

beiden Bedingungen lassen sich nicht erfüllen, denn unsere bisher bekannten Trockner, Blei und Mangan haben nun einmal den Nachteil, mit dunkler Farbe in Lösung zu gehen. Wenn auch nicht bezweifelt werden soll, daß verschiedene Arbeitsmethoden bei Anwendung gleicher Trockenstoffmengen doch verschieden gefärbte Fabrikate ergeben, so ist doch im allgemeinen zu sagen, daß Farbe und Trockenkraft in direktem Verhältnis zueinander stehen. Ein farbloser Trockner ist zurzeit ein noch unentdecktes Etwas!

Über eine neue Base aus p-Phenyldiamin.

Von LUDWIG PAUL.

Von der Beobachtung ausgehend, daß p-Phenyldiamin, wie solches nach dem in dieser Z. 1897, Heft 5, beschriebenen Verfahren entsteht, vollständig in einen neuen blauen bis blaubraunen basischen Farbstoff, bzw. in eine neue, ein schwarzes Pulver darstellende Base übergegangen war, während Präparate jüngeren Datums diese Umwandlung nur teilweise zeigten, reines p-Phenyldiamin sogar — ohne jede besondere Vorsicht während 10 Jahren aufbewahrt — keine Spur einer derartigen Zersetzung zeigte, habe ich versucht, mir von dem Vorgang Rechenschaft zu geben und die Bedingungen aufzufinden, unter welchen auch reines p-Phenyldiamin in die anfangs erwähnte Base umzuwandeln ist.

Bei der näheren Untersuchung desjenigen Präparats, welches noch nicht vollständig umgewandelt ist, wurde bei jedem Öffnen der Flasche deutlich Ammoniakgeruch wahrgenommen. Beim Behandeln mit kochendem Wasser konnten drei Körper beobachtet werden.

1. Ein unlöslicher, schwarzer, pulveriger Rückstand, bis zu 33% ausmachend, der sich mit braungelber Farbe in Salzsäure löst. Durch starkes Verdünnen mit Wasser wird Salzsäure dissoziert, wobei die braungelbe Lösung in eine blaugefärbte umschlägt; dasselbe wird durch vorsichtigen Zusatz von essigsaurem Natrium erreicht. Eine derartige blaue Lösung färbt tannierte Baumwolle graublau.

Zur Ausführung quantitativer, namentlich starker Färbungen bediene ich mich folgenden Verfahrens:

0,5 g des Farbstoffs werden mit 20 ccm heißem Wasser übergossen und tropfenweise Salzsäure von 8° Bé. zugefügt. Mit Hilfe eines dicken Glasstabes, dessen eines Ende mit einem Gummischlauch versehen ist, wird die Substanz zerdrückt und zerrieben. Dann

läßt man absitzen, gießt ab und behandelt den Rückstand nochmals mit 10 ccm heißem Wasser und einigen Tropfen Salzsäure usw. Zur Lösung gebraucht man auf diese ca. 1½ ccm HCl von 8° Bé. Man verdünnt auf 100 ccm, wobei die anfänglich braungelbe Lösung eine blaubraune Farbe annimmt.

5 g ungebeizte Baumwolle, mit 40—50 ccm Wasser versetzt, werden auf Zusatz von 40—50 ccm der Farbstofflösung blaubraun angefärbt.

Man zieht anfangs kalt durch, später erwärmt man auf dem Wasserbad, fügt einige Tropfen einer Lösung von essigsaurem Natrium hinzu und läßt erkalten. Durch Zusatz von 0,5 g Kochsalz wird das Aufziehen des Farbstoffs beschleunigt, da das Salz den Farbstoff unlöslich macht.

5 g tannierte Baumwolle erhalten ohne Zusatz von essigsaurem Natrium nach demselben Verfahren eine blauschwarze Nuance, während bei Anwendung von weniger Farbstofflösung graublaue Färbungen entstehen.

1 g Wolle wird beim Erwärmen mit 20 ccm der Farbstofflösung auf dem Wasserbad unter allmählichem Zusatz von essigsaurem Natrium und Kochsalz braunschwarz angefärbt.

Wenngleich die direkten Färbungen auf Baumwolle keinen großen Wert für sich in Anspruch nehmen, so ist der Umstand, daß derartige Färbungen nunmehr imstande sind, größere Mengen der bekannten basischen Farbstoffe, wie Fuchsin usw., aufzunehmen, immerhin beachtentwert.

