals in Salzsäure, filtrirt und fällt das abgekühlte Filtrat unter gutem Rühren in einer Schale so lange mit Sodalösung, als noch Base ausfällt, jedoch mit der Vorsicht, dass keine alkalische Reaction auf Lackmuspapier eintritt, und noch geringe Mengen Base in Lösung bleiben. Dadurch bleibt auch noch vorhandenes Anilin gelöst, welches erst ganz zuletzt durch einen geringen Überschuss an Soda gefällt wird. Die gefallte Base wird abfiltrirt und ausgewaschen. Die Menge derselben beträgt 250 g Paste = 88 g 100 proc. Base, entsprechend 65 Proc. der Theorie. Die Mutterlauge wird sodann alkalisch gemacht, das Anilin abdestillirt und der kleine Rest Diamidotriphenylmethan abfiltrirt, ausgewaschen und mit der Hauptmenge vereinigt. Es ist bemerkenswerth, dass dieser letzte Rest, zum Unterschied von der schwach grün gefärbten Hauptmenge, eine rein weisse Farbe besitzt.

1. Diazotirung.

50 g vorher erhaltene Paste werden in 250 g Wasser unter Zusatz von 75 g Salzsäure von 12° Bé. (= 6 Mol.) gelöst. Zu dieser Lösung fliessen sehr langsam 8,8 g Nitrit in Form einer 10 proc. Lösung. Erfolgt der Zusatz von Nitrit rasch, so scheidet sich die Base aus, welche sich dann der Diazotirung entzieht.

2. Kuppelung mit R-Salz.

Die vollkommen klare Lösung der Diazoverbindung, deren Volumen etwa 750 cc beträgt, läuft in eine Auflösung von 65 g R-Salz und 40 g Soda in 600 bis 700 cc Wasser, so dass das Volumen nach der Combination etwa 2 l beträgt. Nach einigem Stehen wird auf 50 bis 60° erwärmt, und der gebildete Farbstoff durch Zusatz von 500 bis 600 g Salz abgeschieden. Die vollkommene Abscheidung geschieht langsam und bedarf einiger Stehens. Danach wird der Farbstoff abfiltrirt, gepresst und getrocknet. Die Ausbeute beträgt bei 130 g feuchter Paste 87,5 g trockenen Farbstoff, welche aber noch 10,5 g Salz enthalten, so dass also 76,5 g salzfreie Farbe entstanden sind. Die Salzlauge zeigen 24,5° Bé., entsprechend einem Salzgehalt von etwa 24,5 Proc. Die Lackfärbungen gegen Zinnoberscharlach erwiesen sich zwar 10 Proc. stärker, aber auch blauer in der Nüance.

In der gleichen Weise wurden die noch rückständigen 200 g Paste der Diamidotriphenylmethanbase verarbeitet. Das Volumen nach der Combination betrug 4 l; die Ausbeute an salzfreier Farbe 342 g.

3. Vorschrift zur Herstellung der Lackfarbe.

Es werden 2 g des zu untersuchenden Farbstoffs gelöst und der Reihe nach mit:

50 cc der Lösung 1,			
50 -	-	2,	
25 -	-	3 und	
25 -	-	4	

versetzt.

Die Lösung 1 enthält 71 g Soda			
-	-	216 g Chlorbaryum	
-	-	130 g Chlormagnesium	
-	-	43 g Ätznatron	

Der gefällte Farbstofflack wird abfiltrirt, etwas nachgewaschen, und die Paste auf Cartonpapier aufgerieben. Nach dem Trocknen lässt sich die Stärke und Nüance der einzelnen Farbstoffproben leicht beurtheilen.

Ersetzt man in der vorher beschriebenen Darstellungsmethode das R-Salz durch G-Salz, so findet nur eine sehr ungenügende Einwirkung seitens der Diazoverbindung des Diamidotriphenylmethans statt.

II. Diamidobase aus m-Xylidin. Lässt man nach dem unter I angegebenen Verhältniss m-Xylidin auf Bittermandelöl bei Gegenwart von Salzsäure einwirken und combinirt die Diazoverbindung der so erhaltenen Triphenylmethanbase mit R-Salz, so erhält man Lackfärbungen, welche gegenüber denjenigen aus Zinnoberscharlach Orange zu nennen sind.

