

war sehr wohl denkbar, dass bei starker Verdünnung der Weine die invertirende und auch die zersetzende Kraft derselben Salzsäuremenge eine wesentlich andere sein werde.

Durch den Umstand, dass die Reichsvorschrift betreffend die chemische Untersuchung des Weines auch den Zusatz von nur 5 cc 1 proc. Salzsäure vorsieht, ist die uns hier beschäftigende Frage eine brennende geworden. Der Wunsch, nicht nur an der betreffenden Vorschrift Kritik zu üben, sondern an deren Stelle einen nach allen Richtungen geprüften neuen Vorschlag zu setzen, hat mich veranlasst, bei den nachstehend beschriebenen Versuchen über die Bestimmung des Rohrzuckers im Wein alle Factoren, welche in dieser Hinsicht von Bedeutung sein können, in Berücksichtigung zu ziehen.

[Fortsetzung folgt.]

## Mittheilungen aus der Farbenindustrie I.

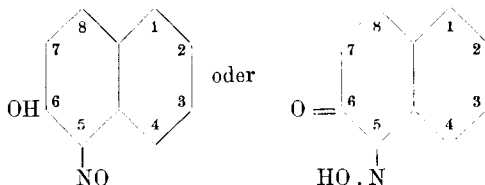
Von

Ludwig Paul.

[Schluss von S. 25.]

### II. Darstellung des $\beta$ -Naphthohydrochinons aus $\alpha$ -Nitroso-Naphtol.

Wesentlich billiger und einfacher lässt sich das  $\alpha$ - $\beta$ -Dioxynaphtalin ( $\beta$ -Naphthohydrochinon) darstellen, wenn man als Ausgangsmaterial das  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -Naphtol:



wählt<sup>9)</sup>.

1.  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -Naphtol. Nach der von Ilinski und Henriques<sup>10)</sup> beschriebenen Darstellungsmethode lässt sich das  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -Naphtol mit Leichtigkeit im Grossen herstellen.

20 k  $\beta$ -Naphtol werden mit 50 k denaturirtem Alkohol, 8 k Chlorzink in 2,5 k Wasser und 5 k Nitrit in 4 bis 5 k Wasser gelöst, in eine grosse etwa 150 l fassende 3 fach tubulirte aus Thon gefertigte Woulffsche Flasche gebracht und mittels von aussen zuströmenden Dampfes erhitzt (Fig. 13).

<sup>9)</sup> Stenhouse und Groves, Ann. 189, 155; Schultz, Chemie des Steinkohlentheers 1882, S. 841; Beilstein, Handb. d. organ. Chemie, 3. Aufl. 1894, Bd. II, H. 14, S. 880.

<sup>10)</sup> Berl. Ber. 18, 704.

Zu dem Zweck steht die Woulff'sche Flasche in einem als Wasserbad dienenden Bottich, in welchem die Erwärmung des Wassers ein seitlich eingeführtes Dampfrohr vollzieht. Die Temperatur wird mit Hilfe eines durch den mittleren Tubus eingeführten Thermometers gemessen, während einer der seitlichen Tuben mittels eines Vorstosses, mit einer als Rückflusskühler wirkenden Kühlschlange verbunden ist.

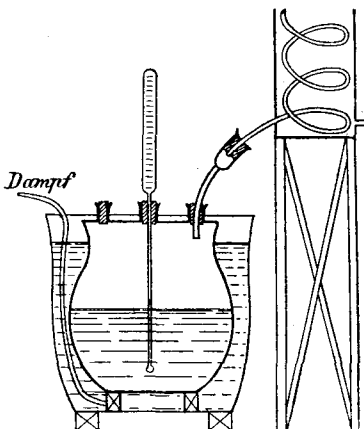


Fig. 13.

Nachdem der Apparat beschickt, auch der 3. Tubus verschlossen ist, wird langsam angewärmt. Schon bei einer Temperatur von 65 bis 70° beginnt die Reaction, erkenntlich an der beginnenden Spiritusdestillation, die sich ihrerseits durch einen im Vorstoss sichtbar zurückfliessenden Strahl zu erkennen gibt. Dieser Vorgang wird bei einer inneren Temperatur von 80 bis 85° am heftigsten, während aussen eine solche von 91° herrscht. Nach Verlauf  $\frac{1}{2}$  Stunde lässt die Reaction an Heftigkeit nach. Aber schon vorher lässt man das heisse Wasser mittels eines eingelegten Hebers ab und die Reaction sich vollenden.

