

Stäben. Durch diese Entlastung ist gleichzeitig jene im Betriebe so lästige Drucksteigerung vermieden, welche bei längerem Gebrauche der Masse auf gewöhnlichen Horden infolge Zusammensitzung und Hartwerdens derselben eingetreten ist.

Da die Reiniger jener Teil der Gasfabriken sind, welcher relativ eine sehr große Grundfläche beansprucht, so ist die höhere Ausnutzung derselben von großer Bedeutung für die Anlage neuer und Erweiterung alter Gaswerke. Letzteren, welche in ihrer Ausdehnungsfähigkeit meist sehr beschränkt sind, ist dadurch die Möglichkeit geschaffen worden, auf dem gleichen Terrain die Leistung noch beträchtlich erhöhen zu können.

Ohne auf die vielen kleineren Neuerungen und Verbesserungen einzugehen, welche in den letzten Jahren auf den Gaswerken zur Einführung gelangt sind, sollen in einem weiteren Artikel die Fortschritte in der Verwendung des Steinkohlengases besprochen werden, um alsdann noch einen kurzen Überblick über die anderen Gasarten zu geben, welche z. T. in Zentralen für die Versorgung kleinerer Ortschaften, hauptsächlich aber in Einzelanlagen zu Heiz- und Kraftzwecken Anwendung finden.

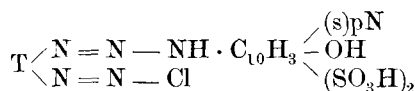
## Über Diazoamidoverbindungen der Amidonaphtolsulfosäuren.

✓ VON LUDWIG PAUL.  
(Eingeg. d. 7.12. 1903.)

Da in neuerer Zeit, namentlich dem Patentamt gegenüber die Bildung von Diazoamidoverbindungen der Amidonaphtoldisulfosäure H als wahrscheinlich hingestellt wurde, so wird nachstehende Veröffentlichung, die einen Teil der inzwischen zurückgezogenen Patentanmeldung P 9594 ausmachte, ein allgemeines Interesse in Anspruch nehmen.

Fügt man zu einer Lösung von 3,5 g Amidonaphtoldisulfosäure H in  $\frac{1}{2}$  Liter Wasser die Tetrazoverbindung von 2,1 g Tolidin, so entsteht, falls die angewandte Amidonaphtoldisulfosäure noch etwas Monosulfosäure enthalten sollte, ein geringer Niederschlag. Filtriert man letzteren noch 2—3 Stunden ab, so befindet sich in der Lösung eine neue Zwischenverbindung, die durch Einwirkung von 1 Molekül Tetrazoditolyl auf ein Molekül Amidonaphtoldisulfosäure H entstanden und als eine Diazoamidozwischenverbindung anzusehen ist.

Dieselbe wird durch p-Nitrodiazobenzol als blauroter, voluminöser Niederschlag gefällt, dessen Zusammensetzung etwa durch folgendes Schema ausgedrückt wird:



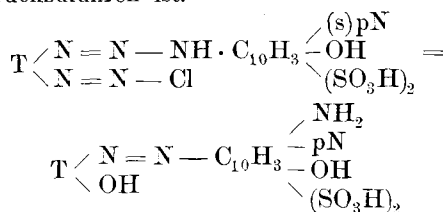
Wenn man auf den geringen Gehalt an Monosulfosäure keine Rücksicht nimmt, bezw. eine davon freie Amidonaphtoldisulfosäure H zur Verfügung hat, so kann die Bildung der Diazoamidozwischenverbindung innerhalb weniger Minuten vollzogen werden.

Zu diesem Zweck löst man 3,5 g Amidonaphtoldisulfosäure H mit 0,7 g calcinierter Soda in  $\frac{1}{4}$  Liter Wasser und fällt nach 3—5 Minuten die gebildete Diazoamidozwischenverbindung mit der Diazoverbindung aus 1,4 g p-Nitranilin<sup>1)</sup> in Form oben bereits erwähnten voluminösen blauroten Niederschlags aus. Der Endpunkt der Reaktion hinsichtlich der Bildung der Diazoamidoverbindung ist durch eine charakteristische äußere Erscheinung nicht festzustellen. Die Papierprobe gibt zunächst einen farblosen Fleck, der, sich erweiternd, schwarzblaue, konzentrisch gelagerte Ringe bildet, die auf der Bildung des wirklichen Amidoazozwischenprodukts beruhen und allgemein bei derartigen unfertigen Kombinationen bemerkt werden. Charakteristisch bleibt demnach die Fällung durch p-Nitrodiazobenzol.

