

H. E. FIERZ-DAVID

FARBENCHEMIE

ZWEITE AUFLAGE

GRUNDLEGENDE OPERATIONEN DER
FARBENCHEMIE

VON

DR. HANS EDUARD FIERZ-DAVID
PROFESSOR AN DER EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
IN ZÜRICH

ZWEITE, VERBESSERTE AUFLAGE

MIT 46 TEXTABBILDUNGEN UND EINER TAFEL



SPRINGER-VERLAG BERLIN HEIDELBERG GMBH

1922

ISBN 978-3-662-01819-4 ISBN 978-3-662-02114-9 (eBook)
DOI 10.1007/978-3-662-02114-9

ALLE RECHTE, INSBESONDERE DAS DER ÜBERSETZUNG
IN FREMDE SPRACHEN, VORBEHALTEN.

COPYRIGHT 1922 BY SPRINGER-VERLAG BERLIN HEIDELBERG .
URSPRÜNGLICH ERSCHIENEN BEI JULIUS SPRINGER IN BERLIN 1922
SOFTCOVER REPRINT OF THE HARDCOVER 2ND EDITION 1922

MARTIN ONSLOW FORSTER

D.Sc. Ph.D. F.R.S.

ZUGEEIGNET

Vorwort zur ersten Auflage.

Ich schreibe dieses Buch, weil es trotz der Unmenge von Laboratoriumsliteratur kein Werk gibt, das den jungen Chemiker in die elementaren Operationen der Farbenchemie einführt. Durch die Unkenntnis dieser Dinge wird aber in der Technik ein Zeitverlust bewirkt, der durch entsprechenden Unterricht wenigstens zum Teil ausgeglichen werden sollte. Man kann auch das chemische Handwerk in großen Zügen aus einem Buche erlernen.

In den letzten Jahren hat die Fabrikation künstlicher Farbstoffe eine solche Bedeutung erlangt, daß ich den Versuch machen möchte, dem jungen Techniker die Fabrikation der wichtigsten Zwischenprodukte etwas näherzurücken. Daher werde ich die für diese Verbindungen in Frage kommenden Operationen so besprechen, daß sich auch ein in technischen Dingen wenig Bewandertes ein Bild davon machen kann, welche Apparate und Einrichtungen allgemeiner Art zur Verwendung kommen. Es sollen in der Hauptsache die Ausgangsmaterialien der Azofarbstoffe berücksichtigt werden, da diese das größte Kontingent der künstlichen Farben darstellen. Wenn man sich aber vor Augen hält, daß eine sehr große Anzahl von andern Farbstoffen, wie Indigo, Azine, Thiazine, Anilinschwarz, Schwefelfarben und Triphenylmethanfarbstoffe im wesentlichen die gleichen Grundsubstanzen zu ihrem Aufbau benötigen, so kann man sagen, daß in diesem Buche die meisten und wichtigsten Zwischenprodukte für die sog. Anilinfarben berücksichtigt sind. Anschließend an die Zwischenprodukte habe ich, um das Bild zu vervollständigen, auch einige Farbstoffrezepte gegeben und Bemerkungen allgemeiner Art über die Technologie der Farbenindustrie angeschlossen. Die beschriebenen Farbstoffe können mit verschwindenden Ausnahmen aus den im ersten Teile gemachten Zwischenprodukten erhalten werden, so daß der Studierende einen vollkommenen Einblick in den Werdegang eines Farbstoffes erhält. Es gibt in der Farbenindustrie verschiedene grundlegende Operationen, die sich stets mit scheinbar kleinen, aber wichtigen Änderungen wiederholen. Ich habe daher die ersten Vorschriften mit Absicht in möglichster Breite gegeben und werde immer wieder darauf zurückgreifen. Auch habe ich versucht, alle Angaben in der Weise zu machen, daß sie neben den Laboratoriumsvorschriften immer den deutlichen Hinweis auf die Ausführung im Fabrikbetrieb ent-

halten. Es geht nicht an, entweder nur Laboratoriumsrezepte oder nur Betriebsvorschriften zu geben, da erst eine zweckmäßige Verbindung beider den jungen Chemiker in das Wesen der Farbentechnik einführt, denn Laboratorium und Betrieb sind ein unzertrennliches Ganzes. Ich möchte hier ausdrücklich darauf hinweisen, daß jede Operation, die im Laboratorium gelingt, mit den nötigen technischen Veränderungen auch im großen ausführbar sein muß. Dieses sollte der erste Grundsatz eines jeden technischen Chemikers sein.

Zum Schluß möchte ich bemerken, daß man im technischen Laboratorium keine zu kleinen Mengen ansetzen soll, da die Genauigkeit darunter leidet. Ganz allgemein bildet daher das Gramm-Molekül die Grundlage für den Ansatz, welche Zahl im großen einfach vertausendfacht wird. Nicht genug kann darauf hingewiesen werden, daß bei jeder Operation das Konstruktionsmaterial eine ganz wesentliche Rolle spielt. Kein Chemiker sollte daher versäumen, sich über die Verwendbarkeit der Materialien in jedem Falle zum voraus Klarheit zu verschaffen, dadurch wird er viele unliebsame Störungen vermeiden können. Es fällt vielleicht auf, daß ich die Patentliteratur sozusagen gar nicht berücksichtigt habe; dies geschah absichtlich, weil der Anfänger durch die zahlreichen Literaturangaben nur verwirrt würde. Wer sich in bezug auf Patente informieren will, dem seien die ausgezeichneten Patent-sammlungen von Friedländer und Winther empfohlen. Dort wird bei jeder Farbstoffgruppe eine kurze Zusammenfassung gegeben, die über alles referiert, was wesentlich ist. Meines Erachtens tut der Un-geübte besser daran, sich die wenigen Tatsachen, die er in jedem guten Lehrbuche der organischen Chemie findet, einzuprägen, als zu versuchen, sich die verwirrenden Angaben der unzähligen Patente zu merken.

Die in diesem Buche gegebenen Vorschriften sollen nur als Weg-leitung angesehen werden. Sie machen keineswegs den Anspruch darauf, die besten zu sein; denn auch in der technischen Chemie führen viele Wege nach Rom. Dagegen sind sie von mir alle ohne Ausnahme durch-probiert und zum Teile im Betriebe persönlich ausgeübt worden, so daß sie als befriedigende technische Angaben bezeichnet werden können.

Kilchberg, den 1. August 1919.

H. E. Fierz-David.

Vorwort zur zweiten Auflage.

Die zweite Auflage bringt einige Ergänzungen, welche ich im Hinblick auf Wünsche der schweizerischen Industrie unterdrückte. Ich habe seither gefunden, daß alle in dem vorliegenden Buche beschriebenen Verfahren durch Verkauf in weitesten Kreisen bekannt geworden sind, so daß ich meine Bedenken fallen lassen konnte. Die meisten Zwischenprodukte der Anilinfarbenindustrie werden heute in allen Erdteilen nach fast identischen Verfahren hergestellt. Dies betrifft im besondern auch die Herstellung der H-Säure, J-Säure und γ -Säure, sowie die Chlorderivate des Benzaldehydes, welche schon in der ersten Auflage Platz fanden.

Ich habe noch für verschiedene Mitteilungen über Irrtümer und Druckfehler zu danken, die mir zugekommen sind, und ich hoffe, daß auch die neue Auflage sich Freunde erwerben möge.

Kilchberg, den 1. April 1922.

H. E. Fierz-David.

Inhaltsverzeichnis.

I. Zwischenprodukte.

	Seite
Allgemeines über Zwischenprodukte	1
1. Sulfurierungen	2
β -Naphthalinsulfosäure und β -Naphthol	3
Naphthylamintrisulfosäure 1.3.6.8 und Amidonaphtholdisulfosäure 1.8.3.6 (H-Säure)	12
Neutrale Reduktion nach Béchamp	15
Zweite Methode zur Darstellung der Naphthylamintrisulfosäure 1.3.6.8 oder der Koch'schen Säure	20
Alkalischemelze der Freund'schen Säure zur H-Säure	21
Naphthylamin-disulfosäure 1.3.6 oder Freund'sche Säure	26
Naphthylaminsulfosäuren 1.6 und 1.7 oder Cleve'sche Säuren	27
Naphthylaminsulfosäuren 1.5 (Laurent'sche Säure) und 1.8 (Erdmann- sche Säure)	31
Sulfurierung von β -Naphthol	35
Naphtholsulfosäure 2.6 (Schäffer'sche Säure) und Naphtholdisulfo- säure 2.3.6 oder R-Säure	36
Naphtholdisulfosäure 2.3.6 (R-Säure und Naphthol-di-sulfosäure 2.6.8 (G-Säure)	37
Amidonaphtholsulfosäure 2.6.8 (γ -Säure) und Amidonaphtholsulfo- säure 2.5.7 (J-Säure oder iso- γ -Säure)	39
Erste Methode zur Gewinnung der γ - und J-Säure	40
Zweite Methode zur Gewinnung dieser Säuren durch erschöpfende Sulfuration	43
Schmelze der γ -Säure	45
Schmelze der J-Säure	46
Nitrobenzolsulfosäure und Metanilsäure aus Nitrobenzol	46
Sulfanilsäure (Der Backprozeß)	48
Naphthionsäure	49
Sulfurationen anderer Art	51
1.2.4-m-Phenylendiaminsulfosäure	52
p-Nitranilinsulfosäure aus p-Nitrochlorbenzol	53
Darstellung einer Amidonaphtholsulfosäure aus β -Naphthol	55
2. Nitrierungen und Reduktionen	57
Nitrobenzol	57
m-Dinitrobenzol	58
Anilin aus Nitrobenzol	60
Benzidin aus Nitrobenzol	61
Hydrazobenzol	64
Umlagerung des Hydrazobenzols	65
2.2'-Benzidindisulfosäure aus Nitrobenzol	69
Phenylhydrazinsulfosäure aus Sulfanilsäure	70
m-Nitranilin aus m-Dinitrobenzol	72
m-Phenylendiamin aus m-Dinitrobenzol	73

	Seite
p-Nitranilin aus Anilin	75
Acetanilid	75
Nitroacetanilid	76
Amidoacetanilid	77
ortho- und para-Nitrophenol und deren Alkyläther	78
o-Nitroanisol aus ortho-Nitrochlorbenzol, zweite Methode	81
Trinitrophenol (Pikrinsäure)	82
Pikraminsäure (Dinitroamidophenol)	83
α -Nitronaphthalin und α -Naphthylamin	85
3. Chlorierungen	89
Chlorbenzol und Dichlorbenzol aus Benzol	89
Dinitrochlorbenzol aus Chlorbenzol	93
Benzalchlorid und Benzaldehyd aus Toluol	94
2,6-Dichlorbenzaldehyd aus o-Nitrochlorbenzol	96
Chlornitrotoluol aus o-Nitrotoluol	97
2,6-Chlortoluidin	97
2,6-Dichlortoluol	98
2,6-Dichlorbenzalchlorid	99
Verseifung des 2,6-Dichlorbenzalchlorides	99
4. Oxydationen	100
Dinitrostilbendisulfosäure und Diamidostilbendisulfosäure aus p-Nitrotoluol	100
Anthrachinon aus Anthracen	102
5. Kondensationen	105
Diphenylamin aus Anilin und Anilinsalz	105
β -Naphthylamin aus β -Naphthol	106
(Die Reaktion von Bucherer) Phenyl- γ -Säure	107
Nevile-Wintersäure (Naphtholsulfosäure 1.4)	107
α -Naphthol aus α -Naphthylamin	108
Dimethylanilin (Diäthylanilin und Äthylbenzylanilin)	108
Die Bestimmung der Prozentgehalte an Mono- und Diäthylanilin aus der Dichte des Gemisches	111
Salicylsäure aus Phenol	112
Gallamid und Gallussäure aus Tannin	113

II. Farbstoffe.

6. Azofarbstoffe	115
Diazotierung von Aminen	115
Anilin (Toluidine, Xylidine, Meta-Nitranilin)	115
p-Nitranilin	116
α -Naphthylamin	116
Sulfanilsäure	116
Benzidin	117
Kuppelung einer Azokomponente	117
Säureorange A oder Orange II	119
Acetyl-H-Säure und Amidonaphtholrot G	120
Säureanthracenrot G und Chromocitronin	121
Naphthylaminschwarz D (von Weinberg)	122
Bismarckbraun G und R	124
Die Zwischenverbindung von Benzidin mit Salicylsäure	126
Diaminbraun M	127
Diaminechtrot F	127

	Seite
Dianilbraun 3 GN	128
Sulfochrysoidin G	128
Diamingrün B von Cassella	130
Naphtholblauschwarz B	130
Azodunkelgrün	131
Direkttiefschwarz EW von Bayer	132
Kongorot	135
Tropäolin oder Orange IV	136
Azogelb (Indischgelb, Helianthin)	138
Amidoazobenzol aus Anilin	140
Azoflavin FF	142
Echtlichtgelb G von Bayer	143
Sulfophenylmethylpyrazolon	143
Chrysophenin GOO	145
Benzolichtblau FR von Bayer	147
Anilin-Clevesäure 1.7	148
Anilin-Clevesäure-1.7-Clevesäure-1.7	149
Anilin-Clevesäure-Clevesäure-2.5.7-Säure	150
Chloramidobenzoessäure und Eriochromflavin A nach dem Deutschen Reichspatent 278 613 (Geigy)	151
7. Triphenylmethanfarbstoffe	153
Malachitgrün	153
Leukomalachitgrün	154
Oxydation der Leukobase zum Farbstoff	154
Krystallisation des Malachitgrün	155
Xylenblau VS von Sandoz	156
Benzaldehyddisulfosäure	157
Lekoxylenblau	157
Oxydation zum Xylenblau	157
Toluoldisulfosäure II	157
Benzaldehyddisulfosäure III	158
Kondensation zum Leukokörper IV	158
Oxydation zum Farbstoff V	159
8. Schwefelschmelzen	160
Primulin von Green, Chloramaningelb FF (Naphthamingelb NN), Thiazogelb aus p-Toluidin	160
Trennung der Schmelze	161
Naphthamingelb NN	162
Thiazogelb (Claytonyellow)	164
Schwefelschwarz T	165
Auramin nach Sandmeyer	166
Tetramethyl-diamido-diphenylmethan	166
Auramin 00	166
9. Verschiedene Farbstoffe	169
Indigo nach Sandmeyer, die dazu gehörigen Zwischenprodukte	169
Thiocarbanilid	171
Hydrocyanarbodiphenylimid	171
Thioamid oder Thioxamin-diphenyl-amidin	172
α -Isatinanilid	172
α -Thioisatin und Indigo	173
Alizarin aus Reinanthrachinon	174
2-Anthrachinonsulfosaures Natrium oder „Silbersalz“	175
Die Alizarinschmelze	175

	Seite
Anthracenbraun FF aus Benzoesäure und Gallussäure	177
β -Amidoanthrachinon aus Anthrachinon	178
Darstellung des β -Amidoanthrachinons aus dem „Silbersalz“	178
α -Amidoanthrachinon aus Anthrachinon	179
Alizarinreinblau B aus α -Amidoanthrachinon	182
Gallaminblau aus Gallussäureamid	182
Nitrosodimethylanilin	183
Gallaminblau	183
Modernviolett von Durand und Huguenin	184
Methylenblau aus Dimethylanilin	185
p-Amidodimethylanilin	186
Thiosulfosäure des Bindschädlergrüns	186
Safranin aus o-Toluidin und Anilin	189
Gemisch von Amidoazotoluol mit Anilin	191
Allgemeine Bemerkung über die Verschiebung der Fabrikations- verhältnisse	192
10. Zusammenstellung der wichtigsten Methoden	195
Sulfurierungsmethoden	195
Nitrierungsmethoden	195
Reduktionsmethoden	195
Oxydationsmethoden	196
Alkalischnmelzen	196
Arten der Kuppelung	196
III. Technische Angaben.	
11. Über die Vakuumdestillation im Laboratorium und im Betriebe	198
Dephlegmieren	198
Die Kolonnen von Kubierschky und Raschig	198
Die Vakuumpumpen	199
Apparatur zur Destillation im Laboratorium	200
Apparatur zur Destillation von Naphtholen usw.	202
12. Über die Konstruktion und die Verwendung von Autoklaven	204
Beschreibung der Autoklaven und der Konstruktionsmaterialien	204
Das Material	204
Der Einsatz	207
Die Stopfbüchse	205
Sicherheitsventile	206
Thermometer	206
Rührer	207
Das Heizbad	208
Der Betrieb und die Aufstellung von Autoklaven	209
Laboratoriumsautoklaven	211
Der Drehautoklav	212
Allgemeine Angaben über die Benutzung von Druckgefäßen	217
Druckkurve für wässrige Natronlauge verschiedener Konzentration	218
13. Konstruktionsmaterialien der Farbenchemie	219
Metalle	219
Nichtmetalle	222
Konstruktionsmaterialien organischen Ursprungs	224
Die Nitrofilter	226

	Seite
14. Technische Angaben über den Fabrikbetrieb	226
Die Bedeutung der Farbenindustrie	226
Spezialitäten und Massenartikel	227
Interessengemeinschaften	227
Einrichtungen einer modernen Farbenfabrik	227
Die Organisation	228
Der Betrieb	229
Spesen	229
Dampfverbrauch	230
Mehrfache Ausnützung des Dampfes	230
Moderne Kompressionsverdampfer	230
Druckluft und Vakuum	231
Aufgaben des Betriebschemikers	232
Fabrikation	232
Musterfärberei	232
Trocknen der Farben	232
„Auf Typ stellen“	234
Mahlen	234
Mischen	236
15. Beispiele der Berechnung eines einfachen Azofarbstoffes	237
Orange II = Säureorange A, Schmelze des „Naphthalinsalzes“	239
Sulfanilsäure	239
β -Naphthol	239
Der Farbstoff	240

IV. Analytischer Teil.

16. Analytisches	242
Allgemeines	242
Darstellung der Ursubstanz	244
Bestimmung von Aminen	246
Naphtholen	248
Dioxynaphthalinen	249
Amidonaphtholsulfosäuren	249
Naphtholsulfosäuren	250
Dioxynaphthalinsulfosäuren (mono- und di-)	250
Bestimmung von Naphthylamin-disulfosäure 2.5.7 neben 2.6.8	252
Die gebräuchlichsten Reagenzpapiere	252
Reagenzlösungen zum Tupfen aus Filterpapier	253
Wertbestimmung von Zinkstaub	254
Wertbestimmung von Bleisuperoxyd	254
Namenverzeichnis	255
Sachverzeichnis	256

Verzeichnis der Abbildungen.

		Seite
Abb. 1.	Sulfurationsbecher für Naphthalinsulfosäuren	4
„ 2.	Spindelpresse mit schmiedeeisernem Bügel von Preiswerk und Esser in Basel	6
„ 3a.	Schmelzkessel für β -Naphthol	7
„ 3b.	Schmelzkessel mit zentralem Thermometerrohr	7
„ 4.	Sulfurations- und Nitrierkessel mit Dampfmantel (Doublefond) . .	10
„ 5.	Hydraulische Presse mit automatisch ausschaltender Pumpe . .	11
„ 6.	Autogen geschweißter Sulfurationsapparat, besonders für Oleum	13
„ 7.	Reduktionsapparat mit Propeller für die Reduktion nach Béchamp- Brimmeyr	18
„ 8.	Sulfurations- und Nitrierkessel in Kühl- und Heizkufe aus Holz	23
„ 9.	Reduktionskessel mit Schraubenrührer	24
„ 10.	Nitrierkessel mit Schraubenrührer und Außen- und Innenkühlung	58
„ 11.	Scheidetrichter und Extraktionsapparat mit Propellerrührer und Schauglas	59
„ 12.	Reaktionskessel aus Gußeisen mit Rührer	63
„ 13.	Ölbadkessel mit Doppelrührbock für zähe Schmelzen	66
„ 14.	Steinnutsche für stark saure Niederschläge	68
„ 15.	Transportabler „Bockfilter“ für grobkristallisierte Niederschläge	68
„ 16a.	Wie man Chloralkyle in einen Laboratoriumsautoklaven einfüllt	79
„ 16b.	Hilfsbombe aus Gasrohr zum Einfüllen von Chloralkylen . . .	80
„ 17.	Schematische Apparatur zum Destillieren mit überhitztem Wasserdampf	88
„ 18.	Erhitzen unter Rückfluß und Rühren	90
„ 19a.	Rühren mit Wittschem Glockenrührer	91
„ 19b.	Erhitzen unter Rückfluß und Rühren mit einem gewöhnlichen Kugelkühler	91
„ 20a, b, c.	Dephlegmationskolonnen	92
„ 21.	Apparatur zur Destillation mit überhitztem Wasserdampf im großen	104
„ 22.	Kuppelungsstutzen mit Einteilung	118
„ 23.	Laboratoriumsnutsche	150
„ 24, 25.	Kessel mit Dampf- resp. Heißwasserheizung System Freder- kind	167
„ 26.	Druckkurve wässerigen Ammoniaks.	180
„ 27.	Zentrifuge mit Untenentleerung	188
„ 28.	Vakuumdestillations-Einrichtung für Substanzen, die leicht er- starren	201
„ 29.	Schematische Darstellung der Vakuumdestillation im Labora- torium	203
„ 30, 31.	Großautoklaven der Technik	205

	Seite
Abb. 32.	Durchschnitt durch einen Autoklaven 208
„ 33.	Stehender Autoklav aus Stahlguß 210
„ 34.	Laboratoriumsautoklav mit Rührwerk 212
„ 35.	Der Rührautoklav der Abb. 34 in seine Bestandteile zerlegt . . 213
„ 36.	Durchschnitt durch einen Laboratoriumsautoklaven 214
„ 37.	Drehautoklav aus Schmiedeeisen mit Schneckenantrieb 215
„ 38.	Durchschnitt durch den Drehautoklaven 216
„ 39.	Detail des Drehautoklaven 217
„ 40.	Temperatur-Druckkurve für wässrige Natronlauge 218
„ 41.	Rotationskompressor und Vakuumpumpe der Schweizer Loko- motiv- und Maschinenfabrik in Winterthur 231
„ 42.	Vakuumtrockenschrank für Farbstoffe; System Paßburg . . . 233
„ 43.	Skizze des „Perplex“-Desintegrators 234
„ 44.	Desintegrator für Farbstoffe 235
„ 45.	Farbenmischmaschine mit automatischer Füllung und Ent- leerung (System Höchst) 236
„ 46.	Wie man hochsiedende Flüssigkeiten destilliert 246
Tafel.	Fabrikationslokal der Farbenindustrie.

I. Zwischenprodukte.

Allgemeines über Zwischenprodukte.

Unter dem Sammelnamen „Zwischenprodukte“ der Farbenindustrie faßt man jene Substanzen zusammen, welche aus organischen, aromatischen und aliphatischen Verbindungen gewonnen werden, welche aber noch keinen Farbstoffcharakter aufweisen. Als Ausgangsmaterialien kommen Benzol und dessen Homologe, Naphthalin und Anthrazen in Betracht. Eine kleinere Rolle spielen gewisse aliphatische Körper, z. B. Methyl- und Äthylalkohol, Essigsäure und einige weniger gebrauchte Substanzen, die meistens für Spezialmarken von Farbstoffen verwendet werden.

Die Zwischenprodukte erhält man aus diesen Grundstoffen durch verhältnismäßig sehr einfache chemische Operationen; die Kohlenwasserstoffe, welche man als Grundmaterial braucht, werden von den Farbenfabriken aus den Teerdestillieren bezogen. Es zeigt sich, daß bei sehr genauer Innehaltung aller wesentlichen Bedingungen die Ausbeuten in vielen Fällen bis zum theoretischen Maximum gesteigert werden können. Daher sind, wie ich in der Einleitung ausführte, die Vorschriften in geradezu übertriebener Breite gegeben, aber jeder technische Chemiker wird mit mir übereinstimmen, daß eine gute Vorschrift überhaupt nicht genau genug gegeben werden kann. Geringe Fehler ergeben oft sehr starke Abweichungen im Endergebnis.

Es zeigt sich des ferneren, daß die Fabrikation der Zwischenprodukte viel schwieriger als jene der Farbstoffe ist. Auch beansprucht die Apparatur der Zwischenprodukte einen bedeutend größeren Raum als jene für Farbstoffe. Eine Ausnahme davon machen die Anthrachinonfarbstoffe. Sonst kann gesagt werden, daß die Installationen und die Arbeiterzahl für Zwischenprodukte und für Farbstoffe sich wie 3 : 1 verhalten, mit anderen Worten, daß eine Fabrik, welche daran geht, die bis dahin gekauften Ausgangsprodukte selbst zu fabrizieren, sich mindestens vervierfachen muß. Es zeigt sich, daß die Apparaturen der Zwischenprodukte sehr rasch durch die Chemikalien zerstört werden, was begrifflich ist, wenn man bedenkt, daß hier in erster Linie mit

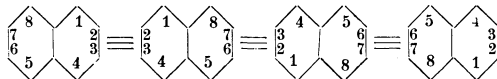
starken Säuren und Laugen gearbeitet wird. Eine gut geleitete Farbenfabrik wird alle Apparate vollständig abgeschrieben haben.