Am nächsten Morgen verbindet man die Thonflasche mit einem weithalsigen Gefäss, welches seinerseits mit einem Vacuum in Verbindung steht. Auf diese Weise gelingt es die Thonflasche zu entleeren und das gebildete  $\alpha$ -Nitro- $\beta$ -Naphtolzink durch Abfiltriren von Alkohol und den gebildeten Salzen durch Auswaschen zu befreien.

Dabei bedient man sich eines geschlossenen Filters, welches aus einem halben Petrolfass gefertigt, mit doppeltem Boden versehen ist, auf welchem das sackartig geformte Nesselfilter zu liegen kommt. Während ein unter dem doppelten Boden angebrachter Hahn die alkoholische Mutterlauge in einen darunter befindlichen Glasballon entlässt, verhindert ein das Filter verschliessender

Deckel das Verdampfen des Alkohols. Ist die Mutterlauge abgelaufen, so wird das Zinksalz 2mal mit je 10 k Alkohol angerührt und ausgewaschen und danach geschleudert; man erhält 22,5 k feuchtes  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphtolzink in Form einer grünlich braungelben, krystallinischen Masse.

2. Reduction. Um das vorher erhaltene Zinksalz des Nitrosonaphtols in das entsprechende  $\alpha$ -Amido- $\beta$ -naphtol umzuwandeln, wird dasselbe zunächst in die freie Säure verwandelt und zu dem Zweck mit wenig Wasser zu einem dicken Brei angerührt. Dieser wird mit mehreren Eimern klingschlagenen Eises und nach erfolgter Abkühlung auf 0 bis 5° mit 20 bis 25 k Salzsäure von 20° Bé. versetzt, wodurch sich die freie Nitrososäure in Form einer voluminösen, hellgelben Masse abscheidet.

In dieser Form geschieht die Reduction des Nitrosonaphtols durch Zinnsalz am leichtesten. Diese erfolgt durch Eintragen der Nitrososäure in eine Auflösung von 30 k Zinnsalz in 60 k Salzsäure, wobei durch Einwerfen kleiner Eisstückchen dafür gesorgt wird, dass die Temperatur 5° nicht übersteigt. Nach vollendeter Reduction erstarrt die anfangs erhaltene Lösung zu einem Brei grauweisser Nadeln von salzsaurem  $\alpha$ -Amido- $\beta$ -naphtol. Diese werden abgesaugt und unter Zusatz von 10 k Salzsäure in etwa 100 l Wasser heiss gelöst. Zu dieser Lösung fügt man so lange Zinkabfälle, bis alles Zinn gefällt ist und filtrirt danach möglichst schnell in einen grossen Thontopf, der einige Liter einer wässrigen Lösung von schwefliger Säure enthält. Nach mehrtägigem Stehen krystallisirt das salzsaure Salz des  $\alpha$ -Amido- $\beta$ -naphtol nahezu vollkommen aus, event. muss die vollkommene Abscheidung durch Zusatz von Salzsäure bewirkt werden.

Die Ausbeute betrug 77 bis 80 Proc. der Theorie, auf Naphtol berechnet.

3. Oxydation und Reduction mit schwefliger Säure. Von dem Bestreben geleitet, die Herstellung der einzelnen zum  $\beta$ -Naphtohydrochinon führenden Zwischenproducte, technisch möglichst zu vereinfachen und billigst zu gestalten, wurde an Stelle der Bichromate als Oxydationsmittel Eisenchlorid gewählt, welches ich mir aus dem bei der Anilinfabrikation abfallenden Eisenschlamm darstellte (darüber später S. 50).

Von vornherein aber möchte ich bemerken, dass es mir nur sehr schlecht gelungen ist, die Oxydation sowohl, wie auch die nachfolgende Behandlung mit schwefliger Säure in dem grösseren Maassstabe durchzuführen, wie solcher zur Herstellung des  $\alpha$ -Amido- $\beta$ -naphtols gewählt wurde.