Die braungelbe salzaure Lösung der neuen Base läßt sich diazotieren und danach mit Phenolen und Aminen usw. kombinieren. Der Nitritverbrauch entspricht für 1 g der Base 7 ccm einer n-Nitritlösung. Die einfachste Zusammensetzung vorausgesetzt, wie sie sich durch Zusammentreten zweier p-Phenyldiaminmoleküle unter Ammoniakkabspaltung ergibt, würde bei 1 g Substanz 5 ccm der Nitritlösung beanspruchen, wenn erstere 100%ig wäre.

Diese Überlegung spricht für das Vorhandensein von zwei NH₂-Gruppen im Molekül, wofür auch die beobachteten Zwischenprodukte sprechen. Auch auf der Faser läßt sich der Farbstoff diazotieren. Beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure entsteht eine leicht lösliche Sulfosäure, welche Wolle braun anfärbt.

2. Eine braune leichtlösliche Substanz, die sich neben

3. p-Phenyldiamin im wässerigen Filtrat befindet.

Was zunächst die braune Substanz anbelangt, so stellt dieselbe chemisch das

Zwischenglied zwischen p-Phenyldiamin und der Base 1 dar.

Denn wird das braune Filtrat im offenen Gefäß bei 30—40° verdunstet, so verwandelt sich der braune Körper nahezu vollkommen in die Base 1. Wiederholt man dieses Verdampfen nach abermaligem Lösen des Rückstandes, so kann man den zuletzt erhaltenen Rückstand als ziemlich reines p-Phenyldiamin ansprechen.

Ein so erhaltenes p-Phenyldiamin scheidet jedenfalls selbst bei wiederholtem Lösen und Eindampfen keine Base 1 oder doch nur Spuren davon ab, weil eben die Zwischenbildung des braunen Körpers notwendig ist.

Da nun aus der Lösung des braunen Körpers weder beim Durchleiten von Luft, noch beim Behandeln mit Wasserstoffsuperoxyd Base 1 entsteht, so scheint, wenigstens der Hauptsache nach, ein glatter Oxydationsprozeß nicht vorzuliegen.

Bemerkenswert ist, daß selbst in verschlossenen Flaschen die braune Lösung Base 1 abscheidet und aus einer alkoholischen Lösung, wie solche beim Auskochen des Ausgangsmaterials mit 95grädigem Alkohol erhalten wird, bei längerem Stehen im Kolben die Base 1 sich in Form großer schwarzer, glänzender, spießiger Kristalle scheidet.

Alles das spricht nicht für einen glatten Oxydationsprozeß.

Direkte Bildungsweise der Base.

Das Auftreten von Ammoniak bei der Zersetzung von unreinem p-Phenyldiamin ließ die Möglichkeit der Bildung und Einwirkung von Anilin nicht ausgeschlossen erscheinen. Um dieses festzustellen, wurden zunächst reines p-Phenyldiamin und salzsäures Anilin im Verhältnis ihrer Molekulargewichte in wässriger Lösung miteinander gekocht. Geschah dieses im Kölbchen und am Rückflußkühler, so fand fast gar keine Einwirkung statt. Im offenen Schälchen aber bildete sich ein unlöslicher violetter, salzsäurelöslicher Farbstoff. Läßt man dagegen die wässrige Lösung beider Substanzen langsam bei 30—40° verdunsten, so scheidet sich die Base 1 in schwarzen Kristallkrusten ab.

Es soll nun gleich bemerkt werden, daß Anilin sich an dieser Reaktion nicht beteiligt, sondern während des Verdunstens entweicht; das Wirksame ist die Salzsäure.

Wird daher reines p-Phenyldiamin zur Hälfte mit Salzsäure abgesättigt, und diese Lösung der Verdunstung überlassen, so scheidet sich die Base in der gleichen Weise wie vorher ab. Auch das neutrale Salz des p-Phenyldiamins bildet bei wiederholtem Verdunsten seiner wässrigen Lösung

die Base 1, wobei wahrscheinlich die Hälfte der Salzsäure dissoziert, ferner entsteht sie, wenn eine wässrige kochsalzhaltige Lösung von p-Phenyldiamin gekocht wird.