Die Einteilung der Zwischenprodukte, wie sie im ersten Teile dieses Buches gewählt ist, hält einer wissenschaftlichen Kritik nicht stand. Ich habe ganz willkürlich gewisse Prozesse unter den Sulfurierungen behandelt, obschon dabei auch ganz andere Operationen ausgeübt werden. Dieses Verfahren rechtfertigt sich aber deshalb, weil es nicht angeht, ein Produkt, wie z. B. die Amidonaphtholdisulfosäure 1.8.3.6 (H-Säure), an vier verschiedenen Orten zu behandeln; eine solche Behandlung würde der Übersichtlichkeit und auch dem gesunden Gefühle entgegengesetzt sein. Das Register gibt übrigens bei Unsicherheiten jede gewünschte Auskunft.

1. Sulfurationen.

Sulfogruppen treten im Naphthalinkern niemals in ortho-, para- oder peri-Stellung. Diese Regel, die zuerst von Armstrong und Wynne erkannt wurde, gilt immer, wenn im Naphthalin keine andern Substituenten als Sulfogruppen vorhanden sind, während es scheint, daß in sehr seltenen Fällen in Naphthalinderivaten eine Sulfogruppe in ortho-Stellung zu einer schon vorhandenen eintreten kann.

Aus diesem Grunde vereinfachen sich die Verhältnisse bei der Sulfuration des Naphthalins, die auf den ersten Blick auf dem Papier sehr kompliziert erscheinen, außerordentlich und die Zahl der isomeren möglichen Sulfoderivate ist verhältnismäßig sehr klein. Wenn man sich ferner überlegt, daß man viele Sulfosäuren des Naphthalins, die scheinbar isomer sind, sofort als identisch erkennt (z. B. 2.7 = 3.6; 1.5 = 4.8; 1.3 = 2.4; 1.3.6 = 2.5.7; 2.4.7 = 3.6.8 usw.),



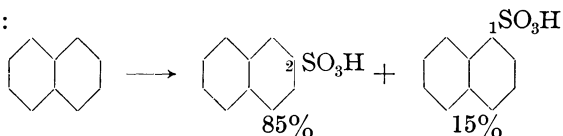
so ist es leicht, die möglichen Fälle von vornherein mit ziemlicher Sicherheit vorauszusehen.

Niemals entstehen einheitliche Produkte und immer entsteht α - und β -Sulfosäure, wie übrigens aus den Lehrbüchern wohlbekannt ist. Genauere Angaben findet man z. B. in Winther, Patentsammlung; Heumann, Bucherer usw. Hier sei nur darauf hingewiesen, daß bei der erschöpfenden Sulfuration des Naphthalins nur zwei Sulfosäuren entstehen können und in der Tat beobachtet wurden, nämlich die Trisulfosäure 1.3.6 (identisch mit 3.6.8, 2.7.5, 2.7.4) und die Tetrasulfosäure 1.3.5.7 (identisch mit 2.4.6.8). Diese Tatsache ist für die Darstellung der Amidonaphtholdisulfosäure 1.8.3.6 von größter Be-

deutung, besonders weil sich die Tetrasulfosäure 1.3.5.7 gegenüber Salpetersäure vollkommen indifferent verhält. Weiter auf diese Verhältnisse einzugehen, hat keinen Wert, dagegen soll, wenn nötig, bei den Derivaten noch einiges darüber gesagt werden.

β -Naphthalinmonosulfosäure und β -Naphthol.

Formel:



Die Darstellung dieses Produktes erfolgt nach verschiedenen Methoden. Will man zur Gewinnung von β -Naphthol β -Monosulfosäure darstellen, so muß die Schwefelsäure bis zum äußersten ausgenützt werden, denn dieses Produkt ist so billig, daß nur das beste Verfahren bestehen kann. Nähere Angaben siehe β -Naphthol. Bei der Darstellung der Di- bzw. Trisulfosäure wird vorgegangen wie unter H-Säure angegeben ist.

Die Sulfuration von Naphthalin führt bei höheren Temperaturen (170° C) zur β -Naphthalinsulfosäure. Neben dieser Säure entsteht immer eine gewisse Menge α -Naphthalinsulfosäure, und zwar nach übereinstimmenden Resultaten verschiedener Forscher mindestens 15%. Die Untersuchung von O. N. Witt¹⁾ hat die komplizierten Verhältnisse in einer Richtung genau aufgeklärt. Für die Praxis aber, wo es darauf ankommt, mit möglichst wenig Schwefelsäure die höchste Ausbeute an β -Naphthol zu erhalten, ist das Wittsche Verfahren nicht geeignet.

Folgende Mengenverhältnisse geben befriedigende Resultate:

260 g Naphthalin = 2 Mol.

280 g Schwefelsäure 66° Bé = 93%.

260 g Naphth.
280 g H₂SO₄

Das Naphthalin, welches zur Verwendung gelangt, muß ganz rein sein, es darf keinen schlechten Teergeruch haben und soll sich beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure im Reagenzrohr nicht färben. Die deutschen Teerdestillieren lieferten Naphthalin, welches den höchsten Anforderungen entsprach.

Apparatur des Laboratoriums (s. Abb. 1). Becher aus Eisenblech, oder besser aus Gußeisen (Porzellan, Glas) von ca. 11 cm Durchmesser und 20 cm Höhe. Auf den Becher paßt genau eine Bleischeibe, die Durchbohrungen für den Rührer, das Thermometer und das Einlaufrohr besitzt. Als Form des Rührers habe ich die abgebildete sehr praktisch gefunden. Er kann im Laboratorium und überall da, wo die mechanische Beanspruchung nicht zu groß ist, aus einem Glasstabe hergestellt werden. Im allgemeinen

¹⁾ Berichte 1915, S. 743.

ist jedoch Eisen vorzuziehen. Das Führungsröhrchen wird am besten aus Kupfer gemacht, da sowohl Eisen als Glas in kleineren Verhältnissen sehr gut auf Kupfer laufen und nicht fortwährend Grund zu den unangenehmen „Anfressungen“ geben. Das Schnurrädchen wird zweckmäßig aus Bronze hergestellt, da auch diese sehr gut auf Kupfer läuft (Schmiermittel: Vaseline). Das Thermometer mit oberer Skala soll möglichst weit herunter-

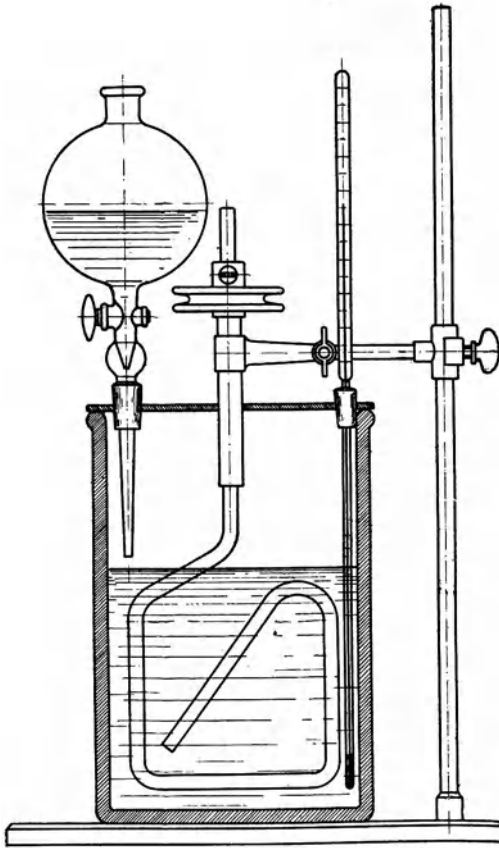


Abb. 1. Sulfurationsbecher für Naphthalin-sulfosäuren.

reichen. Ferner möchte ich bemerken, daß man überall da, wo das Einlaufen einer Flüssigkeit sorgfältig überwacht werden muß, einen Tropftrichter mit Tropfspitze anwenden sollte. Der Becher wird auf einen guten Dreifuß gestellt und das Führungskupferrohr mittels einer starken Klammer festgehalten. Ebenso befestigt man das Thermometer und den Tropftrichter, jedoch so, daß der Rührer nie an die hereinragenden Glasröhren stoßen kann.

Die abgewogene Menge Naphthalin wird durch direktes Erhitzen des Bechers unter stetem Rühren auf 165° erwärmt. Sowie diese Temperatur erreicht ist, läßt man die Schwefelsäure innert einer halben Stunde zutropfen. Durch Regulieren der Gasflamme sorgt man dafür, daß die Temperatur immer zwischen 163 und 168° bleibt. Der Tropftrichter wird nun entfernt und an seiner Stelle eine gebogene Glasröhre angebracht, die gut an den

Deckel gedichtet wird (Kork oder Asbestpapier). Durch diese Röhre destilliert im Verlaufe der Sulfurierung Wasser und Naphthalin ab. Nun wird die Mischung von Naphthalin und Schwefelsäure unter fortwährendem Rühren eine Stunde lang auf 165° erhitzt, dann eine Stunde lang auf 167° , eine Stunde auf 170° und zum Schlusse eine Stunde auf 173° . Während dieser Operation kann man in einer Vor-

lage im ganzen leicht 30 g Wasser und ca. 25 g Naphthalin gewinnen. Auch an dem Deckel setzt sich mit der Zeit eine ziemliche Menge Naphthalin ab, die aber vernachlässigt wird. Die Flamme wird nun entfernt und der Apparat auseinandergenommen. Die entstandene Mischung enthält neben Naphthalinschwefelsäure noch gewisse Mengen von Sulfonen, etwas freie Schwefelsäure und Disulfosäure nebst Harzen. Die Mischung soll fast farblos sein. Diese Lösung gießt man in 1,8 l Wasser.

Die Aufarbeitung kann in verschiedener Weise erfolgen, und die Fabriken verfahren sehr mannigfaltig. Zum Teil stumpfen sie mit Soda ab und salzen dann die Naphthalinschwefelsäure aus. Andere ziehen es vor, zuerst zu „kalken“ und dann mit Glaubersalz in das Natronsalz zu verwandeln, worauf vom Gips abfiltriert, eingedampft und weiter verarbeitet wird. Am einfachsten ist es, wenn man, ohne abzustumpfen, direkt aussalzt, nur hat dies den großen Nachteil, daß durch die stark sauren Filtrate die Filter- und Preßtücher rasch zerstört werden, und vor allem, daß bei dem Trocknen des Natronsalzes der Naphthalinschwefelsäure die Nachbarschaft durch die massenhaft ausströmende Salzsäure belästigt wird.

Die Lösung der freien Sulfosäure wird nun teilweise neutralisiert, indem man vorsichtig und unter gutem Rühren 60 g Soda einstreut. Dann gibt man langsam 360 g Kochsalz zu. Die Lösung erstarrt in kurzer Zeit zu einer Menge von großen Klumpen, die das weitere Rühren sehr erschweren. Trotzdem muß weiter gerührt werden, bis die Flüssigkeit wieder vollständig homogen erscheint, denn nur auf diese Weise erhält man einen gut filtrierbaren Niederschlag und völlige Lösung des Salzes. Die Dauer des Rührens hängt von der Raschheit der Umdrehungen ab, jedoch darf man nicht unter 6 Stunden gehen, da sonst die Ausscheidung nicht vollkommen ist. Der Niederschlag wird nun auf eine große Nutsche mit Baumwollfilter gegossen und gut abgesaugt. Darauf bringt man ihn nach Herausblasen aus der Nutsche auf ein angefeuchtetes, starkes Baumwolltuch und preßt erst vorsichtig, dann möglichst kräftig unter der Spindelpresse aus. Die Dauer des Auspressens beträgt mindestens 2 Stunden, sonst verbleibt zuviel Mutterlauge im Niederschlag. Die steinharte Masse wird nun zerkleinert und bei 100—120° vollständig getrocknet. Die Ausbeute an „ β -Salz“ beträgt ca. 165% auf Naphthalin berechnet, das heißt in unserem Fall 400—420 g. Die Mutterlauge kann auf Glaubersalz verarbeitet werden, sie enthält etwas α -Säure neben Harzen und Spuren von β -Säure.

60 g Soda
360 g NaCl

Die Schmelze des naphthalinsulfosauren Natrons ist eine der wichtigsten organisch-technischen Operationen. Bei dem niedrigen Preise des Naphthols ist es nicht erstaunlich, daß sich nur ganz wenige Fabriken mit der Fabrikation des Produktes befassen. Grundbedin-

gungen sind billige Materialien, wie Kohle, Soda und Schwefelsäure. Die Abhitze der Schmelzkessel muß zum Trocknen des Natronsalzes verwendet werden und das Glaubersalz und abfallendes Sulfit resp.

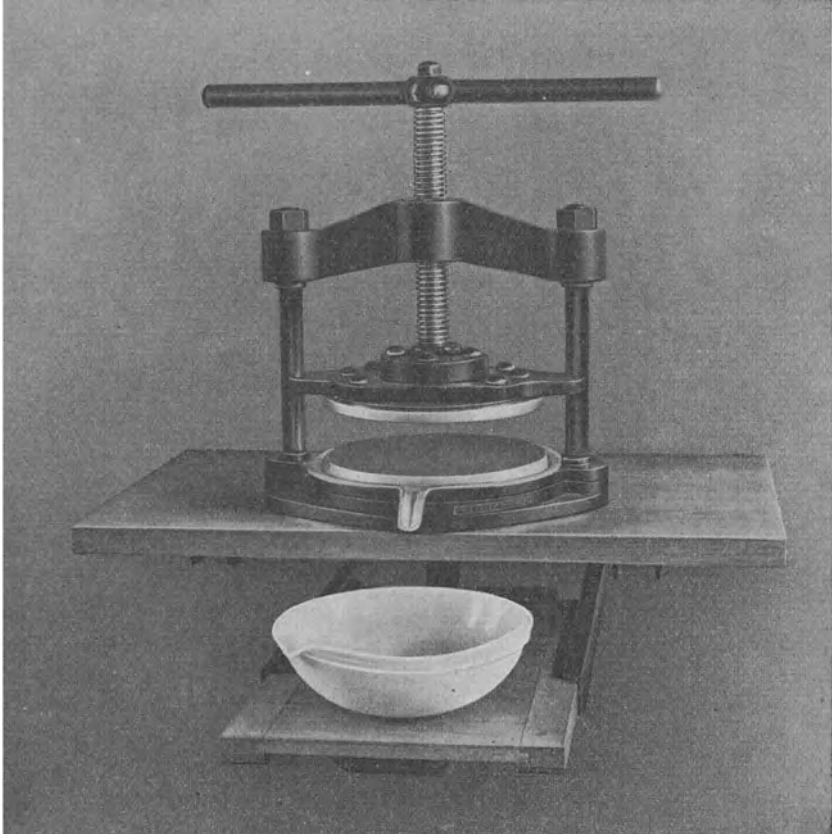


Abb. 2. Spindelpresse mit schmiedeeisernem Bügel von Preiswerk und Esser in Basel.

Die Preßplatte ist mit Kupferblech überzogen; die Produkte werden zwischen Brettchen aus Hartholz gelegt.

die entstehende schweflige Säure müssen gewonnen werden. Eine Naphtholfabrik, die nicht alle Nebenprodukte vollständig gewinnt, ist nicht konkurrenzfähig.

Schmelzapparat (s. Abb. 3a). Das beste Material für einen Schmelzapparat im Laboratorium ist Kupfer, es spart seiner guten Leitfähigkeit wegen viel Gas und ist daher sehr billig im Betrieb. Für die bewegten Teile gilt dasselbe, was für die Sulfurierungsapparatur des Naphthalins (S. 4)

gesagt wurde. Die hohe Schmelztemperatur des Naphtholes macht es nötig, daß der Rührer die ganze Fläche des Schmelzkessels bestreiche (s. die Skizze!). Das Thermometer steckt in einem Kupferföhrchen, das unten hart verlötet und mit trockenem Zylinderöl so weit gefüllt ist, daß das Thermometer mindestens 10 cm davon bedeckt ist. Auch ist es praktisch, das Thermometer einfach in eine hohle Achse des Rührers zu stecken. (Abb. 3b.)

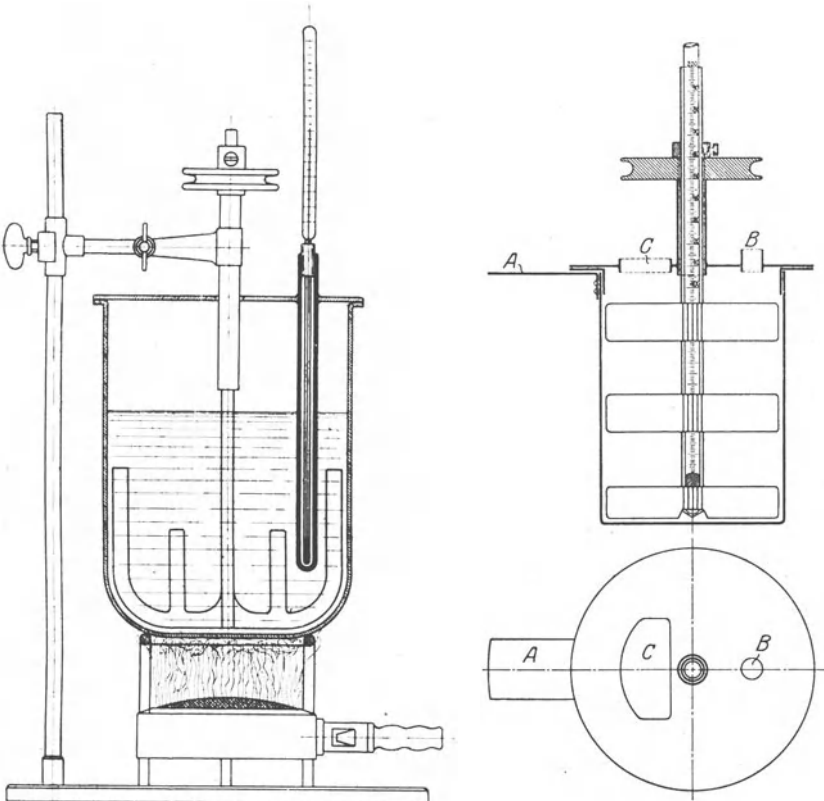
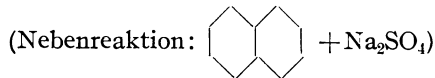
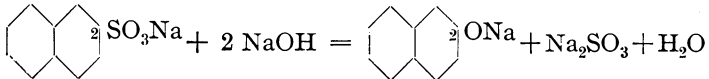


Abb. 3a. Schmelzkessel für β -Naphthol.

Abb. 3b. Schmelzkessel mit zentralem Thermometerrohr.

A = angenieteter Lappen zum Festhalten des Kessels.
 B = Öffnung zum Einleiten von Gasen bei Indigoschmelze z. B.
 C = Füllloch.

Formel:



Damit das Natronsalz sich mit dem Ätznatron glatt verschmelze, ist es nötig, daß es aufs beste zerkleinert sei. Man erreicht das im Laboratorium am einfachsten, indem man das grobe Salz in einer kräftigen Kaffeemühle mahlt.

200 g NaOH
60 ccm H₂O

Nun wird der Schmelzapparat direkt auf einen kleinen Fletcherofen gestellt und mit 200 g festem chloratfreiem Ätznatron in groben Stücken und 60 ccm Wasser beschickt (Schmelzen mit chlorathaltigem Natron erniedrigt die Ausbeute und ist zudem sehr gefährlich; Explosionen!). Man schmilzt das Natron mit großer Flamme, die Schmelze wird wasserhell, und unter Aufschäumen der Flüssigkeit steigt die Temperatur nach und nach bis auf 270°, worauf das Schäumen aufhört. Nun trägt man unter fortwährendem Rühren teelöffelweise das pulverisierte Natronsalz ein. Die Temperatur soll nun langsam auf 290° steigen. Man beobachtet, wie das trockene Natronsalz allmählich verschwindet und dem dunkeln, dünnflüssigen, glänzenden Naphtholnatrium Platz macht. Die Dünnflüssigkeit des Naphtholates ermöglicht es, nun viel mehr Natronsalz einzutragen, als die meisten Vorschriften angeben. Im Laboratorium gelingt es mit Leichtigkeit, auf 1 Teil Natron 1½ Teile Natronsalz einzutragen. In der Technik gelingt es sogar bei richtig gebauter Apparatur und richtiger Feuerung (Generatorgasfeuerung), auf 1 Teil Ätznatron 2,8 Teile Salz einzutragen, ohne daß ein Verbrennen stattfindet und ohne daß die Masse zu dick wird. Wenn die Temperatur von 290° erreicht ist, soll ungefähr die Hälfte (150 g) des Natronsalzes eingetragen sein. Man steigert die Temperatur sehr vorsichtig auf 300° und, wenn ¾ des Salzes (225 g) eingetragen sind, auf 305° und schließlich, wenn alles eingetragen ist, auf 318°. Diese höchste Grenze darf nicht überschritten werden. Die Schmelze wird durch ausgeschiedenes Natriumsulfit grießig, und das Naphtholat verdrängt nach und nach das Natron, das langsam verschwindet. Die Gesamtschmelze beläßt man während genau 15 Minuten auf 318° unter sorgfältiger Vermeidung von Überhitzung. Das Rührwerk muß ununterbrochen gehen. Die Dauer der ganzen Schmelze vom Momente des Eintragens an beträgt ca. 1 Stunde, zu rasches Eintragen bewirkt Anbrennen und damit Verringerung der Ausbeute.

300 g β-Salz

Nun wird der ganze Inhalt des Schmelzkessels auf ein Blech mit niedrigem Rande gegossen. Nach dem Abkühlen gibt man die zerschlagene Schmelze in den Kessel zurück und überschichtet das Ganze mit ½ l Wasser. Durch vorsichtiges Erwärmen gelingt es leicht, einen großen Teil zu lösen, es bleibt aber immer eine Kruste von Natriumsulfit zurück. Daher gießt man den ersten Teil der Lösung ab und gibt so lange frisches Wasser zu, bis die ganze Schmelze gelöst ist. Mehr als 2 l Wasser sollten nicht benötigt werden. Nun wird die Gesamtlösung

in einer Porzellanschale auf offenem Fletcherofen zum Kochen erhitzt und mit 50proz. Schwefelsäure so lange versetzt, bis die Reaktion auf Thiazolpapier fast verschwunden ist. Die etwas abgekühlte Lösung wird durch eine große Nutsche in einen vorgewärmten Kolben gesaugt. Das Volumen der neutralisierten und fertig filtrierte Lösung ist ca 3 l, sie ist farblos bis schwach gelb.

Diese geklärte Lösung wird nun zum Kochen erhitzt und unter Rühren kochend mit so viel 50proz. Schwefelsäure¹⁾ versetzt, bis Lackmuspapier stark gerötet wird. Es tritt kein Geruch nach schwefliger Säure auf, das β -Naphthol ist in neutralem Natriumsulfit in Gegenwart von etwas Bisulfit unlöslich. Das Naphthol scheidet sich in den ersten Augenblicken ölig aus, wird aber sofort fest. Nach 1 Stunde schon kann man die gefällte Substanz filtrieren, ohne mehr als Spuren von Naphthol zu verlieren. Der Niederschlag wird auf einer Nutsche mit Baumwollfilter gesammelt und mit kaltem Wasser gründlich ausgewaschen. Vor der Destillation trocknet man das Naphthol bei niedriger Temperatur, sei es im Vakuumtrockenschrank oder in der Wärmekammer. Wird die Temperatur zu hoch, so schmilzt das Produkt und sublimiert.

Die Ausbeute an trockenem Rohnaphthol aus 300 g β -Salz beträgt ca. 150 g (93proz.), destilliert 135 g, Schmp. 122°.

Für bescheidene Ansprüche genügt das Rohprodukt, aber zur Darstellung der Handelsware, an welche geradezu peinliche Anforderungen gestellt werden, muß eine gründliche Reinigung vorangehen. Heute wird nur noch die Vakuumdestillation angewandt (s. d.), aber jahrelang hat z. B. die B.A.S.F. ihr gesamtes Naphthol mit überhitztem Wasserdampf destilliert und so ein erstklassiges Produkt erhalten. Wir werden bei anderer Gelegenheit auf die wichtige Dampfdestillation einzugehen haben.

Technische Bemerkungen. Die Sulfurierung des Naphthalins erfolgt im großen immer in gußeisernen Gefäßen von beträchtlichen Dimensionen (1000—3000 Liter). Man heizt sie entweder direkt mit Generatorgas oder mit einem Dampfmantel (Doublefond), Abb. 4, der einen Druck von mindestens 6 Atmosphären aushalten muß, damit die erforderliche Temperatur von 174° überhaupt erreicht werde.

Statt die α -Naphthalinsulfosäure durch langes Erhitzen in die β -Säure überzuführen, bedient man sich in der Technik auch eines kleinen Kunstgriffes. Man bläst nach mehrstündigem Erhitzen einfach Dampf in die Sulfurationsmasse, wodurch die α -Säure glatt in Naphthalin und Schwefelsäure gespalten wird, während die β -Säure unverändert bleibt. Man erhält so ein Gemisch von β -Säure und Schwefelsäure, das sozusagen keine Iso-

¹⁾ Hat man keine Zeit, das rohe β -Naphthol innert einer Stunde abzufiltrieren, dann benützt man besser konz. Salzsäure, weil sonst Glaubersalz ausfällt.

meren enthält, so daß man die ganze Masse mit Kalk neutralisieren und mit Glaubersalz das Natronsalz gewinnen kann, das dann direkt zur Trockne verdampft und geschmolzen wird. Viele Naphtholfabrikanten trocknen ferner das ausgesalzene β -Salz nicht, sondern verschmelzen die gebrochenen feuchten Kuchen, wodurch man allerdings etwas mehr Ätznatron verbraucht, dafür aber die Trocknung umgeht.