Wenn ich daher die Weiterverarbeitung desselben nur nach Versuchen mit kleinen Mengen folgen lasse, so soll damit nicht gesagt sein, dass eine technische Herstellung des  $\beta$ -Naphtohydrochinons im Grossen überhaupt ausgeschlossen ist, jedenfalls aber die Möglichkeit einer einfachen und billigen Darstellungsweise.

Zur Ausführung der Oxydation mit Eisenchlorid werden 220 g der nach 2. erhaltenen Paste des salzsauren  $\alpha$ -Amido- $\beta$ -naphtols mit etwa 100 bis 110 g schwefliger Säure übergossen, und die zur Lösung nothwendige Menge kochendes Wasser — etwa 2 bis 2,5 l — hinzugefügt. Ein voluminöser grünlicher Niederschlag wird abfiltrirt und nachgewaschen, sodass das Volumen der gesammten Lösung jetzt ungefähr 5 l beträgt. Diese versetzt man nach dem Erkalten zunächst mit 135 g Salzsäure von 20° Bé. und danach mit einer Auflösung von 440 g Eisenchlorid in 1 l Wasser.

Der Zusatz der Eisenchloridlösung erfolgt auf einmal unter starkem Rühren und Einhalten einer Temperatur von höchstens 10°. Der entstandene hellgelbe, krystallinische Niederschlag des  $\beta$ -Naphtochinons wird abfiltrirt und mit 2 l Wasser ausgewaschen. Die stark abgezogene Paste beträgt 270 g.

Dieselbe wird von Neuem mit wenig Wasser angerührt und in 10 bis 15 l Wasser, welche 1,5 l schweflige Säure enthielten, unter Rühren eingetragen. Das Chinon geht sofort in Lösung unter Bildung von  $\beta$ -Naphtohydrochinon. Nach einigem Stehen wird dieselbe mit 3 l Äther extrahirt und letzterer abdestillirt. Der Destillationsrückstand beträgt 82 g, was einer Ausbeute von etwa 50 Proc. der Theorie gleichkäme, wenn man annimmt, von 195 g  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphtolnatrium ausgegangen zu sein. Da sich die Zinksalzpaste, wie solche unter 1. erhalten wurde, zum Zweck der Reduction nicht trocknen lässt, so wurde diese durch Behandlung mit Natronlauge in das grüne Natriumsalz übergeführt. Letzteres ist auch im trockenen Zustande für eine solche Reduction geeignet. 195 g des trockenen Natronsalzes entsprechen dann 220 g des zur Oxydation verwandten salzsauren  $\alpha$ -Amido- $\beta$ -naphtols.

Das so erhaltene  $\beta$ -Naphtohydrochinon ist ziemlich rein. Aus mit schwefliger Säure versetztem heissem Wasser krystallisirt es in perlmutterartig glänzenden Blättchen und Nadeln, die bei 60° schmelzen. Beim Aufbewahren verwandelt sich das so erhaltene Naphtohydrochinon in einen beim Versetzen mit heissem Wasser als voluminöse Masse abscheidenden Körper.

Rechnet man den Rohmaterialienpreis für

das Kilo  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphtholnatrium mit M. 1,75, so würde der gleiche Preis für 1 k des  $\alpha\beta$ -Dioxynaphtalins 11 M. betragen.

### III. Farbstoffe aus $\alpha\beta$ -Dioxynaphtalin.

#### 1. Sulfanilsäurefarbstoff.

a) 20 g sulfanilsaures Natron = 134 cc Lösung, werden mit 24 g Salzsäure von 20° Bé. und 74 cc einer 10 proc. Nitritlösung diazotirt und danach mit 25 g essigsaurem Natron in Form einer 50 proc. Lösung versetzt.

b) Gleichzeitig werden 20 g  $\beta$ -Naphthohydrochinon in möglichst wenig Sprit gelöst und in eine kalte Lösung von 8 g schwefliger Säure in 500 g Wasser gegossen. Dabei scheidet sich das Naphthohydrochinon in einer für die Combination sehr geeigneten fein vertheilten Form aus. Beim Vermischen der unter a) und b) erhaltenen Lösungen entsteht eine äusserst heftige Reaction, welche von einer sehr lebhaften Stickstoffentwicklung begleitet ist, so dass es rathsam ist ein genügend grosses Gefäss zu wählen, um ein Übersteigen zu verhindern. Nach 12 stündigem Stehen hat sich ein orangegefärbter voluminöser Niederschlag ausgeschieden, welcher nach dem Abfiltriren nochmals umgelöst wird. Das Gewicht des ausgesalzenen und gepressten trocknen Farbstoffs beträgt 10 g.