Daß nun hier tatsächlich Diazoamidoverbindungen vorliegen, zeigt der Versuch, die abfiltrierte p-Nitrodiazobenzolfällung zu kombinieren. Wird die wenig ausgewaschene Paste in konzentrierte Lösungen von salicylsaurem Natrium oder Phenolnatrium eingetragen, so zwar, daß das Gemisch einen leicht fließenden Brei bildet, so tritt eine Spaltung in dem Sinne ein, daß sich einerseits bildet

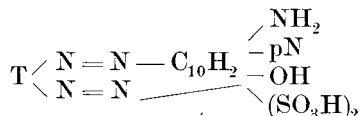
1. der Monoazofarbstoff aus p-Nitrodiazobenzol + Amidonaphtoldisulfosäure H, andererseits
2. die Zwischenverbindung aus Tetrazoditolyl + Phenol, bezw. Salicylsäure.

Wird hingegen der durch p-Nitrodiazobenzol erhaltene Niederschlag mit großen Mengen Wasser ausgewaschen, oder die wenig ausgewaschene Paste mit viel Wasser angerührt, so verwandelt sich die blaurote Fällung in einen blaugrünen Niederschlag, dessen Bildung auf eine Umlagerung der Diazoamidoverbindung in eine Amidoazoverbindung zurückzuführen ist.



<sup>1)</sup> Diese Z. 1896, 520.

Da das Produkt nicht mehr kombiniert, so ist eine Ersetzung der  $\text{N}=\text{N}-\text{Cl}$ -Gruppe durch  $\text{OH}$  möglich, wahrscheinlicher ist aber, was häufig bei der Amidonaphtoldisulfosäure  $\text{H}$  zu beobachten ist, daß eine innere Kombination stattgefunden hat, so daß dem Endprodukt die Zusammensetzung:



zukäme.

Dafür spricht auch der Umstand, daß eine Stickstoffentwicklung nicht zu beobachten ist.

Es ist wahrscheinlich, daß sich nach dem in der Chem.-Ztg. 90, 1112 beschriebenen französischen Patent Nr. 327988, welches die Einwirkung von diazotiertem Dichloranilin usw. auf die Natriumsalze der Amidonaphtoldisulfosäure  $\text{H}$  zum Gegenstande hat, ebenfalls Diazoamidverbindungen bilden, die bei der weiteren Behandlung mit Diazobenzol und Soda Veranlassung zur Bildung eines Gemenges von Farbstoffen geben können.

Ebenfalls scheinen nach dem amerik. Patent Nr. 688478 der Firmen Schöllkopf, Hartford, Hanna & Co. (Patentanmeldung Sch 17101) Diazoamidverbindungen zu entstehen.

Auch die Amidonaphtolsulfosäure  $\gamma$  ist als Natriumsalz in selbst konzentrierter Lösung mit Tetrazoditoyl kombiniert, nur zum kleinsten Teil instande, eine kombinationsfähige saure Zwischenverbindung zu liefern. Der weitaus größere Teil bildet eine gelbbraune Lösung, wahrscheinlich die Diazoamidverbindung, die durch p-Nitrodiazobenzol gefällt wird. Namentlich aber fällt Soda oder essigsäures Natrium aus der oben erhaltenen Lösung einen hellbraunen Niederschlag, der im Gegensatz zu dem eigentlichen sauren Zwischenprodukt, welches man als erste Fällung bei der Kombination von Tetrazoditoyl und Amidonaphtolsulfosäure  $\gamma$  in saurer Lösung erhält, nicht mehr kombinationsfähig ist; derselbe löst sich in konz. Schwefelsäure mit karmoisinroter Farbe.

Die p-Nitrodiazobenzolfällung der Diazoamidverbindung erleidet ebenfalls beim Behandeln mit Wasser eine Umlagerung zu einer Amidoazoverbindung, wie dies oben für die Amidonaphtoldisulfosäure  $\text{H}$  auseinandergesetzt wurde, nur scheint das Umlagerungsprodukt hier kombinationsfähig zu sein.

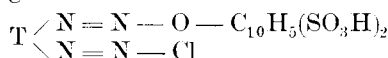
Es soll nicht unerwähnt bleiben, daß selbst die  $\beta$ -Naphtoldisulfosäure  $\gamma$  unter Umständen mit Tetrazoditoyl eine Zwischenverbindung liefert, die sich von der bekannten

schon dadurch unterscheidet, daß ihr jegliche Farbstoffnatur abgeht.