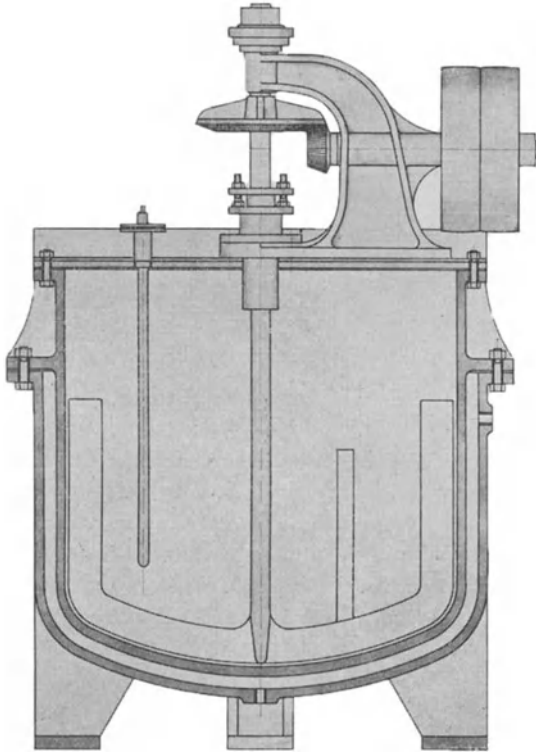


Abb. 4. Sulfurations- und Nitrierkessel mit Dampf-
mantel (Doublefond).

Die Fällung des Naphthalinsalzes erfolgt in hölzernen Kufen (siehe große Tafel). Dann filtriert man es in hölzernen Filterpressen, schlägt es in Haartücher und preßt es in mechanisch betriebenen hydraulischen Pressen bei einem Druck von ca. 250 Atmosphären. Hydraulische Akkumulatoren sind hier nicht zu empfehlen, da bei rasch steigendem Drucke die Preßtücher unfehlbar platzen. Dagegen bewähren sich kleine Kolbenpumpen sehr gut (Abb. 5); der Druck wird in ihnen sehr langsam gesteigert und beim Maximum automatisch ausgeschaltet.

Die Schmelze erfolgt in flachen, gußeisernen Pfannen mit Pflugrührer, die Heizung wird entweder mit Kohle oder besser mit Generatorgas betrieben.

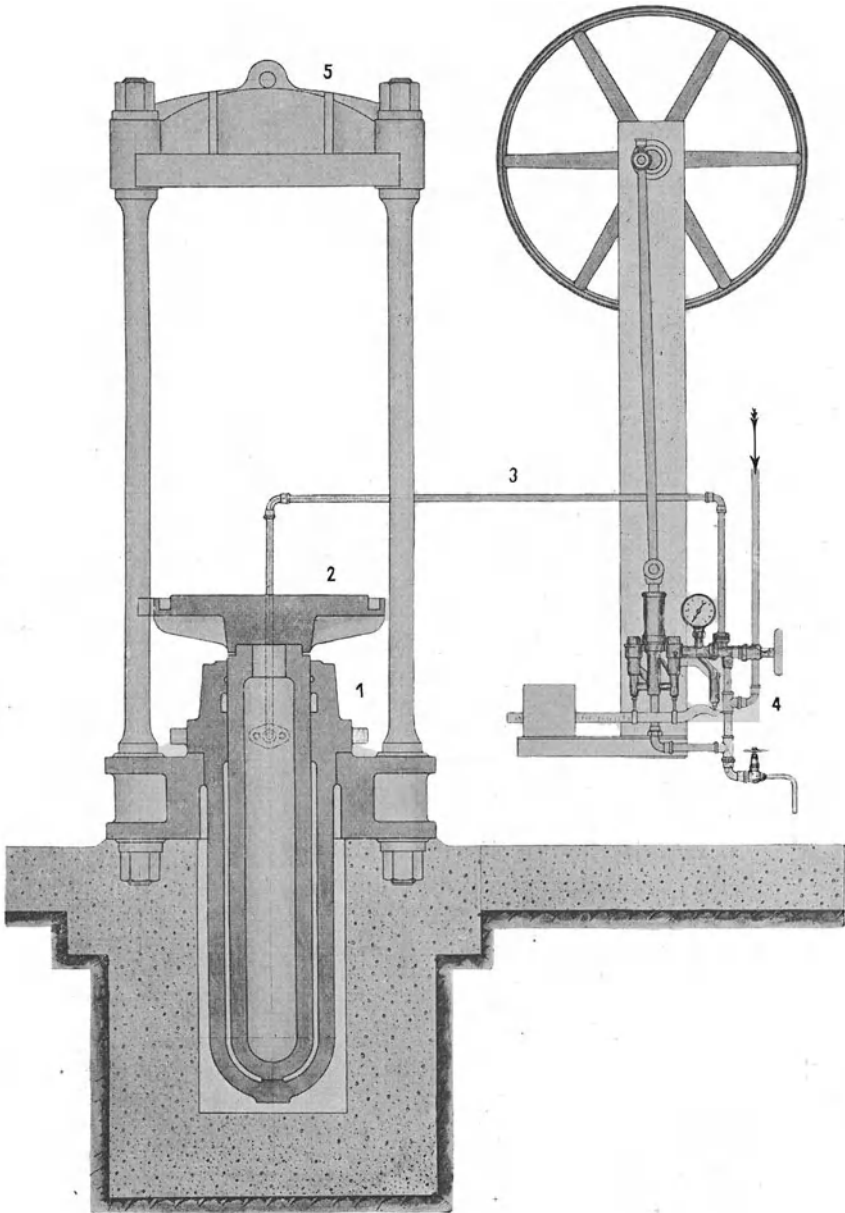


Abb. 5. Hydraulische Presse mit automatisch ausschaltender Pumpe.

(Fabrikant: Bucher-Manz, Niederweningen, Kt. Zürich).

1 Stahlgußzylinder; 2 Preßtisch; 3 Zuleitungsröhre des Preßwassers (250 Atm.); 4 Pumpe, die bei 250 Atm. ausschaltet (durch Verschieben des Gewichtes kann der Druck reguliert werden; eine Pumpe kann mit Leichtigkeit 4–6 Pressen bedienen); 5 Kopfstück aus Stahlguß.

Tabelle:

Einfluß von NaCl und Na₂SO₄ auf die Löslichkeit von β -naphthalinsulfosäurem Natrium. (Journal of the Society of Chemical Industry X, 1921.)

β -Salz und NaCl (Gramm in 100 g Lösung).

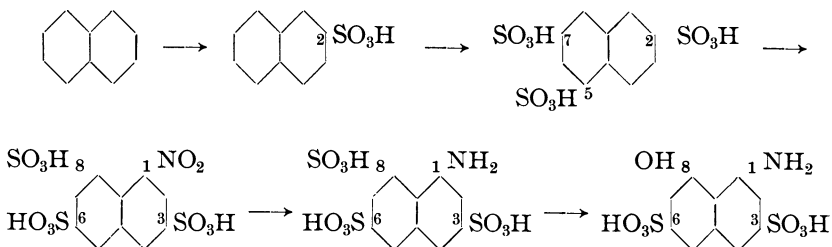
25° C.		30° C.		40° C.		50° C.		65° C.	
β -Salz	Na Cl	β -Salz	Na Cl	β -Salz	Na Cl	β -Salz	Na Cl	β -Salz	Na Cl
5,58	0	6,24	0	7,98	0	9,75	0	14,6	0
3,46	2,38	1,21	4,84	1,46	5,62	4,15	2,9	8,47	2,93
0,31	9,19	0,16	13,08	0,65	8,47	2,17	5,42	6,12	3,81
0,15	13,16	0	26,5	0	26,70	1,05	8,39	1,96	7,19
0	16,81					0	26,8	1,26	10,83
0	26,43							0	27,2

β -Salz und Na₂SO₄ (Gramm in 100 g Lösung).

25° C.		30° C.		40° C.		50° C.		65° C.	
β -Salz	Na ₂ SO ₄	β -Salz	Na ₂ SO ₄	β -Salz	Na ₂ SO ₄	β -Salz	Na ₂ SO ₄	β -Salz	Na ₂ SO ₄
3,42	1,97	1,97	4,81	4,3	2,85	5,72	2,87	11,75	1,68
2,41	3,06	0,26	13,23	2,18	5,83	3,49	5,35	7,37	5,28
1,78	4,34	0	29,1	1,2	8,48	1,93	8,24	6,7	5,45
0,93	7,4			0,77	10,92	1,42	10,01	1,90	12,0
0,62	9,25			0	32,5	0	31,9	3,14	10,86
0,52	10,52							0,25	26,96
0,10	13,15							0	31,0
0	21,9								

**Naphthylamin-Trisulfosäure 1.8.3.6 (Koch'sche Säure)
und Amidonaphtholdisulfosäure 1.8.3.6 (H-Säure).**

Formel:



Wenn es sich darum handelt, die β -Naphthalinsulfosäure als Zwischenstadium zu erhalten, so muß man beim Weitersulfieren einen großen Überschuß an Schwefelsäure anwenden. Zudem werden die erhal-

tenen Säuren unter starker Kühlung meistens noch nitriert. Verwendet man zu wenig Schwefelsäure, so erhält man nach der Polysulfurierung derartig dicke und zähe Gemische, daß das Rühren unmöglich wird. Der Überschuß an Schwefelsäure wirkt als Verdünnungsmittel, das in der Technik häufig reduziert werden kann, da kräftigere mechanische Rührwerke zur Verfügung stehen.

Die Apparatur ist die gleiche, wie die bei der Darstellung für β -Naphthalinsulfosäure verwendete, oder auch die in Abb. 6 (S. 13) wiedergegebene. Es ist ein Eisengefaß, das neben dem großen Stutzen noch zwei kleine aufgesetzt hat, durch welche das Thermometer und der Trichter gehen. Die Belästigung durch SO_3 -Dämpfe fällt hier vollständig weg und zudem springt ein solches Gefäß beim Einstellen in kaltes Wasser niemals, was bei der Verwendung von Oleum sehr gefährlich wäre.

Wir gehen von 1 Gramm-Molekül Naphthalin aus, das, wie bei der Sulfurierung für β -Naphthol, auf 165° erhitzt wird. Zur Sulfurierung verwendet man jetzt 100proz. und nicht 93proz. Schwefelsäure, damit nachher möglichst wenig Schwefelsäureanhydrid zur Bindung des Wassers unnützlich verbraucht wird. Nehmen wir z. B. statt 140 g Monohydrat das gleiche Gewicht 93proz. Schwefelsäure, so bringen wir schon von Anfang an 9 g Wasser (= $\frac{1}{2}$ Mol.) in die Reaktionsmischung, welche allein schon $\frac{1}{2}$ Mol. SO_3 oder 100 g 40proz. rauchende Schwefelsäure verbrauchen, die gänzlich unnützlich zugesetzt werden müssen, damit wir überhaupt zur Trisulfosäure gelangen können. Man tropft 140 g Monohydrat vorsichtig in die raschbewegte Naphthalinschmelze. Es ist nicht günstig,

zu rasch zu arbeiten, da sonst örtliche Abkühlungen eintreten, welche die Bildung der α -Säure begünstigen. Die Mischung dauert unter den bekannten Bedingungen ca. $\frac{1}{2}$ Stunde. Im Gegensatz zu der Sulfurierung mit gewöhnlicher Schwefelsäure erhitzt sich das Ge-

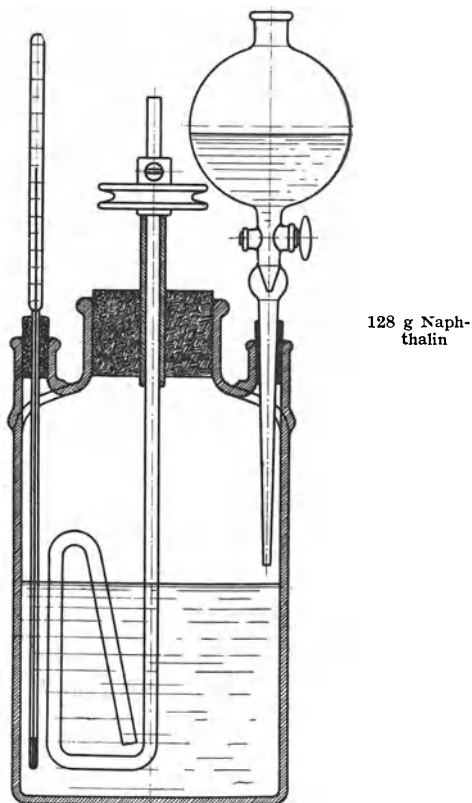


Abb. 6. Autogen geschweißter Sulfurationsapparat besonders für Oleum. Dient auch zur Darstellung von Anilin etc.

140 g
 H_2SO_4 100%

menge sehr stark, daher muß man nur ganz wenig oder auch gar nicht erwärmen. Die Abkühlung durch Ausstrahlung kompensiert gerade die chemische Erhitzung. Wenn alles gemischt ist, erwärmt man noch 1 Stunde lang auf 165° und kühlt dann durch Einstellen des Bechers in ein Gefäß mit Eiswasser auf eine Innentemperatur von 75° ab. Niedriger zu gehen ist nicht ratsam, da sonst leicht der ganze Inhalt erstarrt und sich nicht mehr bewegen läßt. Die Weitersulfuration mit rauchender Schwefelsäure führt zu einer ganzen Reihe von Isomeren, die nur zum Teil erkannt sind. Bei genauer Innehaltung von bestimmten Bedingungen gelingt es aber, die Bildung der 1.3.6-Säure sehr in den Vordergrund zu drängen, so daß es möglich ist, schätzungsweise 60% der gewünschten Verbindung zu erhalten. Um zur Trisulfosäure des Naphthalins zu gelangen, muß mindestens so viel Schwefelsäureanhydrid angewendet werden, daß am Ende der Reaktion kein Wasser in der Gleichung erscheint. Mit andern Worten soll zum Schluß neben der Trisulfosäure nur Monohydrat oder eine sehr schwache rauchende Schwefelsäure vorhanden sein. Wird das nötige Minimum an SO_3 nicht erreicht, so gelingt es auch beim längsten Erhitzen nicht, alles Naphthalin in die dreifach sulfurierte Form überzuführen, was die Ausbeute um ein Vielfaches der ungenügend sulfurierten Menge herunterdrückt. Es zeigt sich eine sehr oft beobachtete Erscheinung der organischen Technologie: Geringe Abweichungen von dem Optimum verursachen Verluste, die scheinbar in gar keinem Verhältnisse zu dem begangenen Fehler stehen. Ein Überschuß an Schwefelsäureanhydrid schadet dagegen nicht, sofern er sich in vernünftigen Grenzen bewegt. Wir nehmen in Erkenntnis dieser Tatsache einen Überschuß von ca 10—15% SO_3 . Die rauchende Schwefelsäure des Handels enthält fast immer zu wenig Anhydrid, da bei dem Einfüllen in kleinere Gefäße immer etwas Wasser angezogen wird. Sehr geringe Mengen Wasser drücken aber, wie man sich durch einfache Rechnung sofort überzeugen kann, den SO_3 -Gehalt außerordentlich herunter. Das Oleum, das in der Technik gebraucht wird, ist viel konstanter in der Zusammensetzung, da bei den großen Mengen, die verarbeitet werden, eine Aufnahme von Wasser weniger leicht stattfindet. Die Konzentration des Oleums hängt zum Teil von dem Geschmack des Betriebsleiters ab. Man kann ohne Bedenken Schwefelsäure von 30—60% SO_3 -Gehalt verwenden. Ich ziehe solches von 60% vor, da es auch bei niedriger Temperatur flüssig bleibt und kein lästiges Aufwärmen erfordert.

Es ist wichtig, daß die Mischungstemperatur von Naphthalinmonosulfosäure und SO_3 möglichst niedrig sei, sonst entstehen leicht Verluste durch Abdestillieren von SO_3 und durch Verbrennungen. Sowie die Temperatur der Monosulfosäure auf 75° gefallen ist, mischt man die

Masse mit 60 g Monohydrat, damit beim weiteren Abkühlen der Inhalt des Gefäßes nicht erstarrt. Darauf läßt man die Mischung unter stetem Rühren auf 50° erkalten und beginnt vorsichtig mit der Zugabe des Oleums. Zuerst erhitzt sich die Mischung außerordentlich stark, weshalb man sehr langsam arbeiten muß. Ist das Reaktionswasser einmal verbraucht, so kann man rascher weiterfahren und schließlich den Rest in wenigen Minuten zugeben. Die Mischung der Monosulfosäure dauert im Laboratorium je nach der Kühlung $\frac{1}{2}$ — $1\frac{1}{2}$ Stunden. Nun erhitzt man das Gemenge immer unter langsamem Rühren auf 165° und beläßt es während 6 Stunden auf dieser Temperatur. Diese Zeit muß man innehalten, obschon tatsächlich, wie man sich überzeugen kann, der Geruch von SO₃ schon nach $\frac{1}{2}$ Stunde verschwunden ist. Es treten aber bei dem langen Erhitzen Umlagerungen ein, die noch wenig erforscht sind, die aber zweifellos erst zu der gewünschten Trisulfosäure führen.

60 g H₂SO₄
100 Proz.

450 g SO₃
60 Proz.

Nun wollen wir die so erhaltene Trisulfosäure, ohne sie zu isolieren, in die Nitrosulfosäure 1.3.6.8 überführen. Die Nitrierung des Gemisches der Isomeren liefert natürlicherweise eine ganze Anzahl von Nitrosulfosäuren, die als Ballast mitgeschleppt werden. Neben den Isomeren treten aber auch Oxydationsprodukte auf, welche die Ausbeute beeinträchtigen. Im Laboratorium nitrieren wir in dem Gefäße, in welchem wir sulfuriert haben, und stellen es zu diesem Zwecke in Eiswasser. Für 1 Molekül Naphthalin verwendet man 1 Molekül an Salpetersäure, und zwar am besten solche von 60% HNO₃ (40° Bé). Diese Säuremenge wird durch den Tropftrichter langsam zugegeben, die Temperatur betrage 15—20°. Die Dauer der Nitrierung im Laboratorium ist ca. 3 Stunden. Nachdem alle Salpetersäure eingelaufen ist, läßt man mindestens 10 Stunden bei 25° stehen, dann gießt man das Gemisch in 1,5 l Wasser. Dabei entweichen Ströme von salpetrigen Gasen, und die wässrige Lösung erhitzt sich auf 70—80°.

103 g HNO₃
60 Proz. (40° Bé)

1,5 l H₂O

Neutrale Reduktion der Nitronaphthalin-trisulfosäure 1.3.6.8.

Es gibt zwei technische Verfahren, welche die Gewinnung der Naphthylamintrisulfosäure erlauben. Das eine ist die Methode, bei der die überschüssige Schwefelsäure mit Kalk oder Kreide entfernt wird, die andere ist die nachher zu besprechende „saure“ Methode, die sich großer Verbreitung erfreut, obschon sie immer ca. 10—14% geringere Ausbeute ergibt.

Bei der „neutralen“ Methode reduziert man die Nitrotrisulfosäure in ganz schwach saurer Lösung, eigentlich nur in Gegenwart von Ferrosalz, eine Reduktionsart, die seit langem beim Anilin ausgeübt wurde.

Bei der neutralen, oder besser gesagt, ganz schwach sauren Reduktion der genannten Produkte gehen nur ganz geringe Mengen von Eisen in Lösung und die Hauptmasse des Eisenoxydes erscheint in Form von schwarzem Ferri-Ferro-Oxyd, das sich durch sein geringes Volumen und seine vorzügliche Filtrierbarkeit vorteilhaft vor dem hydratisierten Eisenoxyd auszeichnet. Die Qualität des Eisens spielt eine große Rolle, und Fehlschläge bei der neutralen Reduktion sind meistens auf schlechtes Eisen zurückzuführen. Nur graues Gußeisen aus dem Kupolofen eignet sich dafür, Roheisen oder gar Stahl oder Schmiedeeisen sind nicht zu gebrauchen, da sie unter den von uns gewählten Bedingungen keine reduzierende Wirkung ausüben.

Die Entfernung der überschüssigen Schwefelsäure kann durch Verwendung von gelöschtem Kalk oder auch mit feinpulverisiertem, reinem Kalkstein erfolgen. Ich habe das Calciumcarbonat zweckmäßiger gefunden, da es einen viel besser filtrierbaren, d. h. kompakteren Gips liefert. Dagegen hat es den Übelstand, daß die entweichende Kohlensäure leicht Ursache für Überschäumen wird, was aber geübte Arbeiter vermeiden können. Die Kohlensäure sollte verwertet werden, aber eine Komprimieranlage für Kohlensäure setzt in diesem Falle eine sehr gut geleitete Fabrik voraus, die keine Ausgaben für Apparate scheut und zudem die Kohlensäure zur Darstellung von Salicyl- oder o-Kresotinsäure verwertet.

Gleichzeitig mit der Umsetzung der Sulfosäuren nimmt man immer die Umwandlung in das Natronsalz vor. Dies geschieht durch Zugabe von der berechneten Menge Glaubersalz zu der zu kalkenden Brühe. Die entstehenden Kalksalze der Sulfosäuren setzen sich sofort mit dem vorhandenen Glaubersalz zu Gips und Natronsalz um. Fabriken, die Ameisensäure fabrizieren, verfügen über so billiges Glaubersalz, daß die Ersparnis gegenüber Soda ganz erheblich ist. Der Schwefelsäurelösung werden zuerst 1.5 Mol. = ca. 225 g rohes, wasserfreies Glaubersalz zugesetzt und dann unter gutem Rühren portionenweise feinst pulverisierter Kalkstein eingetragen. Man braucht ziemlich genau die gleiche Menge Kalkstein wie Schwefelsäure, da beide Verbindungen fast das gleiche Molekulargewicht haben. Wir verwendeten 650 g Schwefelsäure (Oleum und Monohydrat) und brauchen deshalb auch rund 650 g Kalkstein oder Kreide.

225 g Glaubersalz

650 g Kalkstein

Das Gefäß, in welchem man arbeitet, ist ein großer Glaszylinder von 4 Liter Inhalt, der mit einem Glasrührer, von gleicher Form wie bei der Sulfuration angegeben, ausgestattet ist. Man sollte ferner das Gefäß ausmessen und mit Ölfarbe eine Skala anbringen, die je einen halben Liter anzeigt. Derartige Kleinigkeiten erleichtern das Arbeiten im Laboratorium ungemein und üben zudem das Auge (Abb. 30).

Das Eintragen des Carbonates (auch Kalkbrei kann man nehmen) muß sorgfältig geschehen. Besonders bei der Verwendung von Kalhydroxyd ist jeder Überschuß zu vermeiden, weil die Nitrosäuren ganz

im allgemeinen alkaliempfindlich sind. Sowie die Mineralsäure verbraucht ist, schlägt die hellgelbe Farbe des Breies in ein kräftiges Gelb um, woran der Endpunkt des Kalkens sofort erkannt wird; die Masse wird durch den Gips so dick, daß man fast nicht mehr rühren kann, aber bei längerem Rühren wird der Brei wieder beweglich, so daß es keine Schwierigkeiten macht, zu filtrieren. Für eine so große Menge Gips braucht man ungefähr drei große Nutschen aus Porzellan, man verwendet Papier- oder Baumwollfilter. Der Gips wird mittels eines großen Spatels stark bearbeitet, wobei er erstaunlich zusammenfällt. Erst nachdem der Niederschlag gut zusammengepreßt ist, geht man daran, ihn sorgfältig mit kaltem Wasser auszuwaschen, indem man alle Risse sofort verstreicht. Bei gutem Auswaschen gelingt es leicht, das Gesamtvolumen der Flüssigkeit unter 3 l zu halten. Hier ist zu bemerken, daß es praktisch gar keinen Wert hat, das Auswaschen zu weit zu treiben. Die Farbe der Natronsalze der Nitrosäuren ist so intensiv, daß es mindestens 5 l Waschwasser brauchte, um das ablaufende Filtrat farblos zu bekommen. Wer sich in diesen Operationen nicht sicher fühlt, wäscht am besten mit ca. 1 l Wasser aus, bringt dann den Niederschlag wieder in das Rührgefäß und teigt den Gips sorgfältig mit 1,5 l Wasser an. Dann filtriert man wieder, wie oben angegeben, und wäscht mit wenig Wasser aus. Eine Temperaturerhöhung über 50° muß ganz besonders bei dem Kalken mit gelöschtem Kalk, wenn irgend möglich, vermieden werden.

Die Lösung der Natronsalze der verschiedenen Nitronaphthalintrisulfosäuren kann nicht eingedampft werden, da sich diese leicht zersetzen. Daher ist man gezwungen, die ganze Masse der Lösung zu reduzieren, was aber sehr große Reduktionsgefäße bedingt.

Die Reduktion der Nitronaphthalintrisulfosäure ist ein so typisches Beispiel für eine derartige Reaktion, daß es angebracht erscheint, sie ausführlich zu beschreiben. Sie muß, wie alle derartigen Reduktionen, in der Siedehitze erfolgen, weil sich sonst Azoxyverbindungen bilden, die sich nicht oder nur äußerst schwer zu der Amidoverbindung reduzieren lassen.