Weitere 10 g, also zusammen 20 g Farbstoff, werden noch aus der 1. Mutterlauge durch Aussalzen auf die gleiche Weise gewonnen. In feuchtem Zustand färbt sich der Farbstoff in Berührung mit Eisen, bez. Eisenoxyd intensiv blau. Eine verdünnte wässrige Lösung desselben verliert die Farbe beim Stehen unter Schwärzung. Wenn es möglich wäre, das  $\beta$ -Naphthohydrochinon im Grossen für 11 M. (Rohmaterialienpreis) herzustellen, würde der gleiche Preis des Farbstoff pro Kilo 12 M. betragen.

Auf gechromter Wolle entsteht ein blaues Violett von grosser Walkechtheit.

Um die Herstellung des Farbstoffs zu vereinfachen, wurde der Versuch gemacht, das Naphthohydrochinon nicht mit Äther auszusütteln, sondern direct nach der Reduction durch schweflige Säure mit Diazoazobenzolsulfosäure zu combiniren.

Um den Gehalt einer solchen Lösung an Naphthohydrochinon zu ermitteln, wurden probeweise 50 g einer vorhandenen Chinonpaste in 1 l Verdünnung durch schweflige Säure reducirt, und das gebildete Hydrochinon mit einem Überschuss von Eisenchloridlösung in das Chinon zurückoxydirt, wobei 2,6 g trocknes Chinon erhalten wurden.

Daraus würde sich für die gesammte Chinonpaste, deren Gewicht 24,5 k betrug, bei einer in der gleichen Weise ausgeführten Reduction 2,2 k Hydrochinon bilden, wonach dann die Menge der zu verwendenden Diazoverbindung berechnet werden kann.

Es hat sich aber herausgestellt, dass bei einer derartig ausgeführten Reduction mit Diazobenzolsulfosäure im Anfang, unter heftigem Schäumen, eine schmutzig violette Farbe entstand, die erst durch Aussalzen und Abfiltriren entfernt werden musste, um mit dem Filtrat den vorher beschriebenen orangefarbenen Sulfanilsäurefarbstoff zu bilden.

#### 2. Betanaphtylamin- $\alpha$ -Sulfosäurefarbstoff.

a) 15,8 g  $\beta$ -Naphtylamin- $\alpha$ -Sulfosäure = 212 cc Lösung, werden mit 25 g Salzsäure und 4,9 g Nitrit diazotirt und danach mit 25 g essigsaurem Natron als 50 proc. Lösung versetzt.

b) 13,2 g Hydrochinon werden in wenig Alkohol gelöst und in eine kalte Auflösung von 8 g schwefliger Säure in 400 g Wasser gegossen.

Nach Vereinigung beider Lösungen a) und b) entstand unter lebhafter Stickstoffentwicklung heftiges Schäumen. Nach etwa 12 stündigem Stehen wurde die Lösung des gebildeten Farbstoffs auf 60 bis 70° erwärmt, wobei der anfangs in fein vertheilter Form vorhandene Farbstoff krystallinisch wird und sich dann leicht filtriren lässt.

Die Ausbeute beträgt 13 g. Dieser Farbstoff färbt gechromte Wolle mit blauerer und lebhafterer Nüance an, als der unter 1. erhaltene Sulfanilsäurefarbstoff.

Bei einem in etwas grösserem Maassstabe ausgeführten Versuch den Farbstoff herzustellen, wurde die aus 711 g  $\beta$ -Naphtylamin- $\alpha$ -sulfosäure erhaltene Diazoverbindung vor der Combination abfiltrirt und von Neuem mit Wasser angerührt, das nothwendige Naphthohydrochinon aber direct nach der Reduction — wie schon vorher beschrieben — verwandt. Die Farbstoffbildung erfolgte unter den bekannten Erscheinungen, die Verarbeitung wie vorher beschrieben.

Die Ausbeute betrug 9,7 k einer 7 proc. Paste = 680 g Farbstoff.