III. Diamidobase aus p-Toluidin. Diese schon von Ullmann (Ber. Ber. 18,

2094) ausgeführte Condensation wurde nochmals mit 53,5 g Bittermandelöl, 107 g p-Toluidin und 130 g Salzsäure in vorher beschriebener Weise wiederholt und nur 17 g der Diamidobase erhalten.

IV. Diaminbase aus p-Xylidin. Ein Gemisch von 530 g Bittermandelöl (== 1 Mol.), 1300 g Salzsäure von 20° Bé. (== 2 Mol.) und 1210 g p-Xylidin (== 2 Mol.) werden im Kolben, bei absteigendem Kühler $\frac{3}{4}$ bis 1 Stunde im Sandbade auf 110° erhitzt. Schon nach einiger Zeit beginnt starkes Stossen infolge Abscheidens des salzsäuren Salzes der Diaminbase. Letzteres wird nach dem Erkalten abgesaugt und mit etwa 1 bis 1,5 l Salzsäure ausgewaschen, bis das Filtrat nicht mehr gefärbt abläuft. Das getrocknete salzsäure Salz bildet ein hellgraues Pulver, dessen Gewicht 1,1 k, entsprechend 50 Proc. der Theorie, beträgt. Durch weiteres Erhitzen der Mutterlauge vollendet sich die Reaction zwischen den noch gelösten Substanzen, erkennbar durch weiteres Abscheiden des salzsäuren Salzes der Diaminbase.

Die Condensation zwischen p-Xylidin und Bittermandelöl verläuft demnach sehr glatt; namentlich wird die Reindarstellung der Base durch Abscheidung des salzsäuren Salzes sehr erleichtert.

Von den aus den vorher erhaltenen Basen dargestellten Farbstoffen eignet sich derjenige aus Diamidotriphenylmethan am besten zum Ersatz für Zinnoberscharlach.

V. Nitro-Diaminbase aus p-Xylidin. Die Nitroverbindung der unter IV erhaltenen Diaminbase lässt sich durch Erhitzen von 7,2 g p-Nitrobenzaldehyd, 11,5 g p-Xylidin und 11,5 g Salzsäure von 20° Bé. erhalten. Schon nach $\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen des Gemisches tritt Festwerden ein. Man löst die Masse in heissem Wasser, lässt erkalten und filtrirt vom ausgeschiedenen p-Nitrobenzaldehyd ab. Das Filtrat scheidet auf Zusatz von Soda die Nitrobase ab. Dieselbe lässt sich leicht in saurer Lösung diazotiren und combinirt sich mit α -Naphtol-disulfosäure z. B. zu einem prächtigen rothen Farbstoff.

VI. Dimethylirte Diaminbase aus Dimethyl-p-Xylidin.

1. Dimethyl-p-Xylidin. Die Methylierung des p-Xyliidins geschah nach der von Städel (Ber. 16, 32) angegebenen Methode. Danach wurden 20 g p-Xylidin, 70 g Jodmethyl, 47 g Soda und 500 g Wasser am Rückflusskühler bis zum Verschwinden des Jodmethyls gekocht. Nach dem Erkalten wird mit Äther extrahirt und nach dem Abdampfen desselben ein hellgelblich gefärbtes Öl erhalten, welches bei 200 bis 202° siedete.

2. Condensation mit Bittermandelöl. 6,2 g Dimethyl-p-Xylidin, 2,2 g Bittermandelöl und 5,7 g Salzsäure von 20° Bé. werden etwa 4 Stunden am absteigenden Kühler erhitzt. Die Masse wird immer dickflüssiger, während Bittermandelöl abdestillirt. Der dickflüssige Rückstand wird in Wasser aufgenommen, alkalisch gemacht und das überschüssige Dimethyl-p-Xylidin mit Wasserdämpfen abdestillirt. Nach dem Erkalten wird die Triphenylmethanbase abfiltrirt und ausgewaschen; dieselbe lässt sich durch Oxydation mit Bleisuperoxyd in ein alkohollösliches Grün überführen.

Es ist demnach wohl unzweifelhaft, dass die erhaltene Base das dem Dimethyl-p-Xylidin entsprechende Tetramethyltriphenylmethanderivat darstellt und ferner, dass das unter 1 durch Behandeln von p-Xylidin und Jodmethyl entstehende hellgelbe Öl wirklich Dimethyl-p-Xylidin ist.