Die Apparatur, die man zu dieser Reaktion benötigt, besteht aus einem geräumigen Becher aus Eisenblech von mindestens 3 Litern Inhalt und einem Propellerrührer, den jeder Klempner leicht anfertigen kann, und vermittels dessen es möglich ist, das für die Reaktion verwendete Eisen sehr rasch zu bewegen. Der Propellerflügel nützt sich rasch ab, so daß er einfach durch primitive Vernietung am Ende der Rührwelle befestigt wird (s. Abb. 7, S. 18). Wenn man keinen Propellerrührer besitzt, genügt bei vorsichtigem Arbeiten auch ein Rührer von der Form, wie er bei der Sulfuration des Naphthalins zur β -Säure angegeben ist. Wichtig ist nur, daß das Eisenpulver nicht am Boden des Bechers liegenbleibe, sondern wirbelartig herumgeworfen werde. Die Eisenbecher werden aus verbleitem Eisenblech

erstellt, damit sie nicht zu rasch verrostet. Sie sollten, um nicht zu rasch undicht zu werden, gefalzt sein.

180 g Fe
10 ccm Essigsäure, 40 Proz.
 $\frac{1}{2}$ l Wasser

Man stellt den Becher auf einen Fletcherofen und beschickt ihn mit 180 g gesiebten Eisenspänen und ca. $\frac{1}{2}$ l Wasser. Zu diesem Inhalte gibt man 10 ccm Essigsäure von 40% und kocht die Mischung unter gutem Rühren kräftig auf. Das Eisen wird, wie der technische Ausdruck lautet, angeätzt. Oxyde, Öl u. dgl. werden auf diese Weise

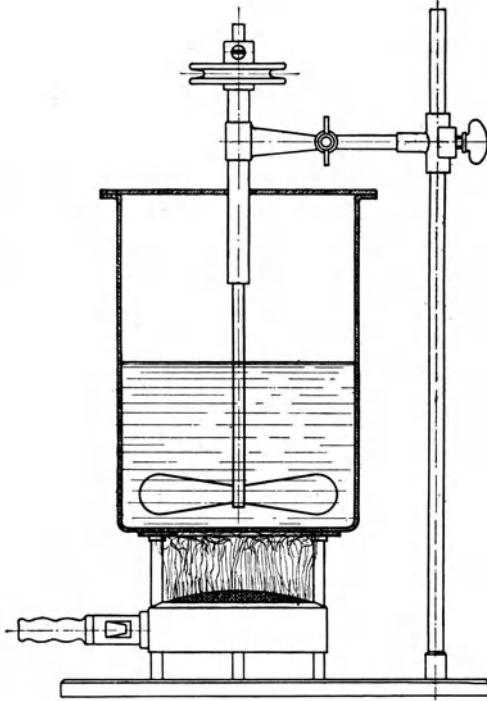


Abb. 7. Reduktionsapparat mit Propeller für die Reduktion nach B é c h a m p - B r i m m e y r.

entfernt und das Eisen in die gewünschte aktive Form übergeführt. Unterdessen hat man die Lösung der

Nitronaphthalintrisulfosäure mit verdünnter Schwefelsäure eben „congosauer“ gemacht. Es ist hier auch möglich, statt der teuren Essigsäure die billige Schwefelsäure zur Ätzung des Eisens zu verwenden, aber die Ausbeute an Naphthylamintrisulfosäure wird dadurch ungünstig beeinflusst, sie vermindert sich nämlich fast immer um 10—20%. Daher ziehe ich es unbedingt vor, essigsauer zu reduzieren. Bei anderen Amidosäuren, wie z. B. bei den Cleve- und Naphthylaminsulfosäuren 1.8 und 1.5, scheint es weniger wichtig zu sein, ob man Essigsäure oder Mineralsäure verwendet¹⁾.

Sowie alles vorbereitet, die Eisenspäne 5 Minuten gekocht und die Nitrosäure schwach mineralsauer ist, läßt man genau wie bei der Sulfuration des Naphthalins die Lösung durch den Tropftrichter langsam zu tropfen. Immer, und das ist absolut nötig, muß die Mischung kräftig sieden. Ein Tropfen auf Filterpapier gebracht, darf nicht gefärbt erscheinen, da dies auf Azoxyverbindungen hindeutet, die schädlich wirken. Das Tempo der Reduktion kann so bemessen werden, daß die

¹⁾ Siehe dagegen unter Freundsche Säure S. 26.

Lösung innert 1 Stunde zugelaufen ist. Dabei verdampft natürlich eine beträchtliche Menge Wasser, so daß das Volumen der Reduktionsflüssigkeit sich auf höchstens $\frac{2}{3}$ reduziert. Wenn alles eingelaufen ist, kocht man unter stetem guten Rühren noch $\frac{1}{4}$ Stunde und läßt darauf etwas erkalten. Bei gutem Eisen beobachtet man, daß sich noch lange nach der Beendigung der Reduktion kräftig Wasserstoff entwickelt, ein Zeichen, daß das Gußeisen schon in Gegenwart von Eisensalzen vom Wasser angegriffen wird. Nun streut man mit einem Teelöffel 5 g calcinierte Soda in die Flüssigkeit, bis rotes Lackmuspapier stark gebläut wird (Vorsicht, da die Lösung leicht überschäumt!). Auch prüft man mit Schwefelnatriumlösung auf Filterpapier, ob alles Eisen ausgefällt sei. Darauf filtriert man durch eine Nutsche. Das Eisenoxyd bleibt in Form eines schwarzen, sammetartigen Niederschlages auf dem Filter und das unverbrauchte Eisen am Boden des Bechers liegen. Man spült letzteres auf die Nutsche und wäscht gut aus. In der Technik läßt man das Eisenpulver ruhig in dem Reduktionsgefäße liegen und verwendet es ohne weiteres für die nächste Operation.

5 g Na₂CO₃

Eine gute Reduktionsbrühe der Amidonaphthalintrisulfosäure ist farblos oder schwach gelblich, auf keinen Fall darf sie rötlich oder gar braun sein. Diese Lösung wird im Laboratorium in einer guten Porzellanschale direkt auf dem Gasofen auf ca. 11 eingedampft.

Sie wurde früher allgemein ohne weiteres auf H-Säure verschmolzen. Diese Methode muß aber als ziemlich barbarisch betrachtet werden, da man auf diese Weise nicht nur die gewünschte Amidosäure, sondern auch alle die Isomeren ebenfalls verschmolzen hat. Die Ausbeute war demgemäß auch recht unbefriedigend, man erhielt nämlich aus einem Molekül Naphthalin rund 80% der Theorie an Gesamtsäuren, die also 56 g Natriumnitrit verbrauchten. Beim Schmelzen gelang es nachher nicht, mehr als 55—60% der Theorie an H-Säure zu erhalten, und diese war zudem sehr unrein. Es war daher ein großer Fortschritt, als man dazu überging, die Naphthylamintrisulfosäure vorerst zu isolieren und darauf erst die gereinigte Sulfosäure zu verschmelzen. Heute sind alle Firmen zu diesem Verfahren übergegangen, einige krystallisieren sogar die schon isolierte Säure noch einmal aus Wasser um.

Um die Naphthylamintrisulfosäure 1.8.3.6 zu isolieren, bringt man die eingedampfte Lösung in einen Glasstutzen von 2 l Inhalt. Man löst darin 120 g Kochsalz auf und bringt darauf unter stetem Rühren so viel konz. Schwefelsäure dazu, daß Kongopapier sehr stark gebläut wird. Die Lösung erstarrt nach kurzer Zeit beinahe durch die massenhafte Ausscheidung des sauren Natronsalzes der Sulfosäure. Trotzdem soll immer weiter gerührt werden, wobei, wie in fast allen ähnlichen Fällen, die dicke Masse unter dem Einfluß der steten Bewegung zuletzt ganz dünnflüssig wird. Nach einem Stehen von mindestens 10 Stunden filtriert man und spült zum Schluß mit dem Filtrate nach.

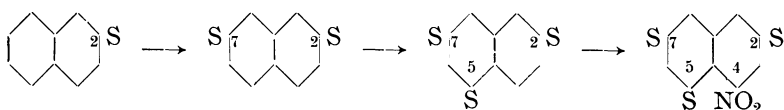
120 g Kochsalz
ca. 40 g H₂SO₄
konz.

Der Niederschlag soll sehr gut gepreßt werden und rein weiß sein. Er wiegt ca. 350 g und verbraucht mindestens 35 g Natriumnitrit. Die Mutterlauge verbraucht allein noch ca. 15 g Natriumnitrit und ist vollständig wertlos. Durch die Reinigungsoperation wird neben ganz wenig Isomeren bemerkenswerterweise nur die gewünschte Sulfosäure gewonnen.

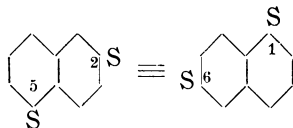
Zweite Methode zur Gewinnung der Naphthylamintrisulfosäure 1.3.6.8 und Variante der Trisulfuration des Naphthalins.

Saure Methode.

Formeln:



Man kann die Trisulfuration zur Naphthalintrisulfosäure 1.3.6 auch auf eine etwas andere Art vornehmen, indem man nicht auf die Naphthalindisulfosäure 1.6 hinarbeitet:



sondern die Sulfuration so vornimmt, daß zuerst die Naphthalindisulfosäure 2.7 entsteht, wie oben angegeben. Dies erreicht man dadurch, daß man wie bei der zuerst angeführten Methode auf die β -Sulfosäure arbeitet und sogleich bei erhöhter Temperatur weiter sulfuriert. Die entstandene 2.7-Disulfosäure kann nach der Regel von Armstrong und Wynne nur die 1.3.6 (identisch mit 2.5.7-) Trisulfosäure geben.

Man erhitzt in der gleichen Apparatur, wie sie schon beschrieben wurde, wieder 128 g Naphthalin auf 165° und gibt dazu unter gutem Rühren 260 g Schwefelsäuremonohydrat. Sowie alles gemischt ist, was gegen 10 Minuten dauert, erniedrigt man die Temperatur auf 125° und erwärmt unter fortwährendem Rühren 3½—4 Stunden auf diese Temperatur. Nun gibt man 420 g rauchende Schwefelsäure von 60% SO₃-Gehalt hinzu, wobei die Temperatur ohne Schaden auf 140° steigen darf, und erwärmt nun noch 6 Stunden auf 170°. Nach dieser Zeit erniedrigt man die Temperatur auf 15° und nitriert genau wie auf Seite 15 beschrieben mit 103 g 60proz. Salpetersäure.

Aufarbeitung der Sulfurations-Nitrationsmasse.

Man gießt nach 10 Stunden den Kesselinhalt auf 1500 g Eis und 1500 ccm Wasser, wobei die Temperatur auf -0° C. fällt. Unter stetem Rühren gibt man nun auf einmal 180 g Eisennägel oder Eisenblech hinzu und bewegt die Flüssigkeit ununterbrochen. Die Temperatur soll am Anfange niedrig bleiben, da sonst die Ausbeute stark fällt. Nach einigen Stunden ist die Reduktion beendet, was man schon daran erkennt, daß die Lösung nach den charakteristischen „Kohlenwasserstoffen“ riecht, die man immer bemerkt, wenn technisches Eisen mit Säuren in Berührung kommt. Die Temperatur hat sich inzwischen auf ca. 50° erhöht. Nach mindestens 8 Stunden erwärmt man die Lösung, aus der sich oft schon das Eisensalz der Koch'schen Säure ausscheidet, in einer Schale auf 70° , schüttet von dem unverbrauchten Eisen ab und fällt die Naphthylamintrisulfosäure 1.3.6.8 mit so viel Kochsalz, daß eine Lösung von 20% davon entsteht. Die Sulfosäure scheidet sich unter Bedingungen als grobkörniger, sehr leicht filtrierbarer Niederschlag aus, der nach 10 Stunden vom Eisensulfat und der überschüssigen Schwefelsäure abfiltriert und mit $\frac{1}{2}$ l 15proz. Salzlösung gedeckt wird. Der graue Niederschlag wird nun in 1 l Wasser heiß gelöst, mit ca. 50 g Kreide neutralisiert vom Gips und Eisenoxyd abfiltriert und darauf mit 150 g Kochsalz und ca. 40 g konz. Schwefelsäure ausgefällt. Nach 6 Stunden bei 20° kann man filtrieren und pressen. Die Ausbeute beträgt nach diesem sauren Verfahren immer gegen 10—14% weniger als bei der „neutralen“ vorher beschriebenen Reduktion. Die wirkliche Ausbeute auf das Naphthalin berechnet erreicht gegen 50% der theoretisch möglichen Zahl oder rund 320 g Preßkuchen, entsprechend einem Nitritverbrauch von 34 g.

1500 g Eis
1500 ccm H₂O
180 g Eisennägel

Kochsalz
20%

150 g Kochsalz
40 g konz. Schwefelsäure

Technische Bemerkung zu der „sauren“ Methode. Es ist günstig, in diesem Falle ein möglichst graphitfreies Eisen zu verwenden, da sonst die Filter leicht verschleimt werden.

Alkalischemelze der Naphthylamintrisulfosäure 1.3.6.8 zur Amidonaphthol-di-sulfosäure 1.8.3.6 (H-Säure).

Durch die Alkalischemelze der beschriebenen Amidosäure entsteht nun die sog. H-Säure (Amidonaphtholdisulfosäure 1.8.3.6), das wichtigste dieser Art von Zwischenprodukten der Farbenindustrie und ein typisches Beispiel einer derartigen Operation.

Um H-Säure in guter Ausbeute zu erhalten, darf die Temperatur 190° nicht übersteigen und muß das Ätznatron mindestens 30proz. sein. Für das Laboratorium empfiehlt sich folgender Ansatz für die Schmelze:

28 Nitrit Tri-
sulfosäure

130 g Ätznatron

130 g Wasser
Gesamt-
gew. ca. 540 g28 Nitrit Naphthylamintrisulfosäure = ca. 280 g feuchte Preß-
kuchen

130 g Ätznatron

130 g Wasser.

Die Operation wird in einem Autoklaven vorgenommen, einem Apparat, der im Laboratorium und in der Technik eine so große Rolle spielt, daß ich ihm ein besonderes Kapitel gewidmet habe (s. d.). Man beschickt ihn mit den angegebenen Substanzmengen und beläßt die Schmelze bei 178—180° während 8 Stunden unter stetem Rühren, der Druck beträgt ca. 7 Atmosphären. Nach dem Erkalten kann man den Autoklaven öffnen, nachdem man einen eventuellen Überdruck zuvor durch das Ventil abgelassen hat. Wenn richtig verschmolzen wurde, hat die Schmelze der H-Säure eine schmutzige, stumpfgelbe Farbe. Ist sie zu hell, dann war das Schmelzen zu kurz, ist sie braun und riecht sie sehr stark nach Ammoniak, dann wurde überschmolzen. Es wird aber auch bei vorsichtigem Schmelzen immer etwas Ammoniak abgespalten.

Wir haben eine sirupdicke Masse erhalten, die mit körnigen Krystallen von wasserfreiem Natriumsulfit vermischt ist. Diese bringen wir in einen Steinguttopf von 2 l Inhalt, verdünnen mit 1 l Wasser und säuern mit so viel 50proz. Schwefelsäure an, daß die Reaktion stark und bleibend mineralisierender auf Kongopapier wird. Man lasse sich dabei nicht durch die Reaktion der freien schwefligen Säure täuschen, die sich rasch verflüchtigt (Abzug!). Die Amidonaphtholdisulfosäure fällt in feinen weißen Krystallen aus, sie ist in konz. Glaubersalzlösung sehr schwer löslich¹⁾. Trotzdem ist es vorsichtig, die Fällung einige Stunden stehen zu lassen, damit die Ausscheidung vollkommen sei. Dann filtriert man ab und wäscht den Niederschlag mit 10proz. Salzwasser, dem man 1% Salzsäure zusetzt, gut aus. Zu lange soll man nicht waschen, da sonst H-Säure verloren geht. Zum Schlusse preßt man unter der Spindel-
presse kräftig ab und trocknet bei 100°.

Die Ausbeute beträgt an 100proz. H-Säure rund 100 g oder ca. 110 g H-Säure von 86% Reingehalt.

Analytische Bestimmung siehe im analytischen Teil.

Technische Bemerkungen. Die Sulfuration des Naphthalins zur Trisulfosäure nimmt man fast immer in dampfgeheizten Gußeisenkesseln vor. Da sich, wie bemerkt, die Masse stark erhitzt, wenn das Monohydrat und besonders das Oleum zur Reaktion gelangt, so braucht die Mischung der Substanzen im großen wesentlich längere Zeit als im Laboratorium.

¹⁾ Löslichkeit der H-Säure:

bei 18° in Wasser	0,93 %
bei 18° in 10proz. NaCl	0,053%
bei 18° in 10proz. NaCl + 0,8proz. HCl .	0,023%

Bei einem Ansatz von 260 kg Naphthalin erfordert die Darstellung der Monosulfosäure auch bei bester Kühlung immer noch $1\frac{1}{2}$ Stunden, das Mischen mit ca. 1000 kg Oleum über 3 Stunden, will man nicht riskieren, daß große Mengen von SO_2 abdestillieren und beträchtliche Mengen an Naphthalin vollkommen oxydiert werden.

Die Kessel mit Dampfmantel erlauben es, die Temperatur leicht zu regulieren, indem man in dem Hohlraum Wasser zirkulieren läßt.

Um Zeit zu sparen und damit die Gefäße immer möglichst gefüllt seien, wird die Nitrierung sozusagen ausschließlich in einem besonderen Gefäß vorgenommen.

Man drückt mit Preßluft von ca. 2 Atmosphären durch ein Steigrohr die fertig sulfurierte Masse in das Nitriergefäß, das z. B. die Form hat, wie sie auf Abb. 8 wiedergegeben ist. Man kühlt mit Wasser, besser mit Eis oder mit einer Kühlschlange, durch welche Salzsole von -15° zirkuliert. Das Gefäß steht in letzterem Falle in

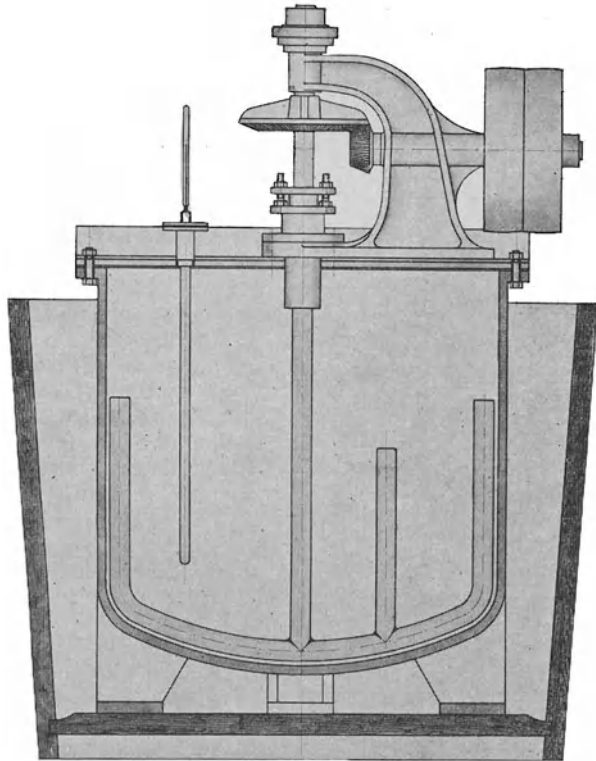


Abb. 8. Sulfurations- und Nitrierkessel in Kühl- und Heizkufe aus Holz.

konzentrierter Salzlösung. Arbeitet man mit Eis, so ist es sehr praktisch, etwas Salz zu der Kühl-

flüssigkeit zu geben und zudem das Kühlgemisch mittels eines Luftstromes, den man unter die Oberfläche einführt, gut durcheinander zu mischen. Die Abkühlung wird so beschleunigt. Die Nitrierung wird wegen der schwierigen Kühlung in der Technik selten unter 25° vorgenommen, auch dauert sie über 8 Stunden. Es ist zu beachten, daß das Thermometer wohl 25° anzeigen kann, daß aber an der Einlaufstelle der Salpetersäure eine wesentlich höhere Temperatur herrschen kann, die vom Thermometer nicht registriert wird.

In gut geleiteten Betrieben wird die beim Verdünnen entweichende salpetrige Säure in Wasser mit viel Luft größtenteils als Salpetersäure kondensiert. Es braucht dazu ziemliche Anlagen, bestehend aus Tontöpfen mit Guttmannschen Kugeln oder Raschigringen (s. d.).

Das Kalken nimmt man ausschließlich in Holzkufen vor, wie sie in der großen Tafel wiedergegeben sind. Der Gips wird genutscht, filtriert oder auch zentrifugiert.

Die Reduktion so großer Flüssigkeitsmengen bereitet auch große Schwierigkeiten. Die Reduktionsgefäße bestehen aus großen schmiedeeisernen Kesseln, wie ein solcher in Abbildung 9 wiedergegeben ist. Dagegen

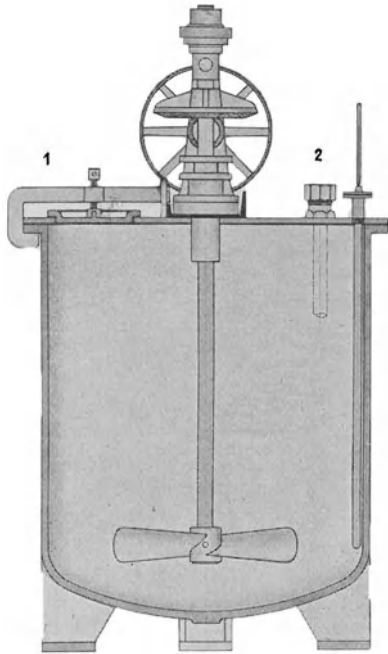


Abb. 9. Reduktionskessel mit Schraubenrührer (Maßstab 1:30).

- 1 Füllloch mit Bügelverschluss,
2 Abdrückstutzen für Abdrückrohr.

muß man wegen der scheuernden Wirkung des Eisens den Boden entweder leicht auswechselbar machen (Aufschrauben eines besonderen Bodestückes, das jeweils nach der Abnutzung leicht ersetzt werden kann) oder noch besser den Boden, evtl. den ganzen Kessel mit säurefesten Klinkern ausmauern. Nach vollendeter Reduktion wird ein Steigrohr eingesetzt und mit Luft in die Filterpresse gedrückt. Die Drehspäne zerkleinert man auf Kugelmühlen.

Das Eindampfen wird immer in Mehrfach-Verdampfern vorgenommen, und zwar in den großen deutschen Fabriken im Trippeleffekt-Verdampfer, der ganz jenen der Zuckerrübenindustrie nachgebildet ist. Die Kohlenersparnis gegenüber dem Verdampfen bei gewöhnlichem Drucke beträgt gegen 80%. Das Ausfällen und Isolieren der Naphthylamintrisulfosäure benötigt die genau gleichen Apparate, die ich bei der β -Naphthalin-monosulfosäure angegeben habe (s. Tafel und Abb. 5). Da die Preßkuchen, die bei 250 Atmosphären gepreßt werden, steinhart und sehr zähe sind, müssen sie vor dem Schmelzen in Brechern mit Stachelwalzen grob zerkleinert werden. Man bestimmt dann zugleich in einem aliquoten Teil die Ausbeute an titrierbarer Naphthylamintrisulfosäure. Das Schmelzen erfolgt in Autoklaven, die mit Mannlochdeckel, Thermometerrohr und zwei Manometern ausgestattet sind. Auch bringt man immer zwei Ablassventile an, damit beim Versagen des einen immer ein anderes funktioniere. Näheres siehe im allgemeinen Teile über Autoklaven.

Die sog. H-Säure ist, auch wenn sie hydraulisch gepreßt ist, noch stark wasserhaltig (ca. 40% H_2O). Sie kann in feuchtem Zustande nicht längere Zeit aufbewahrt werden, da sie sich rasch oxydiert. Daher wird sie entweder sofort gelöst, in Lösung analytisch bestimmt und dem Betriebe

zugeführt, oder meistens im Vakuum getrocknet und dann zu einem mäßig feinen Grieß gebrochen. Zu feine Mahlung ist unvorteilhaft, da diese die Oxydation beschleunigt, zudem löst sich die desintegrierte H-Säure schlecht. Es bilden sich an den Wandungen der Kufen schmierige Teige. Soviel mir bekannt ist, wird in fast allen Fabriken, schon der genauen Kalkulation wegen, die H-Säure, wie übrigens alle derartigen Produkte, getrocknet. Die Ausfällung dauert im großen merkwürdigerweise viel länger als im Laboratorium. Man muß daher die mineralsaure Schmelze mindestens 12 Stunden stehen lassen, weil man sonst beträchtliche Mengen an H-Säure verliert. Solche Fälle der langsameren Ausscheidung eines an sich schwerlöslichen Niederschlages sind sehr viele bekannt (z. B. Benzidindisulfosäure, Gallamid, Gallussäure usw.). Jedenfalls entstehen im großen viel weniger KrySTALLISATIONSZENTREN, so daß bei genau gleicher Temperatur die Ausscheidung bei großen Mengen wesentlich längere Zeit beansprucht.