3. Naphtionsäurefarbstoff. Fügt man die Diazoverbindung aus 6,9 g Naphtionat zu einer wie bekannt hergestellten Naphthohydrochinonlösung, so verwandelt sich die Diazoverbindung allmählich in einen rothgefärbten Niederschlag. Derselbe wurde abfiltrirt, mit 500 l Wasser aufgeköcht und vorsichtig mit wenig Salzwasser versetzt und

abfiltrirt. Beim Erkalten krystallisirt der Farbstoff heraus. Die Ausbeute beträgt 6,2 g.

Auch mit Brönner'scher Säure,  $\beta$ -Naphthylamin-disulfosäure R und Benzidin lassen sich auf ähnliche Weise Farbstoffe erhalten.

Da es aus den vorher eingehend erörterten Gründen nicht gelang, einerseits die Schwierigkeiten bei der Herstellung des  $\alpha$ - $\beta$ -Dioxynaphtalins zu überwinden, andererseits die Ausbeuten der Farbstoffe zu erhöhen, wurde von einer Fabrikation derselben abgesehen.

#### IV. Eisenchlorid aus Eisenschlamm (S. 48).

33 k des bei der Anilinfabrikation entstehenden Eisenschlammes, werden mit 66 k Salzsäure von 20° Bé. unter Einleiten von Dampf in einem Petrolfass kochend gelöst und nach einigem Stehen durch ein Wollenfilter filtrirt. Da das Filtrat bei 35° eine für die Weiterverarbeitung zu hohe Concentration von 37° Bé. anzeigt, so wird dieselbe durch Zusatz von Wasser auf 33° Bé. bei 20° heruntersetzt, was einem Gesamtgewicht von 117 k entspricht.

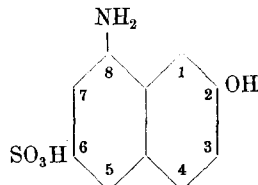
Gleichzeitig werden in einem anderen Petroleumfass 14 k Salpetersäure von 29° Bé. und 28 k Salzsäure von 20° Bé. gemischt und die vorher erhaltene, aber kochende Eisenoxydlösung zugefügt. Durch den Zusatz von einem Eimer (10 bis 12 l) dieser Lösung steigt die Temperatur dieser Mischung auf 35°, um nach einigen Minuten, infolge eintretender heftiger Reaction, auf 70° zu steigen. Jeder weitere Zusatz ruft bis zuletzt eine heftige Reaction hervor, wobei Ströme rother Dämpfe entweichen. Ist das Eintragen und somit auch die Oxydation des Eisenchlorürs grösstentheils vollzogen, so wird die entstandene Eisenchloridlösung durch Einleiten von Dampf so lange gekocht, bis Eisenoxydul nur noch spurenweise nachzuweisen ist. Vollständig gelingt die Umwandlung nicht, was vielleicht mit der Thatsache im Einklang steht, dass auch alle von ausserhalb bezogenen Producte nicht frei von Eisenoxydul waren. Deshalb wurde das Kochen nur so lange fortgesetzt, bis das auf der Oberfläche sich bemerkbar machende prickelnde Schäumen verschwunden war.

Auf diese Weise werden 225 k 26,5 proc. Eisenchloridlösung von 20° Bé. erhalten, welche 60 k festem Eisenchlorid entsprechen. Der Preis stellt sich auf etwa 10 Pf. pro Kilo.

D. Über die Witt'schen Farbstoffe des Patentes No. 49 872<sup>11)</sup> aus der nach Patent No. 50 506 hergestellten  $\alpha$ - $\beta$ -Dioxynaphtalin- $\beta$ -monosulfosäure.

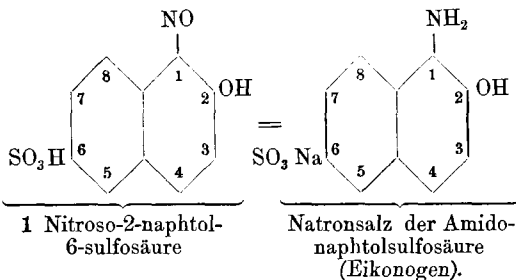
#### I. $\alpha$ - $\beta$ -Dioxynaphtalinmonosulfosäure.