Werden molekulare Mengen Tetrazoditoyl und das Natriumsalz der  $\beta$ -Naphtoldisulfosäure  $\gamma$  in nicht zu verdünnter Lösung miteinander vermischt, so scheiden sich bald fleischfarbige Blättchen aus, welche die neue Zwischenverbindung darstellen. Dieselbe ist nicht kombinationsfähig, geht aber durch Behandlung mit Alkali allmählich in die bekannte rote Zwischenverbindung über.

Wie letztere nach Art der eigentlichen Zwischenverbindungen des Tetrazoditoyls und Diphenyls überhaupt, sich durch Bisulfit in Lösung bringen lassen, wodurch für Wolle geeignete Farbstoffe entstehen, so läßt sich auch die bisher unbekannte Zwischenverbindung durch Bisulfit in eine etwas heller gefärbte und mehr lösliche Verbindung umwandeln, die aber ebenfalls keinerlei Farbstoffnatur zeigt. Diese Bisulfitverbindung bildet kleine, schwach gefärbte, meist unlösliche Blättchen.

Man geht wohl nicht fehl, wenn man der neuen Zwischenverbindung die Zusammensetzung:



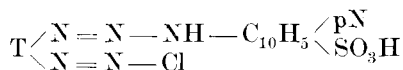
zuschreibt.

Es ist ferner nicht unwahrscheinlich, daß die Schwierigkeit, mit der bekanntlich Diazoazobenzol und  $\beta$ -Naphtoldisulfosäure  $\gamma$  zu kombinieren ist, auf die leichte Bildung einer ähnlich zusammengesetzten Substanz zurückzuführen ist. Neben dem eigentlichen Ponceau entsteht mit Leichtigkeit eine rötlich braune, unlösliche Substanz, die sich beim Erwärmen mit verdünntem Alkali mit rotbrauner Farbe löst und dem gleichzeitig entstandenen Ponceau eine trübe und bräunliche Nuance gibt.

Versuche, die in derselben Richtung mit dem  $\alpha$ -Naphtylamin oder Naphtionsäure angestellt wurden, haben zu einem positiven Resultat nicht geführt. Wenn sich hier auch, wie wohl kaum zu bezweifeln, Diazoamidverbindungen bilden, so lagern sich diese jedoch so schnell um, daß neben der eigentlichen Zwischenverbindung (Amidoazoverbindung) und der Diazoamidverbindung auch noch die einzelnen Komponenten vorhanden sind. Bei einer Fällung mit p-Nitrodiazobenzol wird man es demnach mit einem Rattenkönig von verschiedenen Verbindungen zu tun haben.

Für mich steht es unzweifelhaft fest, daß die Naphtionsäure eine Diazoamidverbindung zu bilden instande ist. Es ist nur nötig, in saurer, stark verdünnter Lösung zu arbeiten, damit die Naphtionsäure nicht so schnell

ausfallen kann. Der braune Niederschlag, der beim Zusatz von p-Nitrodiazobenzol entsteht, ist durchaus nicht ausschließlich der Hauptsache nach der bekannte Porriiersche Orseillersatz p-N + Naphthionat, sondern auch die Verbindung



Bei den vielfachen Versuchen, diese Verbindung mit einem zweiten Mol. Naphthionat zu kombinieren, hat sich als Endresultat stets ein Gemenge von Orseillersatz und Kongo-farbstoff ergeben. Es tritt auch hier eine Spaltung der durch p-Nitrodiazobenzol gefällten Diazoamidverbindungen ein, im Sinne des bei der Anidonaphtholdisulfosäure H beschriebenen Vorgangs.