Neben den beiden beschriebenen technischen Methoden zur Gewinnung der Naphthylamintrisulfosäure 1.3.6.8 resp. der H-Säure gibt es noch andere wissenschaftlich interessante Wege. Man kann z. B. die Nitronaphthalintrisulfosäure sehr leicht mit Natriumchlorid aussalzen und die gewonnene Säure neutral zur Kochschen Säure reduzieren. Dabei gewinnt man einen großen Teil der überschüssigen Schwefelsäure so rein zurück, daß man sie ohne weiteres zur Fällung der Alkalischemelze der H-Säure verwenden kann. So verlockend diese Perspektive ist, so scheitert dieses elegante Verfahren an der Unmöglichkeit, Preßtücher von genügender Widerstandsfähigkeit zu bekommen. Selbst die zähen, fettigen Chinesen-Haartücher gehen rasch zugrunde, und auch ist es schwer, gute Arbeiter zu finden, die sich dauernd dazu bereitfinden, mit so stark sauren Flüssigkeiten zu arbeiten, denn die erhaltene Salz-Schwefelsäuremischung ist gegen 24% stark, raucht und ruiniert Kleider und Apparate. Trotzdem wurde in Basel dieses Verfahren wegen Säuremangel während des Krieges lange ausgeübt.

Ferner ist auch das ursprüngliche Verfahren des DRP. Nr. 56 059 nicht praktisch, indem dort die gesamte Masse mit Eisen reduziert wird, genau wie bei der beschriebenen „sauren“ Methode, nur mit dem Unterschiede, daß dann die ganze eisenvitriolhaltige Lösung gekalkt und neutral reduziert wird. Die großen Mengen Gips, vermischt mit dem sehr voluminösen Eisenoxyd erfordern so starkes Auswaschen und geben so verdünnte Lösungen, daß das Verfahren aus rein technischen Gründen unrentabel ist. Man braucht viel zu große Gefäße und braucht viel zu viel Kohlen.

Ganz allgemein ist noch zu bemerken, daß die Schmelze aller Sulfosäuren nur dann gut gelingt, wenn der Salzgehalt des Ausgangsmaterials minimal ist. Salz ist geradezu Gift bei Alkalischemelzen und bewirkt durch seine Unlöslichkeit in Ätznatron Anbrennungen, ferner erniedrigt es die Löslichkeit des entstehenden Sulfites und der zu schmelzenden Sulfosäure. Es ist leicht möglich, bei Innehaltung aller wesentlichen Punkte die Ausbeute von Amidonaphtholsulfosäuren bis auf 90% zu steigern. Oft ist es nötig, statt des billigen Natrons Kaliumhydroxyd zu verwenden, manchmal muß man offen schmelzen, wie bei der Amidonaphtholsulfosäure 1.8.4. Immer müssen die günstigsten Bedingungen genau ermittelt werden.

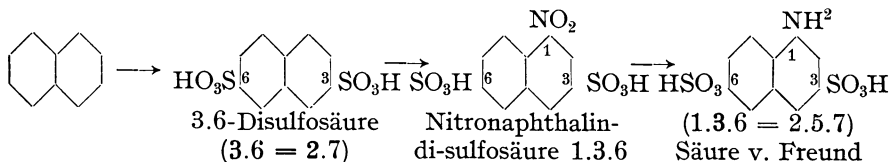
Das Ätznatron soll frei von Soda sein. Es wird in großen Posten gelöst und auf 50% gestellt. Zum Gebrauche wird es nicht gewogen, sondern gemessen, indem man mit einem geeichten Gefäße die nötige Menge an Hydroxyd in den Autoklaven einfüllt. Die Bewegung der Lauge erfolgt durch

Druckluft und die Gefäße müssen, wegen der Gefahr des Einfrierens der Vorratslösung, im Winter mit Dampf heizbar sein.

Das Glaubersalz, das bei der Fällung der H-Säure oder einer andern Sulfosäure entsteht, muß gewonnen werden, da es einen beträchtlichen Wert darstellt. Es wird durch Verdampfen der Mutterlauge und oft durch Kalzinierung ausgeschieden und dient direkt zur Verdünnung der Farbstoffe auf Handelsware.

Naphthylamin-di-sulfosäure 1.3.6 (Freundsche Säure).

Formeln:



In einem Becher aus Eisen oder Porzellan, wie bei der Naphthylamintrisulfosäure auf Seite 13 beschrieben, erhitzt man unter stetem Rühren 128 g reines Naphthalin auf 165° C. Dazu tropft man innert 15 Minuten 400 g Schwefelsäure von 100% (Monohydrat). Man erwärmt 1 Stunde auf 165°, wodurch die Disulfuration vollkommen wird¹⁾. Höher als 165° zu erhitzen, ist nicht ratsam, da sonst gegen 50% an 2.6-Disulfosäure entsteht, die jedoch ein ganz ähnliches Produkt wie das 2.7-Isomere gibt.

Nun kühlt man auf 15° und nitriert genau wie bei der Naphthalintrisulfosäure angegeben (S. 15) mit 103 g Salpetersäure von 60% (40° Bé) innert 1 Stunde, wobei die Temperatur nicht über 30° steigen soll, da sonst leicht Dinitrokörper entstehen kann. Die weitere Verarbeitung schließt sich enge an die „neutrale“ Methode der Gewinnung der Naphthylamintrisulfosäure 1.3.6.8 an. Wichtig ist die Tatsache, daß hier die neutrale Reduktion nicht gut mit Essigsäure ausgeführt werden kann, indem sich merkwürdigerweise in diesem Falle Salzsäure viel besser eignet. Man reduziert daher mit 200 g Eisenpulver (s. auch S. 17) und ätzt dieses mit 20 ccm konz. Salzsäure an. Die Lösung der Nitrosäure wird mit 10 ccm Salzsäure mineralsauer (kongo) gemacht.

¹⁾ Man kann sich verhältnismäßig sehr leicht davon überzeugen, wie weit eine Sulfuration fortgeschritten ist, indem man eine Sulfurationsmasse mit Bariumcarbonat neutralisiert, mit der nötigen Menge Soda die Natronsalze herstellt und aus dem Verbrauch der Soda die vorhandenen Sulfogruppen berechnet. 53 g $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 1 \text{SO}_3\text{H}$. Kreide kann man nicht brauchen, da Gips in Sulfosäuren der Naphthalinreihe löslich ist.

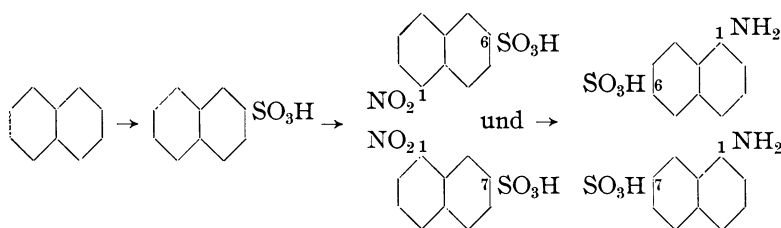
Es ist noch zu bemerken, daß die Nitronaphthalindisulfosäure 1.3.6 bedeutend schwerer löslich ist als die Trisulfosäure, so daß man zum Schlusse den Gips mit etwas warmem Wasser auswäscht.

Die Reduktionslösung wird nach dem Neutralisieren mit Soda $\text{ca. } 10 \text{ g Na}_2\text{CO}_3$ (Prüfung mit Ammoniumsulfid, ob alles Eisen ausgefällt ist!) und Filtrieren auf 800 ccm eingedampft und kochend mit 100 g Chlorkalium 100 g KCl versetzt. Wenn dieses gelöst ist, säuert man bei 100° mit 100 ccm Salzsäure von 30% an und läßt erkalten. Das saure Kaliumsalz scheidet sich innert 12 Stunden so massenhaft aus, daß der Gefäßinhalt erstarrt. Nun filtriert man den Brei auf einer großen Nutsche durch ein doppeltes Papierfilter und spült den Rest mit der Mutterlauge nach. Zum Schlusse deckt man den Niederschlag mit 200 ccm gesättigter Kochsalzlösung und preßt unter der Spindelpresse möglichst kräftig ab. Der feuchte Preßkuchen wiegt 300—320 g, trocken gegen 270 g, und entspricht rund 35 g Natriumnitrit¹⁾.

Die Mutterlauge ist, ganz besonders bei unrichtiger Reduktion, dunkel und verbraucht gegen 22 g Natriumnitrit. Sie enthält Hydroxylaminverbindungen, die bei der Diazotierung eine violette Lösung geben. Man kann statt des Kaliumsalzes auch das Natriumsalz herstellen, indem man statt der 100 g KCl 100 g NaCl zur Fällung verwendet. Der Niederschlag filtriert aber viel schlechter und das Endprodukt ist daher nicht ganz so rein wie bei Verwendung des Kalisalzes. Durch Lösen des Preßkuchens im vierfachen Gewichte an Wasser bei 100° und Auskrystallisieren erhält man die Freundschsche Säure sehr rein, wodurch sie sich besonders zur Herstellung von komplizierten Polyazofarbstoffen eignet.

Naphthylaminsulfosäuren 1.6 u. 1.7 (Clevesche Säuren).

Formel:



¹⁾ Man drückt sich in der Technik in folgender Weise aus. Da ein Gramm-Molekül irgendeines Amines immer bei der Diazotierung 69 g NaNO_2 (= 1 Mol. salpetrige Säure) verbraucht, so sagt man allgemein, daß die Ausbeute einer Nitritmenge von X% oder X g entspreche. Verbraucht also eine gegebene Menge Naphthylaminsulfosäure 17 g NaNO_2 , so sagt man: es liegen 17 g-Nitrit Naphthylaminsulfosäure vor. Auch heißt es in technischen Rezepten: „Man nehme 7 Nitrit Anilin“, d. h. also, man nehme eine

Die Naphthylaminsulfosäuren 1.6 und 1.7 sind seit längerer Zeit in der Technik von großer Wichtigkeit. Sie dienen zur Fabrikation von bedeutenden schwarzen Baumwollfarbstoffen vom Typus des Columbia-schwarz FF und ebenfalls zur Darstellung einer ganzen Reihe von Produkten vom Typus der Entwicklerfarben. Ich nenne nur das wichtige Naphthogenblau, ferner das Sambesischwarz V, sowie analoge Produkte. Dann wird diese Art von Sulfosäuren häufig für die Farben vom Typus des Benzolichtblau von Bayer gebraucht (s. d.).

Die Sulfuration wird im vorliegenden Falle am besten nach den Angaben von O. N. Witt ausgeführt, wobei ich aber bemerken muß, daß man in der Technik schon lange in dieser Weise gearbeitet hat. Man verwendet im Gegensatze zu der Sulfuration für β -Naphthol einen Überschuß von Schwefelsäure, was hier keinen kommerziellen Schaden bedeutet, da man nachher, wie wir sofort sehen werden, doch noch mehr Schwefelsäure zugeben muß. Man läßt, genau wie auf Seite 4 beschrieben ist, 206 g Schwefelsäure von 92% = 66° Bé des Handels in 128 g Naphthalin von bester Qualität bei 165° einlaufen. Die Mischungszeit soll mindestens $\frac{1}{2}$ Stunde betragen, da sonst zu viel α -Säure entsteht, die für den Prozeß verloren geht. Darauf erhitzt man noch $\frac{1}{2}$ Stunde auf 165°, damit möglichst alle α -Säure in die Disulfosäure verwandelt und damit am Schlusse eine Mischung von 1.6- und 1.7-Säure erhalten wird, die praktisch frei von isomeren α -Säuren ist. Darauf kühlt man auf 60° ab und verdünnt die Masse mit 150 g Schwefelsäure von 85%. (In der Technik drückt man in diesem Stadium die Monosulfosäure mittelst eines Steigrohres und Druckluft in das Nitriergefäß. In dieses legt man die Schwefelsäure, die zur Verdünnung dient, vor. Es ist vorsichtig, nicht zu stark abzukühlen, da sonst die β -Sulfosäure unter Umständen in den Leitungen erstarren und unangenehme Verstopfungen verursachen kann.) Bei ungefähr 55° wird die Masse so dick, daß es fast unmöglich wird, sie zu rühren. Jetzt beginnt man mit dem Zutropfen von 103 g Salpetersäure 60proz. (= 1 Mol. = 40° Bé). Durch diesen Zusatz wird die Masse sehr rasch dünnflüssig, denn jeder Tropfen wirkt sozusagen als Schmiermittel. Schon nach Zusatz von wenigen Gramm ist ein Dickwerden der Masse nicht mehr zu befürchten, man kann daher gut die Temperatur auf 25°, später sogar auf 10—15° erniedrigen (55° ist viel zu hoch!).

Anilinemenge, die 7 Nitrit verbraucht, oder ein Zehntelgramm-Molekül. Mit andern Worten, die technischen Angaben schreiben fast immer vor, daß man ein Gramm-Molekül oder ein Kilogramm-Molekül irgendeines Amines nehme, da dann immer die gleiche Nitrit-, Säure- und Alkalimenge zur Darstellung irgend eines Azofarbstoffes zu nehmen ist.

Der Techniker weiß auch sofort, daß der Ausdruck: „Die Ausbeute entspricht 35 g Nitrit“ heißt, daß die wirkliche Ausbeute 50% beträgt.

206 g H_2SO_4
66° Bé
128 g Naphthalin

103 g HNO_3
60proz. = 40° Bé
= 1 Mol.

Immer scheidet sich nun im Laboratorium ein Teil der Sulfosäure des Naphtalins an den Wänden und an dem Rührer ab. Deshalb ist es unumgänglich notwendig, daß man während der Operation einmal, sobald es die Beschaffenheit der Masse erlaubt, den Rührer und das Gefäß mit einem scharfen Eisenspatel von allen Krusten reinigt. Sollte man diese Vorsichtsmaßregel außer acht lassen, so kann es geschehen, daß andern Tages große Klumpen von unveränderter β -Naphthalinsulfosäure in der Flüssigkeit herumschwimmen. Auch im großen ist auf diesen Punkt das Augenmerk zu richten und, wenn nötig, durch Losbrechen der festen Teile der Fehler zu beheben. Da sich die Masse, wie wir gesehen haben, anders verhält als die dünnflüssige Sulfurationsmischung der 1.3.6-Naphthalinsulfosäure, so ist es geraten, keinen Glasrührer, sondern einen aus Gußeisen oder auch aus Eisendraht von ca. 10 mm Dicke zu verwenden. Die Säure greift natürlich in derartigen Konzentrationen das Eisen sozusagen gar nicht an. Wenn alle Salpetersäure in ca. $2\frac{1}{2}$ Stunden zugetropft ist, läßt man noch mindestens 12 Stunden stehen und gießt dann in 2 l Wasser. Es entweicht hier fast gar keine salpetrige Säure.

Man kann nun genau gleich verfahren, wie bei der Reduktion der Nitronaphthalintrisulfosäure angegeben ist, also kalken, mit Glaubersalz in das Natronsalz umwandeln, reduzieren und eindampfen. Dieses Verfahren ist jedoch hier nicht so günstig, da das Natronsalz der Cleve-säure 1.7 sehr schwer löslich ist und sich daher oft schon in der verdünnten Reduktionsbrühe ausscheidet. Daher ist es besser, in diesem Falle die unveränderten Kalksalze zu reduzieren und dann nach der Konzentration die Amidosäuren mit Salzsäure zu fällen.

Noch eleganter ist aber ein Verfahren, das bei Bayer schon lange ausgeführt wurde. Statt die Kalksalze oder die Natronsalze zu reduzieren, kann man die Magnesiumsalze zur Operation verwenden. Zu diesem Ende versetzt man vor dem Zusatze des Kalkes oder der Kreide mit so viel Magnesit, daß alle vorhandene Sulfosäure gebunden wird. Im vorliegenden Falle genügen 45 g $MgCO_3$. Dann kalkt man unter den genau gleichen Bedingungen, wie auf Seite 16 angegeben. Die Reduktion bietet weiter keine Schwierigkeiten, nur muß man außerordentlich aufpassen, daß bestes Eisen verwendet werde, da die Cleve-säure leicht nur bis zur Hydroxylaminstufe reduziert wird. Die zur Reduktion verwendete Säure kann Schwefelsäure oder besser Essigsäure sein. Die Reduktion wird, wie auf Seite 17 angegeben, ausgeführt. Sowie die Reduktionsflüssigkeit völlig farblos geworden ist, gibt man so viel Magnesit oder gebrannte Magnesia zu, daß eine deutliche, wenn auch schwache alkalische Reaktion auf Lackmus entsteht. Die Magnesia und noch mehr der Magnesit sind schwer löslich, eine starke

45 g $MgCO_3$,

circa
320 g $CaCO_3$,

320 g Fe
20 ccm Essig-
säure 40 Proz.

Bläuung des Reagenspapierses kann daher nicht eintreten. Dann wird filtriert, das Eisenoxyd ausgewaschen und die Flüssigkeit in einer Schale auf einen Liter eingedampft. Das Natronsalz der 1.7-Naphthylaminsulfosäure ist schwer löslich, dasjenige der 1.6-Säure dagegen recht leicht.

300 ccm Kochsalzlösung

Man versetzt nun mit einer konzentrierten Salzlösung, bis die Gesamtkonzentration der Flüssigkeit an Kochsalz 6proz. beträgt. Man braucht dazu rund 300 ccm. Das Natronsalz der 1.7-Säure fällt innert eines Tages vollständig aus. Die Mutterlauge des filtrierten Niederschlages ergibt beim Ansäuern mit konzentrierter Schwefel- oder Salzsäure nach längerem Stehen (mehrere Tage) die freie 1.6-Naphthylaminsulfosäure. Beide Säuren, sowohl die 1.7 als auch die 1.6-Säure, sind nicht sehr rein und zwar deshalb, weil neben den gewünschten Säuren immer isomere Produkte entstehen.

ca. 50 g H_2SO_4
66° B ϵ

Variante: Wenn es darauf ankommt, ganz reine Clevesäuren zu erhalten, und das dürfte fast immer der Fall sein, so wird etwas anders verfahren. Statt die Reduktionsbrühe nach dem Eindampfen für die Ausscheidung der 1.7-Säure sofort mit Kochsalz auszusalzen, kann man die gesamte Masse mit Schwefel- oder Salzsäure deutlich mineralsauer machen. Im Verlaufe von 2—3 Tagen entsteht ein dicker Niederschlag des Gemisches der 1.6- und 1.7-Naphthylaminsulfosäure. Dieser wird mit kaltem Wasser auf der Nutsche gründlich gewaschen. Die Mutterlauge ist violett gefärbt und enthält immer Hydroxylaminverbindungen. Sie verbraucht beim Diazotieren bis 20 g Natriumnitrit, welche ca. 28% der Theorie an Sulfosäuren entsprechen. Bei gutem Arbeiten und ganz besonders bei richtiger Reduktion gelingt es aber, den Verlust auf weniger als 20% zu verringern. Die Säuren werden nach längerem Waschen auf dem Filter recht hell. Auf diese Weise verliert man allerdings einen kleinen Teil der Sulfosäuren, erhält dafür aber eine besonders reine Substanz.

1 l Wasser
ca. 35 Na_2CO_3

50 g NaCl

Die gewaschenen, von Unreinigkeiten, Isomeren und Disulfosäuren befreiten Clevesäuren werden nun in 1 l Wasser und ca. 35 g Soda kochend gelöst. Zu der heißen Sodalösung des Gemisches gibt man rasch 50 g fein pulverisiertes Kochsalz und läßt unter stetem Rühren am Rührwerk einen Tag stehen. Die Clevesäure 1.7 scheidet sich als Natronsalz außerordentlich rein ab, sie wird abfiltriert und mit ganz wenig Wasser eiskalt gewaschen. Darauf wird sie noch gepreßt.

Die Mutterlauge der 1.7-Säure wird, wie oben angegeben, angesäuert und gibt eine gute 1.6-Säure. Für komplizierte Azofarben, wie Columbiaschwarz FF, Sambesischwarz V u. a. m., ist es aber dennoch empfehlenswert, auch dieses Produkt noch einmal zu reinigen

(Lösen und Umfällen). Je reiner die Ausgangsmaterialien, desto größer die Ausbeute an Farbstoffen.

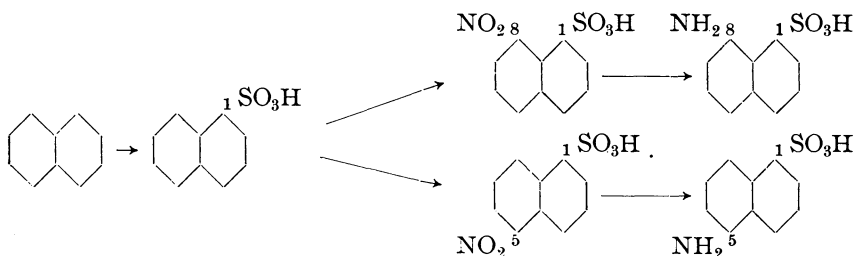
Ausbeute: Clevesäure 1.7 70 g Mol. 223
 „ 1.6 80 g „ 223

Technische Bemerkungen. Für die Sulfuration des Naphthalins in Mengen von 200—300 kg und darüber gilt das gleiche, was ich bei Anlaß der Besprechung der H-Säure gesagt habe. Auch hier dauert die Sulfuration, den großen Mengen entsprechend, viel länger als im Laboratorium. Ferner muß man die Reduktion sehr sorgfältig verfolgen, da sich, wie schon bemerkt, die Nitrosulfosäuren von Cleve viel schwerer reduzieren als die Nitropoly-sulfosäuren des Naphthalins. Die unvollkommen reduzierten Säuren sind Hydroxylaminsulfosäuren, die zum Schlusse in den Mutterlaugen erscheinen und besonders die 1.6-Säure von Cleve stark verunreinigen. Wenn dagegen die Reduktion sehr exakt ausgeführt wird, so ist schon die rohe 1.6-Säure ziemlich rein. Die Mutterlaugen werden im großen immer besonders verdampft und daraus eine zweite Krystallisation gewonnen, die auf 1 Mol. noch ca. 10 Nitrit oder ungefähr 30 kg unreine Sulfosäure ergibt.

Die rote Färbung, die fast immer eintritt, wenn unreine Clevesäuren an der Luft in Gegenwart von Wasser längere Zeit belassen werden, stammt ausschließlich von den sich oxydierenden Hydroxylaminsäuren. Reine Clevesäuren sind luftbeständig und geben auch die gleichen Azofarbstoffe. Es wird oft die Beobachtung gemacht, daß die 1.7-Säure bessere Ausbeuten an Farbstoff ergibt. Das ist ganz richtig, liegt aber nicht an der 1.7-Säure als solcher, sondern daran, daß diese Säure als Natronsalz ausgeschieden wird und daher viel reiner ist, als die als freie Säure erhaltene 1.6-Säure. Nach meinen Erfahrungen gibt eine reine 1.6-Säure in Stärke und Nuance identische Farbstoffe mit jenen der 1.7-Säure. Manchmal beobachtete Farbenunterschiede sind so unbedeutend, daß sie innerhalb der technischen Fehlergrenzen fallen.

Naphthylaminsulfosäuren 1.5 und 1.8.

Formel:



Die Herstellung der Naphthylaminsulfosäuren 1.5 und 1.8 schließt sich eng an jene der Clevesäuren an. Sie gehören zu den am meisten gebrauchten Zwischenprodukten.

Um zur α -Sulfosäure zu gelangen, ist es am günstigsten, die Sulfuration bei einer Temperatur vorzunehmen, die unter dem Schmelz-

128 g Naphthalin
260 g H_2SO_4
100 proz.

punkte des Naphthalins liegt (unter 80°). 128 g feinst gemahlenes Naphthalin¹⁾ werden bei 0° in 260 g Schwefelsäure Monohydrat rasch eingetragen. Die Sulfuration beginnt momentan, und wenn man die Masse nach dem Eintragen sich selbst überläßt, erstarrt sie plötzlich nach der Ausscheidung der ersten Naphthalinsulfosäurekristalle zementartig. Der Rührer des Laboratoriums ist nicht mehr imstande, das harte Gemisch weiter zu bearbeiten, das Rührwerk steht still. Daher ist es ein guter Trick, die Masse, sowie man das Naphthalin eingetragen hat, mit einer kleinen Menge von fester α -Säure zu impfen. Man stellt diesen Impfstoff dar, indem man eine Probe von Naphthalin mit Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt und die Mischung nachher abkühlt. Dieses Impfen veranlaßt, daß sich die schon gebildete Sulfosäure sofort ausscheidet und nicht erst aus einer übersättigten Lösung auskristallisiert. Die Sulfurationsmischung wird also langsam dicker, und ein plötzliches Festwerden ist nicht mehr zu befürchten.

Die Temperatur steigt selten über 35° , daher ist es nötig, reines Monohydrat zu verwenden, weil sonst ein Teil des Naphthalins nicht angegriffen wird. Trotzdem kommt es vor, daß ein kleiner Teil der Sulfuration entgeht. Man heizt in diesem Falle im Wasserbad auf 60° und rührt so lange, bis das Naphthalin verschwunden ist. Es ist aber nicht leicht, die Sulfuration im kleinen glatt durchzuführen, und es braucht ziemliche Übung für derartige Operationen. Wenn man prüfen will, wieviel Naphthalin sich im Sulfurationsgemisch befindet, löst man eine kleine Probe davon im Wasser auf. Das unangegriffene Naphthalin scheidet sich sofort auf dem Boden des Reagensglases aus. Im Großen verursacht diese Sulfurierung keinerlei Schwierigkeiten.