1.  $\alpha$ -Amido- $\beta$ -naphthol- $\beta$ -monosulfosäure<sup>12)</sup>. Als Ausgangsmaterial für die  $\alpha$ - $\beta$ -Dioxynaphtalinsulfosäure dient diejenige  $\alpha$ -Amido- $\beta$ -naphthol- $\beta$ -sulfosäure,



deren Natronsalz unter dem Namen Eikonogen als photographischer Entwickler von der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in den Handel gebracht wird.

Die Darstellung des Eikonogens sowohl, wie auch dessen Bedeutung als photographischer Entwickler erkannt zu haben, gelang zuerst M. Andresen. Derselbe löste die bekannte, durch Reduction der 1-Nitroso-2-Naphthol-6-sulfosäure<sup>13)</sup> mit Zinnsalz entstehende Amidonaphtolsulfosäure<sup>13)</sup> in einer concentrirten Natriumbisulfidlösung auf und liess das so gebildete Natronsalz aus der concentrirten Lösung krystallisiren. Dasselbe wurde durch Schleudern von der Mutterlauge befreit und danach vorsichtig getrocknet. Die so erhaltenen schwach gelblich gefärbten, grossen compacten Krystalle, welche anfangs als Eikonogen im Handel erschienen, waren aber auf die Dauer nicht haltbar, sofern sich dieselben von aussen nach innen zu oxydirten und dabei eine braunschwarze Farbe annahmen. Aus diesem Grunde wurden die getrockneten Krystalle späterhin unter Zusatz von Metabisulfid gemahlen und, so conservirt, in Form eines weissen Pulvers versandt.

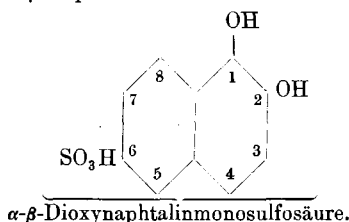
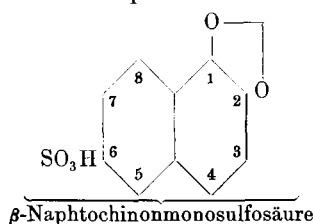
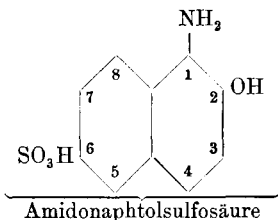


<sup>11)</sup> Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenindustrie. Bd. II, S. 322.

<sup>12)</sup> Beilstein, Handb. d. organ. Chemie, 3. Aufl. 1894, Bd. II, Liefg. 14, S. 891 u. 892.

<sup>13)</sup> Beilstein, Handb. d. organ. Chemie, 3. Aufl. Bd. II, Liefg. 14, S. 891.

2.  $\beta$ -Naphthochinonmonosulfosäure<sup>14)</sup>. Bei der Oxydation durch Bleisuperoxyd verwandelt sich die Amidonaphtolmonosulfosäure in die  $\beta$ -Naphthochinonmonosulfosäure und diese durch Reduction mit schwefliger Säure in die Hydrochinonmonosulfosäure ( $\alpha$ - $\beta$ -Dioxynaphtalinmonosulfosäure):



Dabei wird auf folgende Weise verfahren:

500 g Eikonogen werden mit 2 l heissem Wasser in einer 5 l fassenden Schale gelöst. Durch Zusatz von Eis wird die Temperatur auf 5° erniedrigt und auch dabei gehalten, während 291 g 66er Schwefelsäure einlaufen. Auf diese Weise hat sich die Amidonaphtolsulfosäure in einer für die nachfolgende Oxydation sehr vortheilhaften Form als voluminöser Niederschlag abgeschieden. Die Oxydation erfolgt durch Bleisuperoxyd, von welchem langsam 1460 g einer 31 proc. Paste hinzugefügt werden, mit der Vorsicht, dass durch gleichzeitiges Einwerfen kleiner Eisstücke jede Temperaturerhöhung vermieden wird. Nach vollendeter Oxydation wird die gelborange gefärbte Lösung der gebildeten  $\beta$ -Naphthochinonsulfosäure durch Decantiren geklärt und das zurückbleibende Bleisulfat mit Wasser ausgewaschen. Diese Operation muss möglichst schnell ausgeführt werden, da sich die Chinonsulfosäure sehr leicht und schnell unter Dunkelwerden zersetzt.