## Sitzungsberichte.

### Verein deutscher Fabriken feuerfester Produkte E. V.

In der am 23. Februar in Berlin abgehaltenen Hauptversammlung sprach Herr Ludwig vom chemischen Laboratorium für Ton-industrie, Professor Dr. H. Seeger und E. Cramer in Berlin über die Beziehungen zwischen der Schmelzbarkeit und der chemischen Zusammensetzung der Tone. Redner wies darauf hin, daß man nur dann ein klares Bild hierüber gewinnen kann, wenn man feststellt, welche chemischen Vorgänge sich beim Schmelzen der feuerfesten Tone abspielen, und wie sich der praktische Schmelzpunkt zu dem theoretisch zu erwartenden stellt. Hierbei leisten uns die Ergebnisse der physikalischen Chemie gute Dienste. Bei jeder Lösung tritt eine Erniedrigung des Schmelzpunktes ein. Da Silikatschmelzen als gegenseitige Lösungen verschiedener Silikate oder Oxyde aufzufassen sind, so müssen diejenigen Mischungen den niedrigsten Schmelzpunkt aufweisen, deren Zusammensetzung sich am weitesten von der eines bestimmt charakterisierten Silikats entfernt. Dies zeigen deutlich die Segerkegel. Erhitzt man feuerfesten Ton über den Schmelzpunkt der am leichtesten schmelzbaren Lösung aus den verschiedenen Bestandteilen desselben, so bildet sich zunächst eine kleine Menge dieser Lösung mit einem hohen Gehalte an Flußmitteln und einem sehr niedrigen Gehalte an Tonerde. Bei steigender Temperatur nimmt die Lösung weitere Mengen von Kieselsäure und kleine Mengen Tonerde auf. Ist schließlich nach Lösung des größten Teiles der Kieselsäure und eines erheblichen Teiles der Tonerde die Menge der Lösung gegenüber den ungelösten Bestandteilen sehr groß geworden, so schmilzt der Ton nieder. Die Tone haben daher keinen bestimmten Schmelzpunkt.

Als Grundlage für die Beurteilung der Wirkung von Flußmitteln dient das Gesetz: „Eine gleiche Anzahl von Molekülen verschiedener Stoffe, in der gleichen Menge des gleichen Lösungsmittels gelöst, erniedrigen den Erstarrungspunkt (und damit auch den Schmelzpunkt) um gleiche Beträge“. Die chemische Natur der gelösten Stoffe kommt dabei nicht in Betracht. Es ist mithin unzulässig, bei Beurteilung eines Tones die Summe der Gewichtsmengen der Flußmittel zugrunde zu legen. Man muß vielmehr die gesamte Zusammen-

setzung des Tones auf molekularem Wege berechnen. Erst dann können die Flußmittel addiert werden. Die Analyse eines Grünstädter Kaolins erhält danach folgende Formel:  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2,125\text{SiO}_2 + 0,0755\text{RO}$ . Der Redner hatte 85 Töne auf diese Weise umgerechnet. Um zu einer graphischen Darstellung zu kommen, hatte er die beiden gewonnenen Zahlen durch einen Punkt in einem Koordinatensysteme dargestellt. Als Abszisse war die Kieselsäurezahl, als Ordinate die Flußmittelmengen eingetragen. Da nun erfahrungsgemäß eine gewisse Kieselsäuremenge und ebenso eine gewisse Flußmittelmengen eine bestimmte Erniedrigung des Schmelzpunktes der Tone ergibt, wurden auf der Darstellung Linien eingetragen, die die Punkte mit theoretisch gleichem Schmelzpunkte verbunden. Für die verschiedenen Segerkegel wurden sie in verschiedenen Farben dargestellt. Für die weitaus größte Menge der Tone ergab sich eine gute Übereinstimmung von Schmelzpunkt und Analyse. Abweichungen, die besonders bei unreineren Tönen auftraten, lagen immer in gleicher Richtung. Der praktisch ermittelte Schmelzpunkt zeigt sich niemals niedriger als der nach der Analyse zu erwartende.

Als Grund für die Abweichung des Schmelzpunktes von dem zu erwartenden Werte kommt bei einigen Tönen der Eisengehalt in Betracht, da bei dem Übergange des Oxyds in die Oxydulform die Schmelzbarkeit erhöht wird. Die meisten Abweichungen sind dadurch bedingt, daß die Tone nicht eine vollkommene Homogenität besitzen, und die einzelnen Bestandteile daher bei der Schmelzung nicht in vollem Maße aufeinander wirken können. Ein längeres Erhitzen beseitigt diesen Übelstand.

Die Kenntnis der Analyse ist aus allen diesen Gründen für den Fabrikanten bei der Auswahl seiner Tone wichtig. Falsch ist es jedoch, auf Grund der Analyse den Wert des fertigen Chamottesteines beurteilen zu wollen. Die Steine nehmen beim Zusammentreffen mit Schlacken große Mengen von Flußmitteln auf, und einem dichten Stein mit geringerem Flußmittelgehalte ist daher vor einem stark porösen Steine der Vorzug zu geben. Ein hoher Tonerdegehalt ist besonders für Hochofensteine wichtig, doch muß die Tonerde in ihm ganz gleichmäßig verteilt sein.

In der Diskussion bemerkte Herr Professor Osann, daß sich gegen die Einwirkung der