103 g HNO_3
60 % = 40° Bé
45 g $MgCO_3$

ca. 320 g $CaCO_3$
300 g Fe
20 ccm Essigsäure 40proz.
 $\frac{1}{2}$ l Wasser

Für die Nitrierung gilt genau das gleiche wie für die Darstellung der Clevesäuren. Dagegen ist es unnötig, hier noch einmal Schwefelsäure zuzusetzen, da die ganze Menge schon anfangs eingefüllt wurde. Auch die Reduktion und die Trennung der beiden isomeren Naphthylaminsulfosäuren erfolgt genau wie dort beschrieben. Das Natronsalz der 1.8-Säure ist aber noch schwerer löslich als jenes der 1.7-Säure, so daß die Trennung noch leichter erfolgt. Man erhält auf diese Weise eine 1.8-Säure, die praktisch frei ist von Clevesäuren, abgesehen von kleinen Mengen, welche sich trotz der niedrigen Sulfurierungstemperatur immer bilden.

Die Ausbeute an 1.8-Säure beträgt 100 g 100proz., Mol. 223; jene an 1.5-Säure, welche man auch durch Fällen mit Schwefelsäure erhält, 40 g 100proz., Mol. 223.

¹⁾ 96% der gemahlene Substanz sollen durch ein Sieb von 400 Maschen pro Quadratcentimeter hindurchgehen.

Variante: Die Naphthylaminsulfosäuren 1.5 und 1.8 zeichnen sich vor andern Säuren dadurch aus, daß man sie auch in Gegenwart von viel Eisensalzen isolieren kann. Statt zu kalken und die Magnesiumsalze zu reduzieren, kann man auch die mit Wasser verdünnten Nitrosäuren unter gutem Rühren auf Eisenspäne laufen lassen. Bedingung ist nur, daß die Lösung immer kongoneutral bleibe. Sie erhitzt sich dabei auf ca. 80°, es scheidet sich aber keine Sulfosäure aus. Erst wenn man die fertig gemischte Reduktionsmasse längere Zeit zum Kochen erwärmt, beobachtet man, daß die violette Färbung allmählich einer grünlichen Platz macht. Unter vorsichtigem Einstreuen von 40 g Eisenpulver erhitzt man so lange zum Kochen, daß sich die Ferrosalze der 1.5- und 1.8-Säuren als weißgraue Krystalle ausscheiden. Diese zersetzt man nach dem Erkalten mit Schwefelsäure so, daß die Reaktion deutlich mineralsauer wird. Man filtriert die freien Sulfosäuren, wäscht das Eisenvitriol gründlich aus und löst den Rückstand in 40 g Magnesit. Die filtrierten Magnesiumsalze geben beim Auswaschen mit 10proz. Kochsalz (auf die Flüssigkeitsmenge berechnet) eine außerordentlich reine 1.8-Säure, die vollkommen frei ist von Clevesäure. Das Filtrat des Natronsalzes der 1.8-Säure ergibt beim Ansäuern ebenfalls eine sehr reine 1.5-Säure, da die Clevesäuren hier nur bis zur Hydroxylaminstufe reduziert und mit dem Eisenvitriol weggewaschen werden.

1260 g Fe

40 g Fe

ca. 60 g H₂SO₄
konz.

40 g Magnesit

Technische Bemerkungen. Die Sulfuration des fein gemahlene Naphthalins muß im großen etwas anderes ausgeführt werden, als im Laboratorium. Erstens ist es nötig, frisch geschleudertes Naphthalin zu verwenden, da die Masse rasch zusammenbackt. Am besten ist es, das Naphthalin am Vorabend einmal durch den Desintegrator zu lassen und dann unmittelbar vor der Sulfuration ein zweites, wenn nötig, ein drittes Mal. Das Eintragen in die Schwefelsäure muß möglichst rasch erfolgen. Praktisch ist es, zu diesem Zwecke alles Naphthalin auf einen offenen Kasten aufzuhäufen und dann von diesem aus mit Holzkrücken den Kohlenwasserstoff in das Füllloch einzutragen. Damit keine Klumpen der schneeigen Masse in den Kessel gelangen, legt man ein grobmaschiges Sieb mit Trichteraufsatz auf die Öffnung. Sowie alles Naphthalin eingefüllt ist, wird geimpft und mittelst eines Eisenspatels Naphthalin und Schwefelsäure sofort gemischt. Das Rührwerk ist ein Ankerrührer, wie er in Abb. 8 abgebildet ist. Trotz der besten Kühlung steigt die Temperatur der breiigen Masse langsam auf 18°, um dann plötzlich, infolge der Krystallisationswärme, auf ca. 58° zu steigen. Daher wirkt im großen die Schwefelsäure viel energischer als im Laboratorium, und es ist nötig, das Monohydrat mit 3 kg Eis auf ca. 98% H₂SO₄ zu verdünnen. Das Naphthalin verschwindet in 1½ Stunden vollständig, wenn es fein genug gemahlen war. Die Reduktion erfolgt genau wie bei der H-Säure angegeben, ebenso die Verdampfung der Reduktionsflüssigkeit.

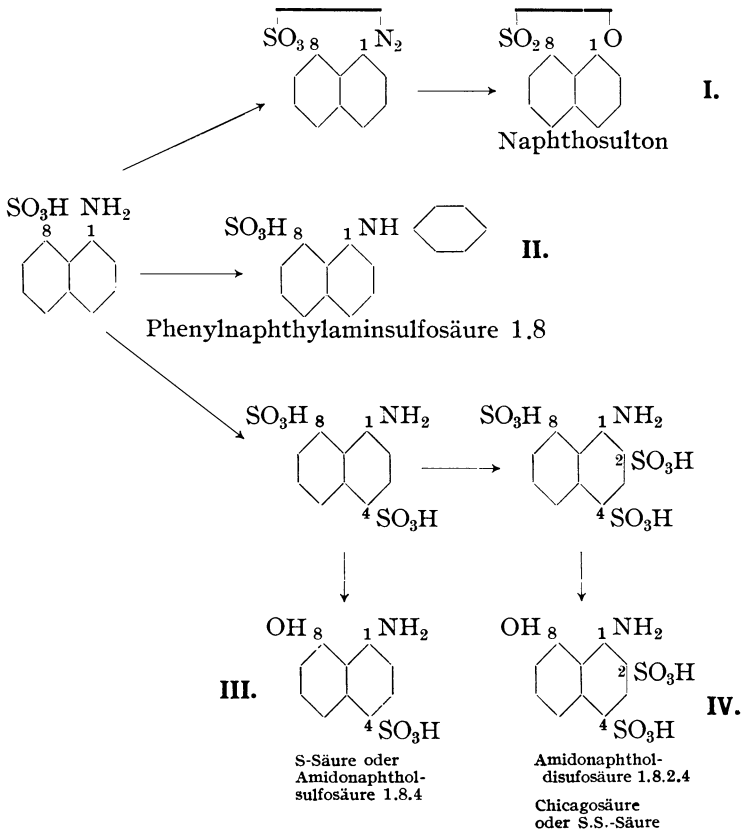
Wenn man nach der Variante arbeitet, so kann man keine eisernen Reduktionsgefäße verwenden, sondern es ist am einfachsten, Holzkufen zu benützen, die sehr lange halten.

Die Filtration der freien, mit Schwefelsäure gefällten Sulfosäuren wird in der Filterpresse mit Filzfiltern vorgenommen. Je besser man auswäscht, desto leichter erfolgt die Extraktion mittelst Magnesia. Gut ist es aber, den Rückstand mit kochendem Wasser noch zweimal auszukochen, da sonst in dem Magnesia-Eisenschlamm beträchtliche Mengen an Säuren verloren gehen.

Beim Ausfällen der 1.8-Säure als Natronsalz darf man im großen nicht einfach Kochsalz einstreuen, sondern man läßt eine Kochsalzlösung innerhalb einer Stunde zufließen, da sonst 1.5-Säure niedergerissen wird. Ich halte beide Verfahren für gleichwertig.

Die Naphthylaminsulfosäure 1.8 wird nicht direkt als solche auf Farbstoffe verarbeitet, sondern zuerst noch in andere Verbindungen übergeführt. Die wichtigsten davon sind das Naphthosulton, die Phenyl-naphthylaminsulfosäure 1.8 und die Amidonaphtholsulfosäuren 1.8.4 und 1.8.2.4.

Die Bildungsweise wird durch folgendes Schema erläutert:



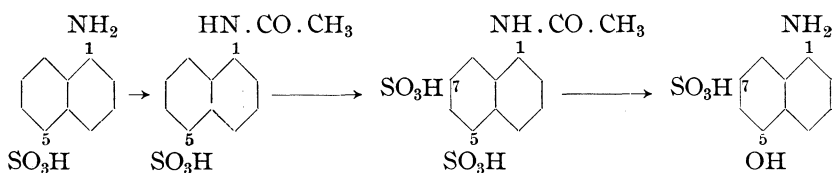
Die Naphthylaminsulfosäure 1, 8 kann in mineral-saurer Lösung mittelst salpetriger Säure (Natriumnitrit) bei 25° in die Diazoverbindung übergeführt werden. Diese gibt in wässriger Lösung beim Erhitzen auf 55° in quantitativer Ausbeute das Naphthosulton (I). Die erhaltene Menge an Sulton ist ein direkter Gradmesser für die Reinheit der Ausgangssäure. Das Naphthosulton seinerseits wird fast immer in die Naphthosultonsulfosäure verwandelt, die mit Azokomponenten sehr reine und lichtechte Farbstoffe gibt. In den letzten Jahren ist die Bedeutung dieser Farbstoffe stark zurückgegangen.

Ferner kann die Naphthylaminsulfosäure 1,8 in die arylierten Produkte verwandelt werden. Man erhält durch Erhitzen der freien Naphthylaminsulfosäure 1,8 mit Anilin die technisch wichtige Phenyl-Naphthylaminsulfosäure 1,8 (II).

Man erhitzt einen Teil reine freie Sulfosäure mit der dreifachen Menge Anilin (p-Toluidin) auf 160° im Emaille-kessel im Öl-bade. Das Wasser, das in der Substanz immer vorhanden ist, wird im Vakuum abdestilliert und nachher unter stetem Rühren 24 Stunden erwärmt. Darauf destilliert man das überschüssige Anilin im Vakuum vorsichtig ab, zersetzt das Anilinsalz der entstandenen phenylierten Säure mittelst der genau berechneten Menge an Natronlauge, destilliert dann das verbleibende Anilin mit Wasserdampf ab und erhält so eine Lösung der gewünschten Phenyl-Naphthylaminsulfosäure, die direkt mit diazotierter H-Säure essigsauer gekuppelt wird. Eine Isolierung ist bei richtiger Arbeit gar nicht nötig. Man erhält das lichtechte Sulfonsäureblau R von Bayer.

Wenn man aber die Naphthylaminsulfosäure mit Oleum sulfuriert, entsteht je nach der Stärke der Einwirkung die Di- bzw. die Trisulfosäure des Naphthylamins (bzw. deren Anhydrid, das Naphthosultam). Diese beiden Produkte werden mit Kaliumhydroxyd offen bei 200—210° verschmolzen und geben die entsprechenden Amidonaphtholsulfosäuren (III und IV). Beide sind Ausgangsmaterialien für Woll- und Baumwollfarben.

Die Naphthylaminsulfosäure 1,5 ist weniger wichtig, so daß ich nur kurz folgendes erwähnen kann. Sie wird entweder diazotiert und mit Aminen und Naphtholen kombiniert oder auf die Amidonaphtholsulfosäure 1,5,7 verarbeitet.



Wie aus dem Formel-bilde hervorgeht, ist es nötig, die Naphthylaminsulfosäure 1,5, im Gegensatz zu der 1,8-Säure, vorerst zu azetylieren, da sie sonst von dem Schwefelsäureanhydrid zerstört wird. Derartige Azetylierungen spielen in der Farbentechnik eine ziemliche Rolle (s. Amidonaphtholrot G).

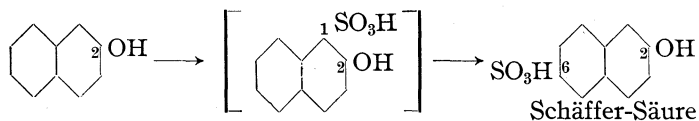
Sulfurierung von β -Naphthol.

Die Sulfurierung von β -Naphthol führt je nach der Konzentration und der Temperatur der verwendeten Schwefelsäure zu den verschie-

densten Mono- und Polysulfosäuren. Ich will davon nur wenige typische Fälle erörtern, damit sich der Anfänger ein Bild von diesem Zweige der Zwischenproduktfabrikation machen kann.

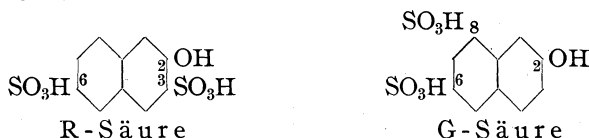
β -Naphthol sulfuriert sich, wie allgemein bekannt ist, bei niedriger Temperatur mit Schwefelsäure von 66° Bé (93 proz.) hauptsächlich in der 6-Stellung. Das heißt, es entsteht zuerst Naphtholsulfosäure 2.1, die sich rasch in die 2.6-Säure (Schäffersäure) umlagert.

Formeln:



Daneben entsteht, wenn ein Überschuß von Säure angewendet wird, immer etwas 2.6.8-Säure und 2.3.6-Säure, die wegen ihrer Eigenschaft, mit Diazoniumsalzen rot- bzw. gelbstichige Farbstoffe zu liefern, meistens mit den Gebrauchsnamen R-Säure und G-Säure benannt werden.

Formeln:



Je nachdem man wärmer oder kälter sulfuriert, entsteht mehr R- oder G-Säure. Alle drei der genannten Säuren sind wichtige Ausgangsmaterialien der Azofarbenindustrie. Es ist nun ganz unmöglich, die drei Isomeren einzeln zu erhalten, und man ist daher immer genötigt, sie aus ihrem Gemisch auf das sorgfältigste abzuscheiden.

Immer, und das ist zu betonen, muß man das zur Verwendung kommende β -Naphthol pulverisieren. Unterläßt man diese elementare Vorsichtsmaßregel, so sulfuriert sich der Teil des Naphtholes, der zuerst in Reaktion tritt, auf Kosten der groben Klumpen, die in der Reaktionsmasse herumschwimmen, und man erhält keine nur einigermaßen gleichmäßigen Resultate. Das gleiche ist der Fall, wenn man das Reaktionsgemisch einfach stehen läßt und nicht fortwährend rührt. Die Apparatur ist diejenige der β -Naphthalinsulfosäure.

Naphtholsulfosäure 2.6 und Disulfosäure 2.3.6 (Schäffersäure und R-Säure).

250 g H_2SO_4 Man trägt in 250 g Schwefelsäure von 100% unter Rühren
 100 proz. 144 g (1 Mol.) fein pulverisiertes reines β -Naphthol ein. Die Temperatur
 144 g β -Naphthol

steigt rasch auf ungefähr 80° , und man beläßt ca. eine Viertelstunde dabei, damit ein homogenes Gemisch entstehen kann. Darauf erhöht man die Temperatur auf $100\text{--}110^{\circ}$ und rührt fortwährend, bis eine in Wasser gegossene Probe kein β -Naphthol mehr ausscheidet. Dies ist in ca. 3 Stunden der Fall. Dann gießt man das Gemisch in einen Liter Wasser und neutralisiert mit ca. 200 g Calciumcarbonat. Nun wird dem Gipsbrei eine warme Lösung von Glaubersalz zugesetzt. Eine abfiltrierte klare Probe darf sich auf Zusatz von weiterem Glaubersalz nicht mehr trüben. Dann erst soll man abfiltrieren und den Gips gut auswaschen. (Die Fabriken verwenden hier Abfallglaubersalz von H-Säure oder einer andern Natronschmelze, das sie mit weniger als 1 Fr. pro 100 kg einsetzen können.) Die Natronsalze dampft man über freier Flamme in einer Porzellanschale auf $\frac{1}{2}$ l ein (Vacuum im Betriebe), und salzt das verhältnismäßig schwerlösliche 2.6-sulfosaure Natron mit so viel Kochsalz aus, daß die Lösung 18proz. Kochsalz enthält (in unserm Falle 90 g). Das Schöffersalz scheidet sich im Laufe eines Tages bei gutem Rühren völlig aus. Es wird abfiltriert und mit ganz wenig konzentrierter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Lösung des so gereinigten Schöffersalzes darf nur ganz schwach fluorescieren. Der Filterkuchen wird unter der Spindelpresse scharf abgepreßt und stellt ein sehr reines Schöffersalz dar, das nur wenig R-Salz enthält. Die Mutterlauge wird mit konzentrierter Schwefelsäure angesäuert und längere Zeit stehen gelassen. Im Laboratorium genügen 10—12 Stunden, im Großen bedarf es einiger Tage, dann erst scheidet sich das saure Natronsalz der R-Säure völlig aus. Es ist außerordentlich leicht löslich, so daß man unter Umständen schon die Mutterlauge direkt mit einer Azokomponente zu einem Farbstoff der Ponceau-Reihe kuppeln kann (mit meta-Xylidin z. B. zu Ponceau R.).

200 g CaCO_3

90 g Kochsalz

Wenn man mehr R-Säure als Schöffersäure erhalten will, so erhöht man die Menge der Schwefelsäure. Es gelingt dadurch, zuletzt fast ausschließlich 2.3.6-Naphtholsulfosäure zu erhalten.

Ausbeute: ca. 160 g Schöffersalz 100proz.

ca. 80 g R-Salz 100proz.

Die Bestimmung von R-Salz neben Schöffersalz ist im analytischen Teile genau beschrieben.

2.3.6 und 2.6.8-Naphtholdisulfosäure (R-Salz und G-Salz).

Das G-Salz ist seit langer Zeit das viel wichtigere Produkt geworden als das R-Salz. Dies kommt daher, daß diese Säure das Ausgangsmaterial zu der Amidonaphtholsulfosäure 2.8.6 (Gamma Säure) ist, die in steigendem Maße zu der Darstellung einer sehr großen Anzahl von Woll- und Baumwollfarbstoffen dient. Die Herstellung dieses Produktes ist nicht ganz einfach,

daher haben sich die verschiedenen deutschen Fabriken, welche γ -Säure fabrizieren, zu einer Konvention zusammengetan, welche sich verpflichtete, an Outsiders die γ -Säure nicht unter einem gewissen Preise abzugeben. Dieser war vor dem Kriege rund 4 Fr.

Man kann die Naphtholsulfosäure 2.6.8 leicht in die entsprechende Amidonaphthalinsulfosäure verwandeln und so die Amido-G-Säure erhalten. Diese gibt mit Natronlauge verschmolzen in guter Ausbeute die γ -Säure. Statt von der Naphtholdisulfosäure kann man aber ebensogut von der Naphthylaminsulfosäure ausgehen, die man durch direkte Sulfurierung des β -Naphthylamins erhält. Ein kurzes Schema auf Seite 39 erläutert diese verschiedenen Reaktionen besser als alle Worte. Dort ist auch die Darstellung der isomeren β -Naphthylaminsulfosäuren und deren Alkalischnmelze eingehend beschrieben.

Da man bei niedriger Temperatur mehr G-Säure als R-Säure erhält, darf man bei der Sulfuration auf Naphtholdisulfosäure G nicht über 30—35° gehen und muß deshalb einen etwas größeren Überschuß an Schwefelsäure verwenden. Wieder ist es nötig, das Naphthol fein zu pulverisieren. Man trägt es langsam in die 3fache Menge Schwefelsäure Monohydrat ein. Durch sorgfältiges Kühlen hält man die Temperatur möglichst tief. Es ist nicht zu übersehen, daß man an dem Thermometer sehr wohl zum Beispiel 20° ablesen kann, daß aber an der Stelle, wo das β -Naphthol in die Säure fällt, Überhitzungen dennoch eintreten können. (Ganz besonders ist das im großen der Fall, wo man beispielsweise zum Eintragen von 288 kg Naphthol mindestens 5 Stunden rechnen muß. Kühlung durch zirkulierende Sole ist weitaus am besten.)

Die Sulfuration dauert im Gegensatz zu derjenigen auf R-Säure nicht nur einige Stunden, sondern oft 2—4 Tage. Man muß so lange rühren, bis eine Probe, die mit ganz wenig Wasser verdünnt wird, gar keine Fällung mehr ergibt. Ist das innert 2 Tagen nicht der Fall, so gibt man am besten noch etwas Monohydrat zu, oder sehr vorsichtig wenig rauchende Schwefelsäure von höchstens 15proz. SO_3 -Gehalt. Die Sulfuration ist dann in kurzer Zeit fertig (2—3 Stunden).

Die Sulfurationsmasse wird in 1 l Wasser gegossen und mit Kalk oder Kreide versetzt, wie beim R-Salz angegeben ist. Die Kalksalze setzt man aber nicht mittelst eines Natronsalzes um, sondern man fügt ihrer Lösung entweder Pottasche bei, bis alles Calcium als Kreide gefällt ist, oder noch billiger, man versetzt mit technischem Kaliumsulfat von 90proz. Reingehalt. Die so erhaltene, filtrierte Lösung der Kaliumsalze wird im Laboratorium über freier Flamme auf 400 cm eingedampft (für 1 g Mol.). Darauf versetzt man mit gerade so viel Salzsäure, daß starke mineralsaure Reaktion eintritt und darauf noch 1 Mol. Salzsäure. Man braucht ca. 100 g. Beim Erkalten scheidet sich das saure Kaliumsalz der Naphtholsulfosäure 2.6.8 in vollständig reiner Form aus. Nach mindestens eintägigem Stehen (im großen

144 g
 β -Naphthol
420 g H_2SO_4
100 proz.

1 l Wasser
420 g CaCO_3

ca. 150 g
 K_2CO_3 techn.

ca. 100 g HCl

1—2 Tage) wird abfiltriert, mit etwas 10proz. Chlorkaliumlösung gewaschen und das Salz scharf gepreßt. Schwingen ist das beste Mittel, um möglichst viel Mutterlauge herauszubekommen. Die Mutterlauge, die alles R-Salz enthält, wird mit 150 g Kochsalz ausgesalzen oder auch direkt auf Farbstoff verarbeitet. 150 g NaCl

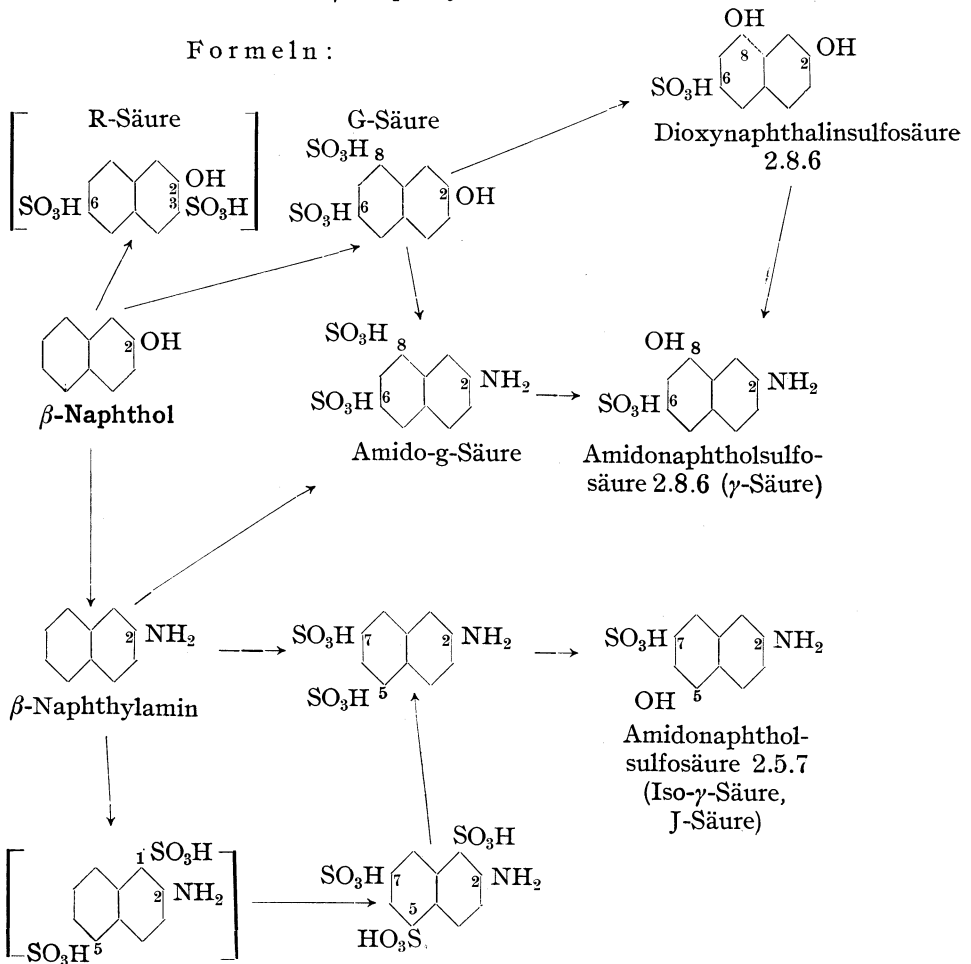
Ausbeute aus 142 g β -Naphthol:

ca. 160 g G-Salz (saures Kaliumsalz, Mol. 341)

ca. 145 g R-Salz (Mol. 341).