3.  $\beta$ -Naphthohydrochinonsulfosäure. Wird die vorher erhaltene klare, orange gefärbte Lösung der  $\beta$ -Naphthochinonsulfosäure mit 10 l einer wässerigen Lösung

von schwefliger Säure versetzt, so tritt Entfärbung unter Bildung von  $\beta$ -Naphthohydrochinonsaurem Ammon ein. Beim Abdampfen dieser Lösung bis zur beginnenden Abscheidung krystallisirt das Ammoniumsalz beim Erkalten aus und kann durch Absaugen von der anhaftenden Mutterlauge befreit werden. Die Ausbeute des trocknen Salzes beträgt 450 g. Zur Reindarstellung wird dasselbe aus verdünntem Salzwasser umkrystallisirt und dabei in farblosen Krystallen erhalten.

## II. Farbstoffe aus der $\alpha$ - $\beta$ -Dioxynaphtalinmonosulfosäure.

1. Sulfanilsäurefarbstoff. a) 20 g sulfanilsaures Natron werden mit 7 g Nitrit und 20 g Salzsäure von 20° in bekannter Weise diazotirt.

b) 50 g Ammonsalz der  $\alpha$ - $\beta$ -Dioxynaphtalinmonosulfosäure werden in 100 g Wasser gelöst und mit einer Lösung von 50 g Kalkacetat in 100 g Wasser versetzt.

Beim Vermischen der nach a) und b) erhaltenen Lösungen tritt heftiges Schäumen infolge von Stickstoffentwicklung ein, trotzdem die Temperatur bei der Combination 5° nicht überstieg. Der gebildete Farbstoff lässt sich aus seiner Lösung nur mit Hilfe von Chlorbaryum fällen, wodurch er in Form eines ziegelrothen Niederschlages ausfällt. Die Ausbeute an Farbstoff beträgt 50 g einer 10 proc. Paste. Derselbe färbt gechromte Wolle rothblau.

2. Naphtionsäurefarbstoff. Aus 13 g Naphtionat und 40 g Ammonsalz werden in gleicher Weise 30 g 10proc. Farbstoffpaste erhalten; hierbei scheidet sich aber nach der Combination das Kalksalz des Farbstoffs ab. Auf gechromter Wolle entsteht damit ein stumpfes Blau, wie 4.

3.  $\beta$ -Naphtylamin- $\alpha$ -monosulfosäurefarbstoff (Badische). Aus 6 g dieser Säure und 25 g Ammonsalz wird das Kalksalz des carmoisinrothen Farbstoffs als 26 g 10proc. Paste erhalten, die auf gechromter Wolle eine röthere und klarere Nüance erzeugt, wie 2.

4.  $\beta$ -Naphtylamin- $\beta$ -monosulfosäurefarbstoff (Brönner). Aus 25 g Brönner'scher Säure und 30 g Ammonsalz wurden wie vorher 393 g des neuen Farbstoffs als 10proc. Paste und zwar direct als Kalksalz erhalten. Von sämmtlichen hier erwähnten Farbstoffen liefert dieser auf gechromter Wolle den blauesten und klarsten Farbton.

5.  $\beta$ -Naphtylamin- $\gamma$ -monosulfosäurefarbstoff (Dahl). Aus 10 g dieser Säure und 25 g Ammonsalz wurden mittels essigsauren Natrons und Kochsalz 26 g 10proc. Paste des neuen Farbstoffs erhalten.

<sup>14)</sup> Das. S. 892.

Derselbe erzeugt auf gechromter Wolle ein mageres Blau.

6.  $\beta$ -Naphthylamin- $\delta$ -monosulfosäurefarbstoff (F-Säure). 25 g F-Säure und 25 g Ammonsalz liefern 116 g 10proc. Paste des Farbstoffs als Kalksalz. Färbung auf gechromter Wolle wie No. 3, aber stumpfer.

Da sämtliche Farbstoffe fleckig auf die Faser gehen, und der Farbton derselben, mit Ausnahme von No. 4, stumpfer ist, als die der Farbstoffe aus dem nicht sulfirten  $\alpha$ - $\beta$ -Dioxynaphtalin, wurde von einer Fabrikation derselben abgesehen.