VII. Einen ganz anderen Verlauf nimmt die Methylierung des p-Xylidins, wenn man die allgemein in der Technik übliche Methode zur Herstellung von Dimethylanilin als Vorbild wählt.

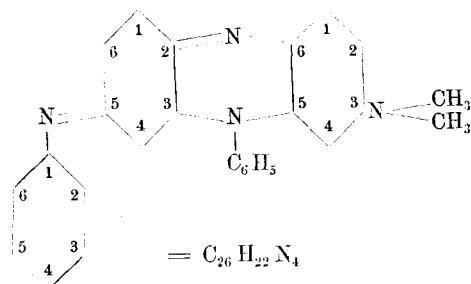
1. Dimethylanilindarstellung. In einen Autoclaven kommen 100 k Anilin, 96,5 k Methylalkohol und 18 bis 19 k Schwefelsäure von 64,5° Bé., welche 7 Stunden auf 200 bis 210° erhitzt werden. Zum Abtreiben des gebildeten Dimethylanilins sind 40 k Natronlauge von 40° Bé. nothwendig. Die Ausbeute beträgt 125 k Dimethylanilin und 12 bis 14 k Methylalkohol.

2. Methylierung des p-Xylidins nach vorhergehender Methode. Ersetzt man in dem vorher erwähnten Ansatz das Anilin durch p-Xylidin und verfährt sonst in der gleichen Weise, so ist eine harzige Masse entstanden, über welcher sich eine klare Flüssigkeit befindet. Bei Behandlung der harzigen Masse mit Wasserdämpfen geht zunächst ein Öl über, welches p-Xylidin zu sein scheint. Der zurückbleibende harzähnliche Theil aber löst sich bis auf einen geringen Rückstand in verdünnter Salzsäure; beim Stehen findet noch eine geringe Abscheidung statt. Beim Versetzen der filtrirten sauren Lösung mit Soda wird der basische Körper in Form eines schwach gelb gefärbten Niederschlages von harzähnlicher Beschaffenheit erhalten, über dessen chemische Natur vor der Hand wenig zu sagen ist.

B. Über Indazin.

Während nach dem D.R.P. No. 47 549 der Firma Durand, Huguenin u. Co. in

Basel⁴⁾ der unter dem Namen Indazin bekannte, werthvolle Farbstoff durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Diphenyl-(tolyl)-m-phenylenediamin entsteht, hat die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation im Mai 1892 ein „Verfahren zur Herstellung eines blauen Farbstoffs“ unter A. 3123 zum Patent angemeldet, auf welches meines Wissens bis jetzt noch nicht Patent ertheilt worden ist. Der in der Patentanmeldung A. 3123 beschriebene blaue Farbstoff entsteht durch gemeinsame Oxydation von Dimethyl-p-phenylenediamin und Ditolyl-m-phenylenediamin und ist als ein dem Indazin nächst höheres Homologes anzusehen. Nach den Untersuchungen von O. Fischer und Hepp⁵⁾ gehört das Indazin wie die Mauveine zu den symmetrischen Indulinen und besitzt die Constitution:



Ersetzt man in obiger Formel des Indazins die Anilidogruppe $-\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ durch die vom p-Toluidin sich ableitende p-Toluidogruppe $(-\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)$, so würde in diesem nächst höheren Homologen der Farbstoff der Anmeldung A. 3123 zu sehen sein.

Die Darstellung dieses blauen, dem Indazin homologen Farbstoffs zerfällt in 3 Theile.

1. Ditolyl-m-phenylenediamin (Journ. f. pr. Chemie N. F. 33, 34). 1,1 k Resorcin, 4,3 g p-Toluidin und 1,44 g salzaures p-Toluidin werden in einem mit Rührwerk und Thermometer versehenen gusseisernen Kessel (Fig. 6) auf 170 bis 180° erhitzt. Sobald die Temperatur 170° erreicht ist, destillirt durch die eingesetzte weite Glasröhre ein Gemisch von Wasser und p-Toluidin über. Dann steigt die Temperatur auf 180° und wird hierbei etwa 1 Tag gehalten. Am nächsten Tage steigert man die Temperatur auf 270° und nimmt nach 12 stündigem Erhitzen eine Probe. Diese wird zunächst mit Salzsäure und danach mit Natronlauge ausgekocht. Der Rückstand

⁴⁾ Schultz, Chemie des Steinkohlentheers, Bd. II, S. 1157, Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenindustrie Bd. I, S. 181 bis 82.