Amidonaphtholsulfosäure 2.6.8 und 2.5.7 (γ -Säure und J-Säure) aus β -Naphthylamin.

Formeln:



Man kann diese beiden wichtigen Sulfosäuren auf verschiedenem Wege erhalten, und zwar stellt man die β -Säure nach drei Methoden dar, wogegen die J-Säure meines Wissens nur über das Naphthylamin, allerdings auch nach zwei Varianten gewonnen wird. Ausgangsmaterial ist immer β -Naphthol. Dieses wird nach dem vorstehenden Schema in die beiden Amidonaphtholsulfosäuren verwandelt, wobei die Formelbilder das Nötige erläutern. Es soll hier nur die Darstellung über das β -Naphthylamin beschrieben werden. In der technischen Besprechung findet man dagegen einige Notizen über die beiden Methoden, welche vom β -Naphthol und über dessen Sulfosäuren ausgehen.

Erste Methode zur Gewinnung der β -Naphthylamin-disulfosäuren und deren Trennung.

Wir gehen von vollständig trockenem β -Naphthylaminsulfat aus, wie es durch Fällen des salzsauren Salzes bei der Darstellung des β -Naphthylamins erhalten wird (s. d.). Die quantitative Bestimmung des schwer löslichen schwefelsauren Salzes erfolgt in der Weise, daß man eine gewogene Probe in konzentrierter Schwefelsäure bei 60° löst, die klare Lösung in Wasser gießt und mit 1 ccm Salzsäure versetzt. Ohne Salzsäurezusatz ist es fast unmöglich, die Substanz zu diazotieren. Ein richtig dargestelltes schwefelsaures β -Naphthylamin ist ca. 97 prozentig.

192 g Naphthyl-
aminsulfat
560 g H_2SO_4
100 proz.

Man trägt 192 g (= 1 g Mol.) schwefelsaures Salz, das man sehr fein verteilt und mit 1 g calcinierter Soda innig verreibt, in 560 g Schwefelsäure Monohydrat bei einer Temperatur von $30-60^\circ$ ein. Dann erhitzt man so lange auf 65° , bis sich eine Probe in Sodalösung klar auflöst. Dies dauert ca. 1 Stunde, das ganze Eintragen bis zur vollkommenen Sulfuration ca. 3 Stunden.

Es ist nun schon vorgeschlagen worden, die entstandenen Monosulfosäuren als Natronsalze durch Kalken, Behandeln mit Soda und durch Eindampfen zu isolieren und die trockenen Salze durch Extraktion mit 95 proz. Alkohol zu trennen. Diese Methode wird tatsächlich ausgeübt und ist durchaus empfehlenswert, wenn man die 2, 5-Säure rein erhalten will¹⁾. Handelt es sich aber um die Gewinnung der Disulfosäuren, so ist diese immerhin teure Trennung unnötig. Man sulfuriert einfach weiter.

500 g Oleum
66 % SO_3

Das Gemisch der isomeren Monosulfosäuren wird unter stetem Rühren auf 40° abgekühlt und vorsichtig innert 2 Stunden mit 500 g Oleum von 66 proz. SO_3 versetzt; die Temperatur soll 55° nicht übersteigen. Man sulfuriert nun so lange, bis sich eine kleine Probe in wenig Eiswasser vollkommen glatt und ohne nachherige Trübung auflöst.

¹⁾ Das Natriumsalz der 2.5-Säure ist in 95 proz. Alkohol leicht löslich, jenes der 2.8- und der 2.7-Säure dagegen schwer. Siehe auch DRP. 39 925 und 29 084.

Es ist dies absolut nötig, wenn die spätere Trennung des Gemisches gelingen soll. Wenn die Sulfuration so weit gediehen ist, darf man sie immer noch nicht unterbrechen, sondern muß sie noch mehrere Stunden bei 55—65° weitergehen lassen, denn es hat sich gezeigt, daß nur dann der Erfolg sicher ist. Nur wenn das Sulfurationsgemisch wirklich vollständig durchsulfuriert ist, gelingt die Trennung. Auch darf man nicht zu starkes Oleum verwenden, da sonst zu viel Substanz zerstört wird, und bei der Sulfuration nicht über 50° gehen. Eine derartige Operation dauert zwei Tage und darf nicht überhastet werden. Man gießt das Sulfurationsgemisch, das noch freies SO₃ enthält, in sehr dünnem Strahle und unter gutem Rühren innert 5 Minuten in eine Mischung von 950 ccm Wasser und gleich viel Eis. Man verfolgt die Temperatur des Gemisches, das sich sehr stark erwärmt, genau mit dem Thermometer und reguliert das Tempo derartig, daß das Volumen am Schlusse genau 2600 ccm und die Temperatur 60° beträgt. Bei einiger Übung gelingt dies ganz leicht.

950 ccm HO₂
ca. 1 kg Eis

Der Grund, weshalb diese oder ähnliche Zahlen so genau beobachtet werden müssen, liegt in Folgendem: Geht man zu hoch, so zersetzt sich die Naphthylamindisulfosäure 2.1.5 und spaltet eine Sulfogruppe ab. Die 2.5-Säure fällt aus und reißt andere Säuren mit sich nieder. Ist die Temperatur zu tief, so fällt die Naphthylamindisulfosäure 2.5.7 aus, was ebenfalls unerwünscht ist.

Man läßt nun das Gemisch sich unter stetem Rühren auf 40° abkühlen. Das Gefäß, das nicht springen darf, stellt man in warmes Wasser. Innert 5 Stunden scheidet sich nun das Hydrat der Naphthylamindisulfosäure 2.6.8 vollständig rein aus, während alle andern Sulfosäuren in Lösung bleiben. Man filtriert durch ein gutes doppeltes Papierfilter auf einer möglichst großen Nutsche rasch ab, damit sich die Lösung nicht zu rasch abkühle. Der Preßkuchen, der eine Schwefelsäure von ca. 35% enthält, wird unter der Spindelpresse gut abgepreßt und das ablaufende Filtrat mit dem andern Filtrate vereinigt. Preßkuchen I (ca. 200 g). Im Verlaufe eines weiteren Tages scheidete sich bei 15° aus der Lösung vollkommen reine Naphthylamindisulfosäure 2.5.7 aus, die wieder abfiltriert und gepreßt wird. Preßkuchen II (ca. 70 g). Das Filtrat dieser zweiten Fällung wird mit Kreide, wie es bei der H-Säure angegeben wurde (S. 20/21), genau neutralisiert, mit der nötigen Menge Soda das Natriumsalz dargestellt und das Filtrat auf 750 ccm eingedampft. Bei mehrtägigem Stehen scheidet sich das schwerlösliche Natriumsalz der Naphthylamindisulfosäure 2.1.5 aus, das abfiltriert und getrocknet wird. Preßkuchen III (ca. 70 g Trocken-substanz). Die von dem 2.1.5-Salz getrennte Lösung wird nun weiter auf 1/2 l eingedampft und dann mit 25 ccm Salzsäure angesäuert. Es

ca. 25 ccm HCl
30 Proz.

fällt noch einmal eine fast reine Naphthylamindisulfosäure 2.5.7 aus. Preßkuchen IV (ca. 45 g).

700 ccm H₂O
70 g NaCl Den Preßkuchen I (ca. 200 g Trockensubstanz) löst man in 700 ccm Wasser bei 100° und versetzt mit 70 g Salz. Das Mononatriumsalz der reinen Naphthylamindisulfosäure 2.6.8 scheidet sich so massenhaft aus, daß der Inhalt des Fällungsgefäßes fest wird. Man zerdrückt den Kuchen, filtriert nach 12 Stunden und preßt kräftig ab. Die trockene Substanz wiegt ca. 145 g und titriert rund 29 g Nitrit. Genau gleich verfährt man mit den Preßkuchen II und IV, die man je in dem 5fachen Gewicht Wasser kochend löst und mit dem halben Gewichte an Kochsalz ausfällt. Ausbeute zusammen ca. 100 g oder 21 Nitrit.

Die 2.1.5-Säure titriert ca. 3.5-Nitrit und ist stark mit Salzen verunreinigt. Die verschiedenen Mutterlaugen werden gesondert aufbewahrt, sie können im Laboratorium nicht fraktioniert werden und titrieren ca. 11 Nitrit.

Die reinen Sulfosäuren zeichnen sich durch eine sehr charakteristische Fluorescenz aus, welche aber nur bei sehr reinen Produkten scharf auftritt, da die Fluorescenz der 2.6.8-Säure sie sonst verdeckt. Die 2.6.8-Naphthylamindisulfosäure fluoresciert blau, die 2.5.7-Säure grün und die 2.1.5-Säure rot. Ferner zeigen die 2.6.8- und die 2.5.7-Säure gegen eine essigsäure Diazonium-Nitranilinlösung ein verschiedenes Verhalten. Die 2.6.8-Säure gibt damit in verdünnter Lösung nur eine ganz schwache Gelbfärbung, herrührend von einer Diazoamidverbindung; die 2.5.7-Säure bildet dagegen sofort einen richtigen roten Azofarbstoff. Es ist also möglich, aus der Intensität der Färbungen einen Schluß auf die Reinheit der Produkte zu ziehen. Auch kuppelt die diazotierte 2.6.8-Säure mit R-Salz rot und gibt einen sehr schwer löslichen Azofarbstoff, der selbst in sehr großer Verdünnung sofort ausfällt und sich beim Kochen mit roter Farbe löst. Die 2.5.7-Säure gibt einen orangeroten Farbstoff, der sehr leicht löslich ist.

Die Gesamtausbeute an bestimmaren Naphthylamindisulfosäuren ist recht befriedigend. Man erhält rund folgende Mengen aus einem Molekül β -Naphthylamin oder einer entsprechenden Menge von β -Naphthylaminsulfat:

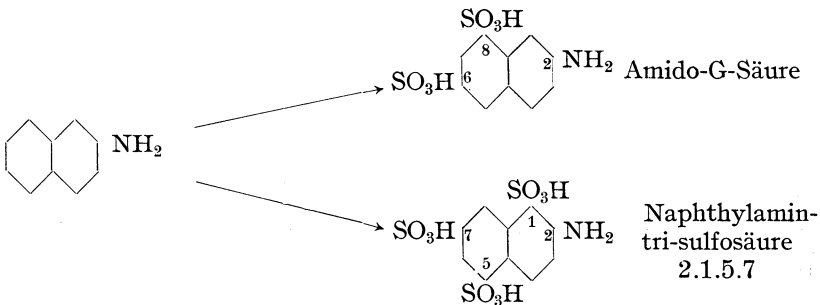
1 Molekül =	69 g Natriumnitrit	ergeben ca:	
29	Nitrit	2.6.8-Naphthylamindisulfosäure	
20	„	2.5.7-	„
3,5	„	2.1.5-	„
11	„ Restsäuren =	Gemisch der verschied. Isomeren
Summa	63,5 Nitrit	bestimmbare Disulfosäuren	= 92% der Theorie. ca. 3,5 Nitrit entziehen sich der analytischen Bestimmung.

(zwei verschiedene Fraktionen)

Zweite Methode zur Gewinnung der Naphthylamindisulfosäure 2.6.8 und 2.5.7.

Erschöpfende Sulfuration.

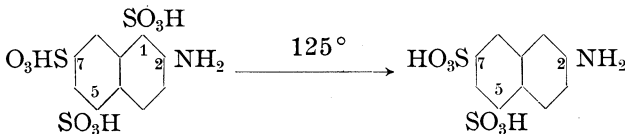
Man trägt innert 10 Minuten ein Molekül (192 g) feingepulvertes β -Naphthylaminsulfat in 800 g 15proz. Oleum ein. Dabei soll die Temperatur 50° nicht übersteigen, weil sonst zu viel 2.8-Naphthylaminsulfosäure entsteht. Nun nimmt man kleine Proben, die man in wenig Wasser gießt und mit Soda auf Löslichkeit untersucht. Die Monosulfuration ist meist in 15 Minuten erreicht. Darauf kühlt man auf 40° und gibt innert 15 Minuten 350 g Oleum von 66proz. SO_3 hinzu, wobei natürlich ununterbrochen zu rühren ist. Man sulfuriert einen Tag bei 55° und geht am 2. Tage auf 85° , wobei sich die Naphthylamindisulfosäure 2.5.7- und die 2.1.5-Säure glatt in die Naphthylamintrisulfosäure 2.1-5.7 verwandeln:



Nach beendeter Sulfuration (welche von vielen Betriebschemikern rascher oder auch langsamer ausgeübt wird) läßt man auf 50° abkühlen und gießt unter stetem Rühren in eine Mischung von 800 g Eiswasser und 1100 g Eis. Die Temperatur soll zum Schluß 60° betragen. Die Naphthylamindisulfosäure 2.6.8 fällt rein aus und wird nach 6 Stunden bei 20° abfiltriert und gepreßt. Der Kuchen wiegt rund 210 g (entsprechend 30 g NaNO_2).

800 g Eiswasser
1100 g Eis

Das Filtrat, das rund 2300 ccm beträgt, wird nun in einer Schale zum Kochen erhitzt, wobei die Temperatur auf 125° steigt. Nach 4 Stunden bei 125° (das verdampfende Wasser ist zu ersetzen) ist die 1-Sulfogruppe abgespalten¹⁾:



¹⁾ Man kann auch unter Rückfluß kochen.

und die 2.5.7-Säure scheidet sich innert 2 Tagen bei 0° aus. Sie wiegt nach dem Filtrieren und Pressen rund 170 g, die verbleibende Schwefelsäure ist ca. 40proz. und enthält pro Liter gegen 22 g Sulfosäuren, die man verloren gibt. Die 2.5.7-Naphthylamintrisulfosäure titriert gegen 26 NaNO₂.

Beide Sulfosäuren, die 2.6.8- und die 2.5.7-Säure, werden nun genau so umgefällt, wie bei der ersten Variante angegeben wurde.

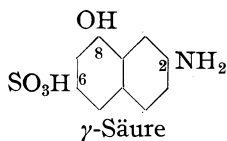
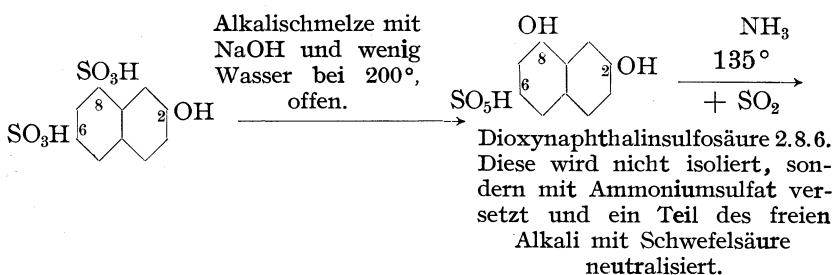
Technische Bemerkungen. Die γ -Säure und die J-Säure sind neben der H-Säure die wichtigsten Amidonaphtholderivate der Azofarbenindustrie. Sie werden in großen Mengen zur Darstellung von Baumwollfarbstoffen gebraucht. Die γ -Säure wird heute noch in größerer Menge verwendet, weshalb man genötigt ist, sie sowohl aus dem β -Naphthylamin als auch aus der β -Naphtholdisulfosäure G zu fabrizieren. Die J-Säure ist in letzter Zeit immer wichtiger geworden und dürfte die Bedeutung der γ -Säure bald erreicht haben, da die daraus erhältlichen Polyazofarbstoffe (s. Benzolichtblau FR) sich durch reine Nuance und zum Teil durch sehr große Lichtechtheit auszeichnen.

Die beiden andern Methoden zur Darstellung der γ -Säure sollen hier nur kurz schematisch beschrieben werden.

1. Über die Naphtholdisulfosäure 2.6.8.

Man verwandelt das Naphthol-G-Salz durch Erhitzen mit 25proz. Ammoniak und Ammoniumsulfid bei 140° (Druck 20 Atm.) in die Amido-G-Säure. Die Aufarbeitung bietet nichts Interessantes. (Abblasen des NH₃ in die Kondensationsanlage.) Es gelingt leicht bis zu 92% der theoretischen Umsetzung zu erreichen, worauf man die ganze Reaktionsmasse mit Ätznatron verschmilzt.

2. Über die Naphtholdisulfosäure G und die Dioxynaphthalinmonosulfosäure 2.8.6.



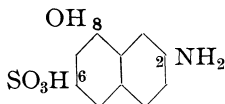
Man erhält so eine sehr befriedigende γ -Säure und hat den Vorteil, daß die Drucke 15 Atm. nicht übersteigen. Bemerkenswert ist, daß sich die β -Hydroxylgruppe und nicht die α -Hydroxylgruppe amidiert.

Man kann also überraschender Weise die Reihenfolge der oben beschriebenen Reaktionen umkehren, d. h. man kann zuerst mit Alkali schmelzen und darauf nach Bucherer amidieren. Dabei braucht man nicht einmal wässriges Ammoniak, sondern man verwendet das billige schwefelsaure Ammoniak, das durch das Alkali der Schmelze in Sulfat und Ammoniak zerlegt wird. Ferner genügt die durch die Alkalischmelze gebildete Sulfitmenge, um die Reaktion nach Bucherer zu bewirken.

Der Zusatz von Soda zu der zu sulfurierenden Substanz erfolgt einzig zu dem Zwecke, zu verhindern, daß sich bei der Mischung mit Schwefelsäure Klumpen bilden. Durch die entweichende Kohlensäure wird das Gemisch aufgelockert. Es genügen sehr kleine Mengen an Soda. Man verfährt in der Technik ferner häufig etwas anders, als oben angegeben. Statt mit Monohydrat zu sulfurieren, wird meistens das Sulfat oder auch die freie β -Naphthylaminbase direkt in Oleum von 40% eingetragen. Auch kommt man mit weniger Monohydrat als Verdünnungsmittel aus; die Gründe hierfür sind die gleichen wie früher angegeben (s. S. 13). Die Trennung der verschiedenen Sulfosäuren ist bei richtig geleitetem Betriebe verhältnismäßig leicht, da sich bei großen Mengen die einzelnen Säuren besser trennen als im Laboratorium. Man filtriert meistens durch hölzerne Filterpressen, die sog. Nitrofilter haben (s. d.). Die gereinigten Säuren bzw. deren saure Salze können vorteilhaft zentrifugiert werden. Die verschiedenen Mutterlaugen, die ein für Laboratoriumsverhältnisse unentwirrbares Gemisch darstellen, werden je nach dem Reinheitsgrade getrennt oder zusammen verarbeitet. Sie werden zu diesem Ende mit Soda vollkommen neutralisiert und auf Salz verkocht. Das heißt, man verdampft so lange im Mehrfachverdampfer im Vakuum, bis das schwer lösliche Kochsalz als Bodenkörper ausfällt. Dieses wird immer zentrifugiert und die Mutterlaugen gehen in den Betrieb zurück. Es zeigt sich auch, daß bei der Disulfurierung immer ein gewisser Teil an bestimmbarer Nitrit verschwindet. Teils ist dies auf direkte Verbrennung der Substanz zurückzuführen, teils bilden sich sehr leicht lösliche Sulfone oder auch Sulfamide, die sich durch ihre gelbe Farbe leicht bemerkbar machen.

Die 2.5.7- und die 2.6.8-Säure werden auf die entsprechenden Amidonaphtholsulfosäuren mit Ätznatron verschmolzen, selten weitersulfuriert. Die 2.1.5-Säure dagegen verarbeitet man entweder direkt auf lichtechte Azofarbstoffe vom Typus des Litholotes oder auch wird sie noch einmal sulfuriert und dann auf die Amidonaphtholdisulfosäure 2.5.1.7 verschmolzen.

Amidonaphtholsulfosäure 2.6.8
(γ -Säure.) Mol. 239.



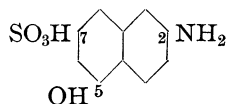
Die Schmelze der reinen Naphthylamin-disulfosäuren bietet gar keine Schwierigkeiten, Bedingung ist nur, daß die möglichst salzfrei zur Verarbeitung komme (siehe S. 25). Man erhitzt 35 g Nitrit reine trockene (oder die entsprechende Menge feuchte Ware) Naphthylamin-disulfosäure 2.6.8 mit 220 g Natriumhydroxyd (chloratfrei) und 120 g Wasser im Rührautoklaven während 7 Stunden auf 205—210°.

35 g Nitrit
2.8.6-Naphthylamin-disulfosäure
ca. 180 g
220 g NaOH
120 g H₂O

Der Druck steigt auf 14 Atmosphären. Nach dem Erkalten und Ablassen des Überdruckes verdünnt man den Autoklaveninhalt mit Wasser auf 1 l (die Schmelze soll nicht stark nach Ammoniak riechen) und säuert mit konzentrierter Schwefelsäure deutlich mineralsauer an. Verbrauch ca. 250 g konz. Schwefelsäure. Nach einigen Stunden filtriert man ab und wäscht gut mit kaltem Wasser aus. Die γ -Säure ist sehr schwer löslich in Wasser. Man preßt und trocknet bei 100°.

Ausbeute: Aus 35 Nitrit ca. 105 g (= 95 g 100proz.) reine γ -Säure oder rund 80% der Theorie. Die Bestimmung der γ -Säure erfolgt durch Kuppeln der verdünnten, stark alkalischen Lösung mit Normal-Diazoniumphenyl, und parallel dazu durch Diazotieren in sehr verdünnter mineralsaurer Lösung (siehe auch allgemeine Angaben über derartige Bestimmungen im analytischen Teile). Die Zahl, die man mit Anilin und mit Nitrit erhält, soll, wie bei der H-Säure, auf ein Prozent genau übereinstimmen. Hat man zu niedrig geschmolzen, dann ist die Nitritzahl höher als die Kupplungszahl. Die γ -Säure soll mindestens 91 proz. sein.

Amidonaphtholsulfosäure 2.5,7
(J-Säure, iso- γ -Säure.) Mol. 239.



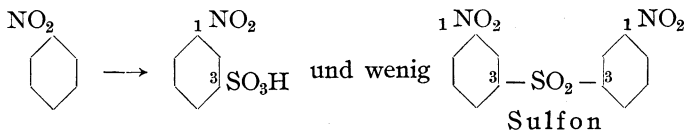
35 g Nitrit
2.5.7-Naphthylamin-disulfosäure = zirka 180 g

Man verfährt genau gleich, wie bei der γ -Säure angegeben, nur nimmt man vorteilhaft etwas mehr Wasser zur Schmelze, nämlich statt 120 g deren 160. Die Schmelztemperatur ist ein wenig tiefer, nämlich 200—205° während 7 Stunden. Die Ausbeute entspricht derjenigen der γ -Säure, also rund 95 g 100proz. Amidonaphtholsulfosäure 2.5.7 (= ca. 105 g à 92 proz. = rund 82% der Theorie). Die Ausbeute an 2.5.7-Säure ist eher besser als jene der γ -Säure.

220 g NaOH
160 g H₂O

Nitrobenzolsulfosäure und Metanilsäure aus Nitrobenzol.

Formulierung:



123 g Nitrobenzol
375 g Oleum 25 proz.

In einem Kessel aus Gußeisen, wie er zur Sulfuration der Naphthalinsulfosäure verwendet wird, läßt man 1 Molekül Nitrobenzol vorsichtig in die 3fache Menge Oleum von 25 proz. SO₃ bei 70° einlaufen.

Die Mischung erwärmt sich rasch auf 100—110°, darf aber nicht heißer werden, da sonst plötzlich Verkohlungen eintreten kann. Wenn alles eingetragen ist, erwärmt man noch so lange auf 110—115°, bis eine kleine Probe in Wasser gegossen keine Spur von Nitrobenzolgeruch mehr zeigt. Sollte die vollkommene Sulfurierung nicht innert 1/2 Stunde nach dem Mischen eingetreten sein, so fehlt es an SO₃. Man gibt daher noch einmal tropfenweise 50 g Oleum zu und wenn nötig nach 1/2 Stunde wieder so viel. Wenn aber das Oleum wirklich 25 proz. SO₃ enthalten hat, sollte ein weiterer Zusatz über die 3fache Menge an Nitrobenzol nicht notwendig sein. Dann läßt man erkalten und gießt die Mischung auf 500 g Eis unter gutem mechanischem Rühren. Die Nitrobenzolsulfosäure geht bis auf eine kleine Menge Sulfon in Lösung.

500 g Eis
200 g NaCl

Die Aufarbeitung der Säure kann auf verschiedene Art erfolgen, so z. B. wie für die H-Säure auf S. 15 ff. angegeben. Wir ziehen aber vor, die Sulfosäure auszusalzen, denn das Natronsalz derselben ist in gesättigter Kochsalzlösung praktisch unlöslich. Unter fortwährendem mechanischem Rühren streut man 200 g Kochsalz in kleinen Portionen ein. Das Natronsalz der Nitrobenzolsulfosäure scheidet sich als dicker Brei aus, und man muß längere Zeit rühren, damit die Masse wieder dünnflüssig wird. Nach ca. 10 Stunden filtriert man auf einer großen Nutsche durch Papier und preßt das Salz unter der Spindelpresse in Baumwollstoff mehrere Stunden kräftig aus. Das Natronsalz ist technisch so ohne weiteres verwendbar, durch umkrystallisieren aus Wasser wird es rein erhalten.