### Elektrochemie.

Zur Elektrolyse mit Quecksilberkathode ist nach F. Störmer (D.R.P. No. 89 902) die Oberflächenschicht des Quecksilbers als abgesonderte Haut zu erhalten. Das Bestreben der Oberflächenschicht, das Wasser zu zersetzen, nimmt in dem Maasse ab, als die Absorptionskraft der unten liegenden Schichten geringgradigeren Amalgams zunimmt. In den Fällen, wo eine solche Oberflächenhaut nicht erhalten wird, nimmt das Absorptionsvermögen gegen die Oberfläche hinauf rasch ab, weil die hochgradige Schicht ziemlich dick ist. Bildet man dagegen eine dünne Haut solchen hochgradigen Amalgams und werden die darunter liegenden Schichten durch einander gemischt oder gerührt, so soll hierdurch ein energisches Absorptionsvermögen der Quecksilberkathode geschaffen werden, das im Stande ist, dem Bestreben der Wasserspaltung völlig entgegenzuwirken.

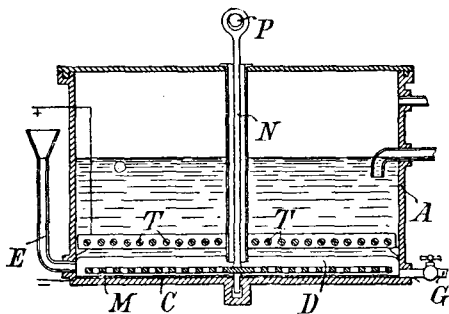


Fig. 14.

Die Quecksilberkathode *D* (Fig. 14) ruht auf dem Boden des elektrolytischen Behälters *A*, und in ihr versenkt befindet sich eine durchlochte Platte *M*, die von einer an der Welle *P* hängenden Excenterstange *N* getragen und in auf- und abgehender Bewegung gehalten wird, ohne durch die Ober-

fläche des Quecksilbers zu dringen oder so heftig bewegt zu werden, dass die Oberflächenhaut durchbrochen wird. *T* sind die Anoden und *C* ist eine am Boden des Behälters liegende flache Metallscheibe, mit welcher der negative Draht verbunden ist. Das Quecksilber wird durch *E* eingelassen und bei *G* als Amalgam abgelassen; dies kann von Zeit zu Zeit geschehen, oder es kann auch ein langsamer Strom von Quecksilber durch den Apparat fließen.

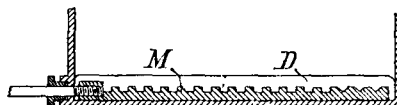


Fig. 15.

Die Einrichtung kann auch wie in Fig. 15 dargestellt sein, wo die Rührplatte *M* wagrecht bewegt wird und statt mit Durchlochungen mit Riefen versehen ist.

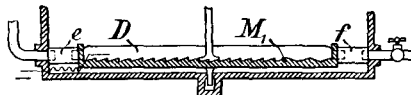


Fig. 16.

Auch kann, wie Fig. 16 zeigt, das Quecksilber sich in einer flachen Schale *M*<sub>1</sub> befinden, die an Stelle der Rührplatte *M* tritt und in ähnlicher Weise bewegt wird. Die Riefen am Boden dieser Schale werden dann die rührende Bewegung in der Quecksilbermasse hervorrufen. *e* und *f* sind Gummischläuche, die das Einlass- bez. Auslaufrohr mit der Schale verbinden.

Elektrisches Diaphragma aus Glimmer empfiehlt C. Höpfner (D.R.P. No. 89 980). Um eine Glimmerplatte, die an und für sich für Flüssigkeiten nicht durchlässig ist und auch dem elektrischen Strom keinen Durchlass bietet, für Diaphragmenzwecke geeignet zu machen, muss sie mit kleinen, möglichst zahlreichen, in nahen und gleichmässigen Abständen von einander stehenden Löchern versehen werden, die dann auf der Glimmerplatte die Maschen eines Netzes oder Gewebes vertreten. Es hat sich gezeigt, dass es mit geeigneten maschinellen Einrichtungen leicht ist, solche Löcher sogar auf einer grösseren Anzahl von dünnen Glimmerplatten zugleich, ohne dass diese an den Durchlöcherungsstellen splintern oder sonst in ihrer Cohärenz Schaden erleiden, durch eine einmalige und schnelle Arbeit, wie Stanzen, anzubringen. Eine so hergerichtete Glimmerplatte hat weder an ihrer Festigkeit, noch an ihrer Elasticität verloren