⁵⁾ Annalen 262, S. 237 ff. und Annalen 286, S. 187 bis 225.

bildet eine schwarze krümelige Masse, welche sich in Benzol löst. Beim Stehen der filtrirten Benzollösung scheidet sich zunächst Harz ab, und nach dem Abfiltriren desselben krystallisiren helle Nadeln des Ditolyl-m-phenylenamins heraus, welche beim Waschen mit Alkohol eine rein weisse Farbe annehmen. Nach etwa 30 stündigem Erhitzen der Schmelze wurde dieselbe aus dem eisernen

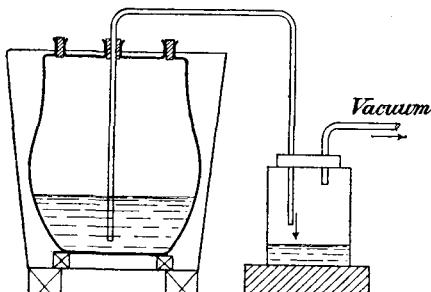


Fig. 6.

Schmelzkessel entfernt und im 40 l-Thontopf mit Wasser, dem 1,5 k Salzsäure von 20° Bé. zugesetzt waren, ausgekocht. Nach dem Abkühlen filtrirt man den Rückstand durch ein Sieb und kocht ihn nach dem Auswaschen mit Natronlauge aus. Zur weiteren Reinigung wird das abfiltrirte und gewaschene Product getrocknet und zerkleinert in der 1½ fachen bis doppelten Menge Benzol gelöst und auskristallisiert lassen. Man erhält schwach gefärbte Nadeln, welche durch Waschen mit Alkohol sehr entfärbt werden. Die Ausbeute beträgt 2,6 k.

2. *Amidodimethylanilin.* 37,3 g Nitrosodimethylanilin werden mit 750 g Alkohol von etwa 90° Tr. angerührt und unter Umschütteln in einem grossen Kolben mit 55 g Zinkstaub versetzt. Die Reduction zu Amidodimethylanilin findet unter Wärmeentwicklung statt. Ist aller Zinkstaub eingebragen, so wird die Reaction durch leichtes Anwärmen auf dem Wasserbade und häufiges Umschütteln bei 40 bis 50° vollendet. Dies ist an dem Verschwinden der gelben Färbung des Nitrosodimethylanilins zu erkennen. Sobald die Lösung entfärbt ist, wird zum Sieden erhitzt und vom Zinkniederschlag abfiltrirt.

3. *Oxydation.* Gleichzeitig werden 29 g (== 1 Mol.) Ditolyl-m-phenylenamin heiss in der vorher erhaltenen alkoholischen Lösung des Amidodimethylanilins gelöst und zu der klaren heissen Lösung beider Substanzen, unter Umschütteln, in kleinen Portionen 60 g Natriumbichromat ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2 \text{aq} = 2 \text{ Mol.}$), in 300 cc 50 proc. Alkohol gelöst, zugefügt. Die Oxydation wird durch zweistündiges Kochen am Rückflusskühler

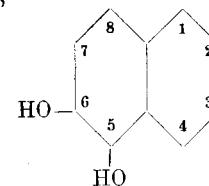
beendet, und danach der Alkohol mit Wasser-dämpfen übergetrieben.

Aus der heissen wässerigen Lösung, deren Volumen etwa 2 l beträgt, wird der Farbstoff mit 240 cc Salzsäure von 11° Bé. gefällt, abfiltrirt und getrocknet. Die Ausbeute beträgt 51 g Farbstoff, welcher 4 Proc. Asche enthält und 30 Proc. stärker ist als Indazin von Cassella. Aus der Mutterlauge lassen sich durch Chlorzink noch 5 bis 6 g des Farbstoffs gewinnen.