Es soll hierbei gleich auf den Zusammenhang der Base 1 mit dem eben erwähnten violetten Farbstoff hingewiesen werden. Derselbe gibt sich durch folgendes einfaches Verhältnis zu erkennen:

Überall nämlich, wo sich die Base 1 bei 30—40° bildet, entsteht der violette Farbstoff beim Kochen. Wird nach dem Kochen der letztere entfernt, so erhält man beim Verdunsten bei ca. 30—40° wieder Base 1.

Die Bedingungen für die beste Bildungsweise der Base 1 finden sich in der Reduktionsmasse, wie solche beim Behandeln von salzsäurem Amidoazobenzol mit Zinkstaub erhalten wird.

Erwärmst man diese Reduktionsbrühe auf dem Wasserbad, wobei der größte Teil des gebildeten Anilins verjagt wird, so bildet sich der unlösliche violette Farbstoff. Filtriert man diesen ab und läßt das Filtrat bei 30—40° in offenen Schalen verdunsten, so scheidet sich die Base 1 in schwarzen Kristallkrusten, namentlich an der Wand der Schale ab, welche sich mit braungelber Farbe in Salzsäure lösen.

Mit zunehmender Konzentration erhält die salzsäure Lösung eine violette Färbung, herrührend von der Beimengung eines sich gleichzeitig abscheidenden wasserlöslichen Farbstoffs, dessen Menge immer größer wird, um schließlich rein, d. h. frei von Base 1 zu sein. Die Trennung beider ist leicht zu bewerkstelligen, da Base 1 wasserunlöslich ist. Aus der wässrigen Lösung des in das Filtrat gehenden violetten Farbstoffs läßt sich letzterer durch Kochsalz abscheiden und durch abermaliges Umlösen von einer Beimengung des anfangs erwähnten wasserunlöslichen, aber salzsäurelöslichen violetten Farbstoffs befreien. Es ist wohl als sicher anzunehmen, daß der reine wasserlösliche Farbstoff aus ersterem erst durch Einwirkung von p-Phenyldiamin entstanden ist.

Die letzteren Mutterlaugen scheidet p-Phenyldiamin gemengt mit Base 1 ab, welche durch Umlösen getrennt werden können. Neutralisiert man die Hälfte des Filtrats mit Salzsäure und fügt darauf die andere hinzu, so werden beim Verdunsten wieder weitere Mengen von Base 1 erhalten.

Der Base 1 ähnliche Farbstoffe werden gebildet, wenn Nitrosodimethylanilinchlorid mit p-Phenyldiamin oder p-Amidophenol in wässriger Lösung miteinander erhitzt werden. Ferner, wenn Nitrosodimethylanilinchlorid in wässriger Lösung mit Zinkstaub bis zur Ent-

färbung versetzt und nach dem Filtrieren mit der gleichen Menge salzsaurer Nitroso-dimethylanilins eingedampft wird.

Die erhaltenen Produkte sind mit Ausnahme derjenigen aus p-Amidophenolsulfosäure löslich und färben Baumwolle ähnlich wie Base 1. Diese Base wird sich analog aus Nitroso-anilin und p-Phenyldiamin bilden lassen.

Siloxikon, ein neues feuerfestes Material.

Von FRITZ KRELL, Zivil-Ingenieur, Paris.
(Eingeg. d. 7.3.1904)

Acheson, der vor etwa zehn Jahren bei seinen Versuchen, künstliche Diamanten herzustellen, das Carborund fand und in richtiger Erkenntnis und Würdigung des praktischen Wertes seiner Entdeckung sofort die fabrikmäßige Herstellung des zufällig gefundenen Produktes in die Hand nahm, hat durch einen ähnlichen Zufall eine weitere Entdeckung von großem praktischem Werte für die Technik gemacht, nämlich einen feuerfesten Körper von besonders günstigen Eigenschaften gefunden.

Der Körper, den er Siloxikon nennt, ist in seiner Zusammensetzung noch nicht genügend bekannt und variiert in seiner Zusammensetzung zwischen den Grenzen:



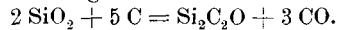
Acheson fand es zufällig gebildet in Carborundöfen, die ungenügend geheizt waren. Es hat eine graugrüne Farbe (infolge des von ihm eingeschlossenen Eisenoxyds; im reinen Zustande dürfte es, wie das Carborund, wahrscheinlich farblos sein), eine Dichte von 2,45 und einen nicht bedeutenden Härtegrad. Sein großer Wert liegt in seinen vorzüglichen Eigenschaften als feuerfestes Material. Es ist äußerst feuerbeständig, vollkommen indifferent, weder sauer, noch basisch, eine Eigenschaft, die es nur mit zwei anderen bekannten und gebräuchlichen feuerfesten Materialien, dem Graphit und Chromeisen, teilt; es wird durch saure oder basische Schläcken nicht angegriffen, ebenso nicht durch die Feuergase oder flüssige Metalle; von den Säuren wirkt nur die Flüssäure auf das Siloxikon ein, und auch diese nur sehr langsam; bei 1470° in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre zersetzt es sich in Si, C und O, wobei die Zersetzung aber nur an der Oberfläche stattfindet, die sich mit einer grünen Haut überzieht.

Diese bemerkenswerten Eigenschaften lassen das Siloxikon als ein sehr wertvolles Material für die chemische und metallurgische Industrie erscheinen, um so mehr, als es mit und ohne Zusätze verwendbar ist. Es wird pulverisiert, mit Wasser angefeuchtet, zu Briquetts gepreßt und getrocknet. Seine Behandlung ist eine durchaus einfache und ohne jede Schwierigkeit ausführbare und unterscheidet sich in dieser Hinsicht sehr vorteilhaft von den beiden anderen indifferenten Materialien, dem Graphit und Chromeisen; Graphit ist teuer und hat

neben anderen Übelständen besonders die unangenehme Neigung, in die mit ihm in Berührung kommenden flüssigen Metalle überzugehen; das Chromeisen aber erfordert eine sehr vorsichtige Behandlung. Indifferentes Material ist aber in vielen metallurgischen Prozessen geboten, weil die Auskleidungen oft eine bedeutende chemische Rolle spielen, dort aber, wo dieses nicht der Fall ist, ihre chemische Verwandtschaft die Ursache einer schnellen Abnutzung der feuerfesten Wände und unter Umständen einer Änderung der mit ihnen in Berührung kommenden Substanzen sein kann.

Die fabrikmäßige Herstellung des Siloxikons erfolgt in dem Achesonschen Werke; es werden hierfür Öfen verwendet, die den zur Herstellung von Carborund gebräuchlichen Öfen vollkommen gleichen, aber bedeutend größer sind, nämlich 10 m lang, 3 m breit und 1,7 m hoch. Die Elektroden bestehen aus Graphit oder Retortenkohle, sind breit, eben und von großer Oberfläche.

Die eingeführte Mischung besteht aus feinem Sand, zerstoßenem Koks und Sägespänen, die den Zweck haben, das Material zu locker und durchlässig zu machen für das sich bildende Kohlenoxyd. Die Kohlenmenge ist wenigstens gleich der, der nachstehenden Formel entsprechende Menge an Kohlenstoff:



Die Hitze darf nicht zu groß werden, da sich bei einer Temperatur über 2800° das Siloxikon in Silicium, Carborund und Kohlenoxyd zersetzt.

Nach den amerikanischen Fachblättern soll sich das Siloxikon sehr gut bewähren.

Eine wichtige patentrechtliche Entscheidung in den Vereinigten Staaten.

Von H. Schweitzer, Neu-York.

Soeben ist eine Entscheidung von dem Circuit Court of Appeals, der höchsten Instanz in Patentangelegenheiten, in dem Prozesse Electric Smelting & Aluminum Co. gegen Pittsburg Reduction Co. veröffentlicht worden, die von allgemeinstem Interesse ist, da sie das von Hall erfundene und hier ausschließlich technisch angewandte Verfahren der Aluminiumherstellung als Verletzung eines älteren Patentes ansieht.

Der Prozeß wurde auf Grund des Patentes Nr. 468148 geführt, das am 2.2. 1892 Chas. S. Bradley bewilligt worden ist. In der ersten Instanz wurde entschieden, daß das Hallsche Verfahren keine Verletzung des Bradleyschen Patentes sei. Im Appellationsverfahren wurde das Urteil jedoch umgestoßen und Hall zum Schadenersatz und der Bezahlung der Prozeßkosten verurteilt.

Die Bradleysche Erfindung ist dadurch charakterisiert, daß derselbe elektrische Strom gebraucht wird, um Aluminiumerze zum Schmelzen zu bringen, sie im Schmelzen zu erhalten und zu elektrolysierten; bei dem Vorgang wird die Anwendung äußeren Erhitzens vermieden.