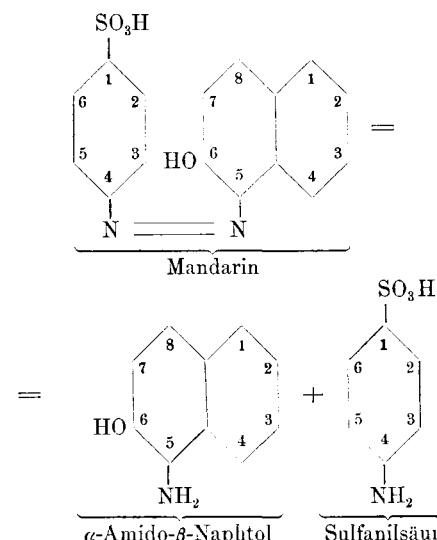
C. Über die nach Witt erhaltenen Farbstoffe des Patents No. 49 979⁶⁾) aus dem α - β -Dioxynapthalin, sogen. Naptohydrochinon.

I. Darstellung des α - β -Dioxynaphthalins aus Mandarin:

Als Ausgangsmaterial für die Herstellung des α - β -Dioxynaphthalins, sogen. Naptohydrochinons,



diente anfangs das unter dem Namen Mandarin im Handel befindliche β -Naphtol-orange⁷⁾). Dasselbe wurde nach der von Liebermann und Jacobson⁸⁾ angegebenen Methode mit Zinnsalz reducirt

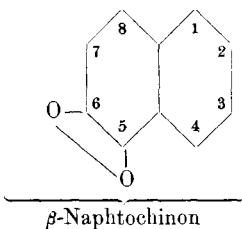


und das erhaltene α -Amido- β -Naphthol mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure zu

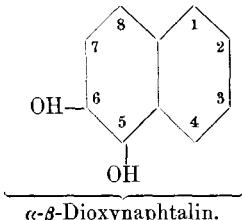
⁶⁾ Friedländer, Fortschritte in der Theerfarben-industrie, Bd. II, S. 333.

⁷⁾ G. Schultz und P. Julius, Farbstofftabellen 1888, S. 18, No. 81.

⁸⁾ Ann. 211, 36 S. Lit. Schultz, Chemie des Steinkohlentheers 1882, S. 870.



oxydirt. Letzteres ging beim Behandeln mit schwefriger Säure in das bei 60° schmelzende



über.

1. Reduction des Mandarins. 500 g Mandarin (β -Naphtolorange) werden in 2 l Wasser kochend gelöst und zu dieser Lösung, zur Verhütung etwaigen Überschäumens, 500 g Salzsäure in dünnem Strahle zugelassen. Gleichzeitig werden 750 g Zinnsalz in 725 g Salzsäure gelöst, und die heiße Lösung zu der kochenden Lösung der Mandarinsäure ziemlich schnell unter stetem Durchröhren gegossen. Nach $\frac{1}{2}$ bis einstündigem Kochen lässt man die nahezu klare Lösung erkalten und filtrirt das ausgeschiedene Gemenge von salzaurem α -Amido- β -Naphtol und Sulfanilsäure ab. Zur vollständigen Entfernung der Mutterlauge werden die Filterrückstände nach genügendem Durcharbeiten gepresst und nochmals in 8 bis 10 l heissem Wasser aufgelöst. Zwar genügen schon 6 l Wasser zur Lösung, doch ist dann das Abfiltriren eines gelatinösen Zinnniederschlags sehr erschwert. Nach vollständigem Erkalten des Filtrats scheiden sich kleine Mengen ziemlich reiner Sulfanilsäure ab, die durch Filtriren aus der Lösung entfernt werden. Um die Menge essigsaurer Natron zu bestimmen, welche nothwendig ist, um das in Lösung befindliche α -Amido- β -Naphtol zu fällen, wird nach Bestimmung des Gesamtvolumens dies zunächst für 1 l festgestellt.

In der Regel sind dazu 300 g essigsaurer Natron nothwendig; eine abfiltrirte Probe muss im Filtrat auf Zusatz von conc. essigsaurer Natronlösung vollständig klar bleiben. Das abgeschiedene α -Amido- β -naphthol wird abfiltrirt, etwas ausgewaschen und als Paste weiter verarbeitet.

Will man es trocknen, so geschieht dies am besten bei Lufttemperatur durch Aufstreichen auf unglasirte Thonplatten. Eine

auf diese Weise ausgeführte Trockenbestimmung ergab 160 bis 170 g α -Amido- β -Naphtol, entsprechend 70 bis 72 Proc. der Theorie.

Durch Eindampfen des schwach essigsauren Filtrats können 80 g Sulfanilsäure wiedergewonnen werden.

2. Oxydation. Das oben erhaltene α -Amido- β -naphthol wurde nach dem Ansatz: 1 Th. Base, 2,5 Th. Schwefelsäure 1:1 (1 Gewichtsteil 66er Schwefelsäure und 1 Gewichtsteil Wasser) und 1,25 Th. Natriumbichromat durch Oxydation in β -Naphtoquinon verwandelt. Zu dem Zweck wird die Paste der Base mit kaltem Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und unter Vermeidung jeglicher Erwärmung in 400 g Schwefelsäure 1:1, ev. unter Eiszusatz, gelöst. Wird hierbei schnell operirt, so löst sich die Basis ohne jeglichen Rückstand in der Schwefelsäure. Im anderen Fall bleibt ein unlöslicher Rückstand in Form eines blauen Farbstoffs, der sich leicht durch Oxydation der freien Base sowohl, wie auch der Salze derselben bildet und einen Verlust an α -Amido- β -naphthol herbeiführt. Inzwischen werden 200 g Natriumbichromat in 300 g Wasser gelöst, und die kalte Lösung möglichst schnell unter starkem Durchröhren zur schwefelsauren Lösung des α -Amido- β -naphthols gefügt. Nach etwa 10 minutlichem Durchröhren ist die Bildung des Chinons vollendet. Letzteres wird durch ein grosses Rahmenfilter filtrirt und auf demselben mehrere Mal bis zur Entfernung der Schwefelsäure und des Chroms ausgewaschen. So dargestellt bildet es eine hell orange gefärbte, krystallinische Masse, deren Menge ziemlich constant 140 bis 142 g, auf Trockensubstanz berechnet, beträgt, entsprechend 90 Proc. der Theorie von α -Amido- β -naphthol.

3. Reduction zu Naphtohydrochinon. 140 g vorher erhaltenes β -Naphtoquinon, in Form einer etwa 15 proc. Paste, werden durch Zusatz kleiner Eisstückchen zu einem dünnen Brei angerührt und der selbe möglichst schnell in 8 l einer wässrigen Lösung von schwefriger Säure eingebracht. Durch häufiges Umrühren und Zusatz von Eisstückchen wird die Temperatur auf etwa 8 bis 9° gehalten. Dabei löst sich das Naphtoquinon vollkommen auf, die klare Lösung scheidet aber nach etwa 12 stündigem Stehen einen Theil des gebildeten Naphtohydrochinons ab, der abfiltrirt wird. Der in dem Filtrat gelöst gebliebene Theil wird durch Ausschütteln mit Äther und Abdestilliren desselben gewonnen. Er hinterbleibt als ein schwach gelb gefärbtes

Öl, welches beim Erkalten erstarrt. Dieser Rückstand, sowie das vorher durch Abfiltriren gewonnene Rohhydrochinon, werden in etwa 4 l Wasser unter Zusatz von 50 g schwefliger Säure bei einer Temperatur von 60° gelöst. Ungelöst bleibendes Harz und Dinaphthylhydrochinon werden abfiltrirt, wobei durch Hinzufügen aufsaugender Substanzen, wie Filtrirpapier und Sägespähne, das Abfiltriren des leicht durch die Filter gehenden Harzes erleichtert wird. Das Filtrat lässt man erkalten, saugt das auskristallisierte Hydrochinon ab und löst es abermals in 3 l Wasser unter Zusatz von 50 g schwefliger Säure. Bei Einhaltung einer Lösungstemperatur von 50 bis 60°, bildet der Rückstand eine feste flockige Masse, die leicht abfiltrirt werden kann. Ist das beim Erkalten jetzt auskristallisirende Naphtohydrochinon ungefärbt, so können die dasselbe noch begleitenden Mengen von Dinaphthylhydrochinon durch erneutes Erwärmen auf 50 bis 60° und Abfiltriren des nahezu allein in Lösung gehenden Hydrochinons entfernt werden. Diese Trennungsweise gründet sich auf die verschiedene Lösungsfähigkeit des Dinaphthylhydrochinons und des Hydrochinons und hat den Vortheil, dass nur im beschränkten Maasse Mutterlaugen gebildet werden, wodurch im Gegensatz häufigen Umkristallisirens ein Verlust vermieden wird. Beim Erkalten des Dinaphthylhydrochinon freien Filtrats kristallisiert das Naphtohydrochinon nahezu vollkommen aus, dessen Menge nach dem Absaugen auf Grund einer Trockenbestimmung 80 g beträgt, entsprechend etwa 50 Proc. der Theorie.

Die Ausbeute an Naphtohydrochinon kann vielleicht auf 85 g gesteigert, auch sonst das Product etwas billiger hergestellt werden, durch Anwendung der nur 10fachen Menge an schwefliger Säure. In diesem Fall wird das Reductionsproduct auf 50 bis 60° erwärmt und filtrirt, um es nach der vorher gegebenen Vorschrift zu reinigen. Unter Berücksichtigung der hier angedeuteten Vereinfachungen und Verbesserungen würde das Kilo nach den vor etwa 7 Jahren herrschenden Rohmaterialpreisen immer noch auf etwa 22 M. zu stehen kommen, in welchen Preis aber nur die Kosten der verbrauchten Rohmaterialien eingeschlossen sind.

Dazu kommt, dass die Verarbeitung und Herstellung des Naphtohydrochinons eine überaus umständliche und schwierige ist, die durch seine die Haut zerstörende und auf dieser leicht eitrige Wunden erzeugende, ätzende Wirkung, namentlich bei Verarbeitung grösserer Mengen, erhöht wird.

4. Eigenschaften des Naphtohydrochinons. Das Naphtohydrochinon löst sich leicht in schwefligsäurehaltigem Wasser von 50 bis 60° und wenn rein, ohne jeden Rückstand. Am besten erwiesen sich folgende Verhältnisse: 5 g Hydrochinon, 2 cc einer wässerigen Lösung von schwefliger Säure und 100 bis 200 cc Wasser von 50 bis 60°. Aus einer solchen Lösung krystallisiert es nahezu vollkommen aus und zwar in langen farblosen Nadeln, wenn die Lösung eine verdünnte, in perlmutterartig glänzenden Blättchen, wenn solche eine concentrierte ist. Mit schwefligsäurehaltigem Wasser übergossen, schmilzt es zunächst zu einem schwach gefärbten Öl, welches allmählich ohne jeden Rückstand in Lösung geht. Eine solche Lösung kann gekocht und eingedampft werden, ohne dass eine wesentliche Zersetzung des Hydrochinons stattfindet. Vollkommene Zersetzung tritt jedoch ein, wenn beim Lösen in Wasser keine schweflige Säure zugesetzt wird. Die in allen Fällen erhaltenen Mutterlaugen enthalten noch immer etwas Hydrochinon, welches durch Ausschütteln mit Äther bez. auch durch Eindampfen und darauffolgendes Kristallisiren gewonnen werden kann. Nur ist durch zeitweises Nachgiessen von Mutterlauge für stetes Vorhandensein von schwefliger Säure Sorge zu tragen.

Mit zunehmender Concentration nimmt die Lösung eine bräunliche Färbung an, während sich gleichzeitig das in derselben befindliche Harz abscheidet.

Zweiter internationaler Congress für angewandte Chemie zu Paris.

27. Juli bis 7. August 1896.

Zu Beginn unseres Berichtes d. Z. 1896 S. 602 war der Vorschläge des Vereins deutscher Chemiker betr. die einheitliche Herstellung und Justirung chemischer Messgeräthe und die Annahme des allgemeinen Theiles dieser Vorschläge durch den Congress gedacht worden. Es war ferner mitgetheilt worden, dass der Congress mit der Durchberathung der Einzelheiten, sowie mit der Ausarbeitung der Tabellen eine deutsche und eine französische Commission beauftragt habe, welche sich nach Vervollendung ihrer Arbeiten in Verbindung setzen, alsdann gemeinsam ihre Vorschläge dem nächsten Congress unterbreiten sollen, welcher im Jahre 1898 in Wien stattfindet.

Die deutsche Commission, bestehend aus den Herren