Die Reduktion erfolgt genau gleich, wie es bei der H-Säure angegeben wurde, mit dem einzigen Unterschiede, daß man das Eisen nicht anzuätzen braucht, da die freie Mineralsäure des Preßkuchens zur Einleitung der Reaktion genügt. Die Reduktionsbrühe wird, wie schon auf S. 17 ff. angegeben, neutralisiert und filtriert. Durch Verdampfen auf 600 ccm und Ansäuern der Lösung mit Salzsäure bis zur Kongoacidität wird die Metanilsäure als feinkrystallisierter Niederschlag ausgefällt. Viele Fabriken ziehen es vor, die konzentrierte Lösung direkt zu verwenden, da die Metanilsäure sehr leicht löslich ist und durch Abscheiden immer 10—15% verloren gehen. Dieser Verlust wird aber durch höhere Farbstoffausbeute wieder ausgeglichen. Die Bestimmung der Ausbeute erfolgt durch einfaches Titrieren der mineralischen Lösung mit Natriumnitrit; sie beträgt gegen 90% = ca. 140 g 100 proz.

250 g Eisenpulver
400 ccm H₂O
ca. 100 g HCl
30 %
eventuell
100 g NaCl

Analoge Sulfurationen. Genau gleich sulfuriert man: p-Nitrochlorbenzol, p-Nitrotoluol, o-Nitrochlorbenzol, Chlorbenzole u. a. m. Dagegen ist es nicht möglich, Dinitrokörper auf diese Weise zu sulfurieren. Dinitrochlorbenzol zersetzt sich bei der Behandlung mit rauchender Schwefel-

säure explosionsartig, ebenso die Dinitrotoluole. Will man z. B. Dinitrochlorbenzolsulfosäure darstellen, so geht man vom p-Nitrochlorbenzol aus. Dieses wird, wie eben angegeben, sulfuriert und die Sulfosäure erst dann mit Mischsäure (50% H_2SO_4 + 50% HNO_3) bei niedriger Temperatur in Dinitrochlorbenzolsulfosäure übergeführt. Sie hat technisch keine Bedeutung. Dinitronaphthaline werden durch Oleum in Naphthazarin übergeführt.

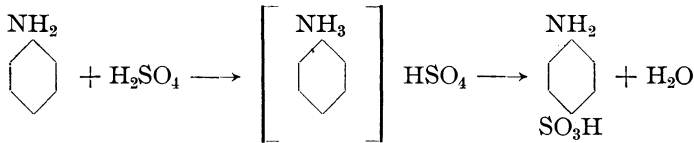
Technische Bemerkung. Derartige Sulfurationen werden im großen in Kesseln mit Dampfmantel ausgeführt, in die man je nach Wunsch Kühlwasser oder Heißdampf einströmen läßt. Die Substanzen erhitzen sich oft sehr stark, so daß man vorsichtig arbeiten muß, weil sonst gefährliche Überhitzungen, ja sogar Explosionen eintreten können. Das Aussalzen nimmt man in Holzkufen vor, das Pressen des Niederschlages erfolgt in Filterpressen und nachträglichem hydraulischem Pressen in Haartüchern bei 250 Atmosphären. Reduktion, Verdampfen und Aufarbeitung wird wie schon angegeben ausgeführt.

Sulfanilsäure.

(Der Backprozeß.)

Wir haben bis jetzt nur Sulfurationen kennen gelernt, bei denen die Flüssigkeit durch Rührer bewegt wurde. Es gibt nun aber eine Art der Sulfurierung, die von einer ganz anderen Voraussetzung ausgeht. Gewisse Substanzen sulfurieren sich nämlich auch, wenn man deren saure Sulfate auf höhere Temperatur erhitzt. Es kommen natürlich nur Basen in Betracht und zwar in erster Linie das Anilin, dann das Benzidin sowie kompliziertere Basen, z. B. Dehydrothiolidinderivate, bei denen die Sulfurierung nach dieser Methode zu anderen Isomeren führt als mit flüssiger Säure. Diese Reaktion wird meistens als Backen bezeichnet, da man die sauren Sulfate auf Blechen, ähnlich den Kuchenblechen, auf höhere Temperatur erhitzt. Es genügt, die trockenen sauren Sulfate in dünner Schicht während 5—10 Stunden auf 170—210° zu erhitzen, um fast quantitative Ausbeuten der gewünschten Sulfosäuren zu erhalten. Die günstigste Temperatur muß erst jeweils festgestellt werden. Ferner verkohlen viele der Basen, wie Benzidin, Toluidine u. a. m. sehr leicht, wenn man einen Überschuß von Schwefelsäure verwendet, ganz besonders in Gegenwart von Luft. Daneben können sich Sulfone und Disulfosäuren bilden. Man nimmt in modernen Betrieben daher diese Erhitzung immer im Vacuum vor, wodurch die Sulfurierung nicht nur glatter, sondern auch rascher verläuft. Die Öfen, welche man zu dieser Reaktion benützt, werden entweder direkt mit Feuer geheizt oder besser mit heißem Dampf. Auch elektrisch kann man die gewünschte Temperatur erreichen, was den Vorteil der leichten Regulierbarkeit hat und zugleich bedingt, daß man keine starkgebauten Dampfplatten benötigt.

Formulierung:



Sulfanilsäure. Man mischt in einer Eisanschale 1 Mol. (= 105 g) Schwefelsäure 66° Bé und 1 Mol. Anilin (= 93 g). Die Base wird in das Gefäß gebracht und die Schwefelsäure in dünnem Strahle unter gutem Rühren zugegeben. In der Technik wird in einem eisernen Kessel gearbeitet und auch von Hand mit einer eisernen Krücke durchgerührt. Der entstehende dicke Brei wird sofort in noch heißem Zustande auf ein Blech aus Eisen (15×15 cm) mit gebogenem Rande (2 cm) gestrichen. Die Schicht sei ungefähr 1 cm dick, im großen gut 8 cm. Die Masse wird nun im Trockenschrank, mindestens 5 cm von der Heizfläche entfernt, über dem Bunsenbrenner mit Pilzaufsatz während 8 Stunden bei einer Lufttemperatur von 190° erwärmt. Dann nimmt man den Kuchen aus dem Ofen und klopft die fertige Sulfanilsäure aus dem Bleche heraus. Sie ist ca. 90 proz. und hellgrau. Neben Sulfanilsäure enthält sie noch rund 3% unverändertes Anilin, neben wenig Kohle. Für viele Zwecke kann man diese Rohsulfanilsäure direkt verwenden, indem man sie in so viel Soda löst, daß Lackmus sehr stark gebläut wird; in unserem Falle ca. 60 g Soda und 500 ccm Wasser. Dann erhitzt man so lange zum Kochen, unter Ersatz des verdampfenden Wassers, bis die Wasserdämpfe das leicht flüchtige Anilin weggeführt haben. Darauf filtriert man durch ein Baumwollfilter und hat in der Lösung eine Sulfanilsäure, die den meisten Anforderungen der Technik ohne weiteres entspricht. Um aus der Lösung reine Sulfanilsäure zu gewinnen, kann man sie mit Schwefelsäure ansäuern, bis sie stark auf Kongopapier reagiert. Die Sulfanilsäure fällt in großer Reinheit aus, genügt aber noch nicht für analytische Zwecke (siehe darüber im analytischen Teil).

105 g H₂SO₄
66° Bé
93 g Anilin

60 g Na₂CO₃
500 g H₂O

ca. 55 g
H₂SO₄ 66° Bé

Die Ausbeute an roher Substanz beträgt rund 175 g, an gereinigter umgefällter Ware ca. 140 g.

Naphthionsäure (1,4-Naphthylaminsulfosäure).

Die Darstellung der Naphthionsäure erfolgt fast genau nach der bei der Sulfanilsäure angegebenen Art, nur bedient man sich dabei eines zuerst von Schultz¹⁾ bekanntgegebenen Kunstgriffes, der darin

¹⁾ Schultz, Die Chemie des Steinkohlenteers. 3. Aufl., S. 202.

besteht, daß man der Backmasse eine kleine Menge krystallisierter Oxalsäure zugibt, welche bewirkt, daß die Masse porös wird. Man erhält einen schwammigen Kuchen und zugleich wird die Oxydation verhindert.

143 g Naphthylamin
102 g Schwefelsäure 66° Bé

Man schmilzt 143 g reines Naphthylamin in einer Schale und vermischt bei ca. 70° damit unter sehr gutem Rühren 102 g Schwefelsäure von 66° Bé (93proz.). Die anfangs teigige Mischung wird vorsichtig unter stetem Rühren auf 170° erwärmt, wobei sie dünnflüssiger und vollkommen homogen wird. Darauf versetzt man mit 10 g sehr fein pulverisierter krystallwasserhaltiger Oxalsäure, wobei unter Aufblähen ein Teil des Wassers entweicht. Die Mischung wird nun, genau wie bei der Sulfanilsäure angegeben, auf einem flachen Eisenblech während 8 Stunden auf 180° erhitzt. Es ist hier sehr geraten das Blech auf einen dicken Asbestkarton zu stellen und die Temperatur sowohl oben als auch unten im Ofen zu messen, da kleine Abweichungen ein Verbrennen der Naphthionsäure bewirken. Der graue Kuchen wird nach beendigter Reaktion pulverisiert, mit 1400 ccm Wasser aufgekocht und mit Kreide (ca. 50 g) 10 Minuten gekocht.

1400 ccm
Wasser
Kreide ca. 50 g

120 g 30 proz. Salzsäure
45 g calc. Soda
400 ccm Wasser

Darauf filtriert man das Calciumsalz der Naphthionsäure kochend ab und fällt die Säure mit ca. 120 g 30 proz. Salzsäure aus. Nach dem Erkalten filtriert man ab, wäscht gut aus (die Löslichkeit der Naphthionsäure beträgt nur 1 : 4000 in Wasser von 20°) und löst den Niederschlag in ca. 45 g calcinierter Soda und 400 ccm heißem Wasser¹⁾. Das Naphthionat: $C_{10}H_6NH_2 \cdot SO_3Na + 4H_2O$ krystallisiert in großen Tafeln mit schwachem rosa Schimmer aus. Die Ausbeute kann gegen 250 g betragen. In der Mutterlauge verbleibt neben Naphthionat hauptsächlich 1.5-Naphthylaminsulfosäure (s. S. 31).

Technische Bemerkungen. Die Backoperation muß sehr sorgfältig ausgeführt werden, da geringe Abweichungen starke Variationen in der Qualität und Ausbeute bewirken können. So gelingt es z. B. leicht bei der Sulfanilsäure 99% der theoretischen Ausbeute zu erhalten, wenn man genau die theoretische Menge an Schwefelsäure verwendet und dafür Sorge trägt, daß gar kein Eisensulfat in die Säure gelangt. Aus diesem Grunde läßt man die Säure vor der Verwendung einige Tage absitzen und verwendet nur die vollkommen klare Säure.

Bei der Naphthionsäure kann man ebenfalls fast quantitative Ausbeuten erhalten, wenn man bei genau stöchiometrischen Mengenverhältnissen das Backen im Vakuum vornimmt.

Analog lassen sich eine große Reihe von Sulfosäuren gewinnen, z. B. die wichtige p-Toluidin-o-Sulfosäure, die sehr lichtechte Azofarbstoffe gibt.

¹⁾ Es kann vorkommen, daß viel Naphthylamin vorhanden ist; in diesem Falle ist es geraten, diesen unerwünschten Überschuß mit Benzol zu extrahieren, da das Naphthylamin in Naphthionat etwas löslich ist und das Endprodukt verschmiert.

Auch hier ist es praktisch, das Backblech auf eine isolierende Schicht zu stellen, um Anbrennungen zu verhindern. In seltenen Fällen muß man mit der Sulfurationstemperatur gegen 220° gehen, genaue Regeln lassen sich nicht geben.

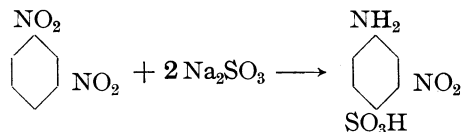
Naphthylamin 14-Sulfosäure findet ausgedehnte Verwendung als Azokomponente (Roccellin oder Echtrot A. V. ist der wichtigste dieser Farbstoffe, nämlich die Kombination Naphthionsäure- β -Naphthol, s. Orange II). Über die sonstige Verwendung des Naphthylamins siehe unter Naphthylamin.

Sulfurationen anderer Art.

Neben der Sulfuration mit Schwefelsäure spielen noch andere Sulfurationsmittel eine, wenn auch nicht sehr bedeutende Rolle in der Farbtechnik. Ich will die Sulfuration mittelst Chlorsulfonsäure hier nicht erörtern, da sie nur für ganz spezielle Fälle zur Verwendung kommt. Es sei an die Darstellung der Sulfochloride der Toluolsulfosäuren erinnert, die man in den gleichen Apparaten vornehmen kann, wie wir sie schon für andere Sulfurationen beschrieben haben. Neben der Sulfuration zwecks Darstellung von Sulfochloriden wird die Chlorsulfonsäure noch zur Sulfuration gewisser Azofarbstoffe gebraucht, da sie ein sehr mildes, nicht oxydierendes Sulfurationsmittel darstellt. Dagegen kann sie nicht verwendet werden, wenn es sich um die Sulfuration von Basen handelt; Amidogruppen erschweren den Eintritt bei niedriger Temperatur, so daß es vorteilhafter ist, Schwefelsäure oder Oleum zu verwenden. Hydroxylierte Körper geben ferner nicht die Sulfochloride der Phenole oder Naphthole, sondern direkt die entsprechende freie Sulfosäure.

Bisulfit und neutrales Sulfit können auch unter Umständen zur Einführung der Sulfogruppe verwendet werden. Zum ersten Male hat Nietzki (DRP. 89 097) die Sulfogruppe in dieser Art in ein aromatisches Molekül eingeführt. Durch Einwirkung von Natriumsulfit auf Dinitrobenzol erhält man die Nitranilinsulfosäure 1.3.4. aber in unbefriedigender Ausbeute, so daß meines Wissens niemand nach diesem Verfahren arbeitet.

Formulierung:

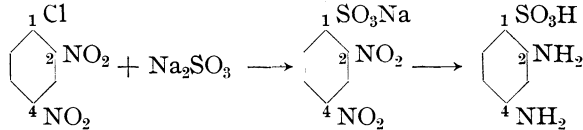


Wichtiger ist dagegen die Einführung des Restes der Schwefelsäure, durch Ersatz eines leichtbeweglichen Chloratoms mit neu-

tralem Natriumsulfit, wie es Erdmann in seinem DRP. 65 240 vorgeschlagen hat. Durch eine kleine Modifikation dieses interessanten Verfahrens ist es möglich, die Ausbeute wesentlich zu verbessern.

1.2.4-m-Phenylendiaminsulfosäure.

Formulierung:



202 g Dinitrochlorbenzol
600 g Alkohol
90 Proz.

80 g SO₂ = ca.
320 g NaHSO₃
25 % SO₂

ca. 100 g
NaOH 40 Proz.

202 g Dinitrochlorbenzol (= 1 Mol.) werden mit 500 g technischem Alkohol gemischt (derselbe darf nicht mit Pyridinbasen denaturiert sein). Vorsichtig wegen der unangenehmen Eigenschaften des Dinitrochlorbenzoles! Dazu gibt man 80 g SO₂ (= 1 Mol.) in Form einer möglichst konzentrierten Lösung von Natriumsulfit. Diese konzentrierte Lösung stellt man aus der technischen Natriumbisulfitlösung dar, indem man zu der genau berechneten Menge eine konzentrierte Lösung von Ätznatron gibt. Man fügt so lange 40 Proz. Ätznatron hinzu, bis Phenolphthaleinpapier ganz schwach gerötet wird. Das Sulfit scheidet sich sogar in der Hitze zum Teil aus, was aber ohne Bedeutung ist. Die Mischung von Dinitrochlorbenzol, Sulfit, Wasser und Sprit wird nun unter gutem Rühren während 5 Stunden auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt (Abb. 18, S. 90). Dann kühlt man durch Einstellen in kaltes Wasser auf möglichst niedrige Temperatur. Das Natronsalz der Dinitrobenzolsulfosäure scheidet sich in prächtigen glänzenden gelben Blättern aus.

Wenn man nun nach den Angaben des Patentes verfährt, so erhält man ganz unbefriedigende Resultate, weil dort der Alkohol einfach abdestilliert wird. Viel besser ist es aber, die ausgeschiedene Substanz auf einer Nutsche abzufiltrieren und die Masse unter der Spindelpresse kräftig abzupressen. Die Blätter des Natronsalzes werden dann genau so reduziert, wie es bei der Reduktion des Dinitrobenzoles (s. d.) angegeben ist. Die auf diese Weise erhaltene Lösung der m-Phenylendiaminsulfosäure ist aber nicht genügend rein für die Zwecke der Azofarbenindustrie. Man muß daher die Lösung noch auf ca. 400 ccm eindampfen und mit 100 g Kochsalz versetzen. Beim Ansäuern mit Salzsäure fällt die freie Sulfosäure schön kristallisiert aus. Wichtig ist es, daß die richtige Menge an Säure genommen werde, da sich die Sulfosäure in einem Überschuß wieder auflöst. Kongopapier soll nicht rein

100 g NaCl

ca. 100 g HCl
80 Proz.

blau, sondern gerade deutlich schwach violett werden. Nach 2 Tagen wird abfiltriert und mit ganz wenig Wasser ausgewaschen.

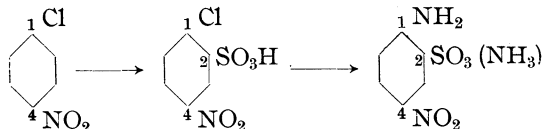
Die Ausbeute beträgt 125 g reine Substanz oder ca. 66% der Theorie.

Technische Bemerkungen. Derartige Reaktionen nimmt man am besten in homogen verbleiten Eisenkesseln vor (s. d.). Wichtig ist, daß keine Spur eines Kupfer andern Metalles in die Flüssigkeit gelange. Wenige Milligramme von Kupfer oder Eisen bewirken, daß keine Spur der gewünschten Verbindung erhalten wird. Die Dinitrobenzolsulfosäure sowohl als die fertige m-Phenylendiaminsulfosäure werden nicht in Filterpressen filtriert, sondern besser zentrifugiert. Den Rest des Alkohols entfernt man durch hydraulisches Pressen, er wird in der Spritkolonne rektifiziert und kann immer wieder verwendet werden. Bei sorgfältiger Arbeit verliert man nicht mehr als 5% an Alkohol bei einer Operation.

Die Beweglichkeit des Chlores in negativ substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffen wird noch häufig zur Synthese von wichtigen Zwischenprodukten der Farbenindustrie benützt. Auch Farbstoffe, besonders der Anthrachinonreihe, werden mit dieser Reaktion erzeugt. Farbstoffe können wir in diesem Zusammenhange nicht behandeln, dagegen will ich einige interessante Zwischenprodukte dieser Kategorie skizzieren (siehe auch o-Nitroanisol weiter hinten).

p-Nitranilinsulfosäure aus p-Nitrochlorbenzol.

Formulierung:



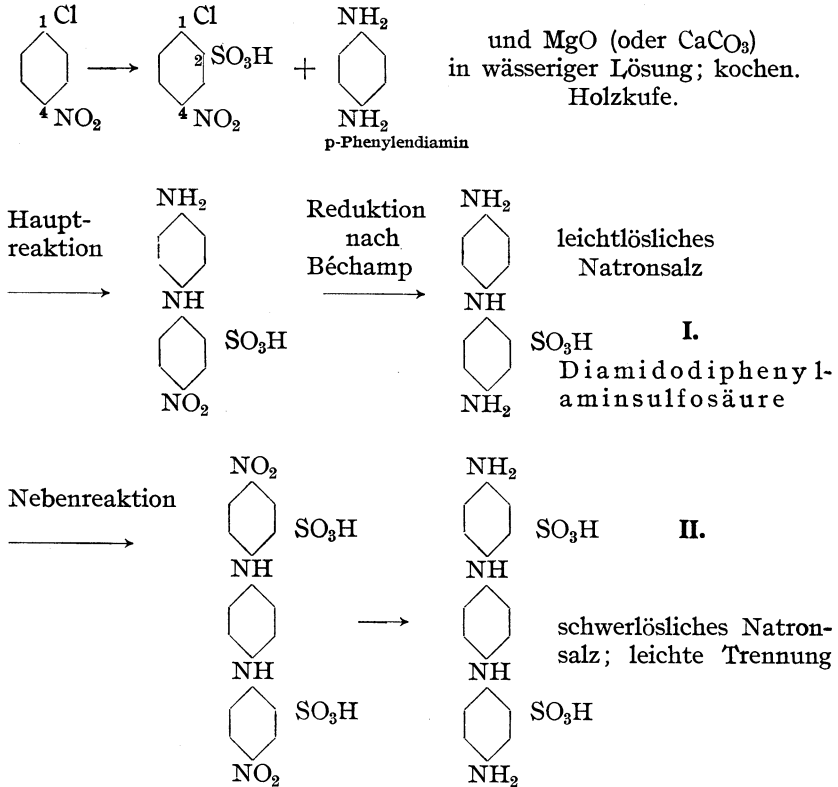
Die Sulfurierung des p-Nitrochlorbenzoles erfolgt sehr ähnlich wie die des Nitrobenzoles. Man mischt z. B. 100 g p-Nitrochlorbenzol bei 50° mit 100 g Schwefelsäuremonohydrat und läßt unter Rühren 280 g Oleum von 25% SO₃-Gehalt einlaufen. Man erwärmt so lange von 100—110°, bis das Nitrochlorbenzol verschwunden ist. Dann gießt man das Gemisch auf 300 g Eis und 300 g Wasser und salzt mit 200 g Kochsalz aus. Nach 24 Stunden wird filtriert und gepreßt. Die Ausbeute beträgt rund 280 g feuchten Preßkuchen. Zur Umsetzung zur p-Nitroanilinsulfosäure erhitzt man den zerkleinerten Kuchen mit dem gleichen Gewichte an konzentriertem Ammoniak (20% NH₃) im Autoklaven während 8 Stunden auf 150°. Der Druck steigt bis etwa 6 Atmosphären (Stahlrohr-Manometer!). Beim Erkalten scheidet sich das Ammoniaksalz der gewünschten Sulfosäure in großen, harten, bernsteinfarbenen Würfeln aus. Diese wiegen nach dem Isolieren ca. 100 g. Die Mutterlauge des Ammoniaksalzes wird im Großen mit Kalk auf Ammoniak verarbeitet.

100 g p-Nitrochlorbenzol
100 g H₂SO₄
100 proz.
280 g Oleum
25 proz.

Die p-Nitrochlorbenzolsulfosäure findet ferner ausgedehnte Verwendung zur Gewinnung der Diamidodiphenylaminsulfosäure, sowie der Amido-

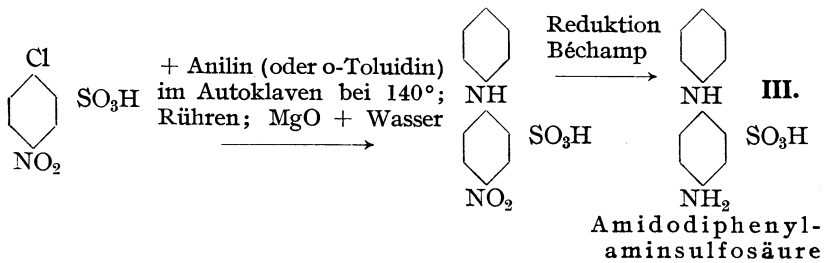
diphenylaminsulfosäure. Die nachstehenden Formelbilder erläutern deren Bildungsweise:

1. Diamidodiphenylaminsulfosäure.



Dieses Zwischenprodukt (I.) gibt mit ⁷Amidonaphtholsulfosäuren zu Azofarben kombiniert wertvolle dunkle Baumwollfarbstoffe.

2. Amidodiphenylaminsulfosäure (III.), resp. Amidophenyl-Tolylamin-Sulfosäure.



Diese Komponente (III.) liefert die Nerole der A.G.F.A. in Berlin, das sind Disazofarbstoffe, erhalten durch Kuppeln mit α -Naphthylamin und darauffolgendes nochmaliges Kuppeln mit Schäffersalz oder andern Azokomponenten.

Es sei hier daran erinnert, daß nicht nur Halogenatome, sondern auch Nitrogruppen und Sulfogruppen durch Phenyl- resp. Arylamine ersetzt werden können. Die leichte Beweglichkeit der Nitrogruppen ganz besonders im Anthrachinonkern ermöglicht es, wichtige Anthrachinonverbindungen zu gewinnen, auf welche wir hier nicht eintreten können. Auch geben viele hochnitrierte Benzolderivate Anlaß zu interessanten Kondensationsprodukten.

Darstellung einer Amidonaphtholsulfosäure aus der Oxynitrosoverbindung (Chinonmonoxim):

1.2.4-Amidonaphtholsulfosäure aus β -Naphthol.

1. Nitroso- β -Naphthol. In einem Glasstutzen von 3 l Inhalt löst man 100¹⁾ g β -Naphthol in 90 g Natronlauge von 35 Proz. und 1 l Wasser bei 50°. Zu dieser Lösung, welche deutlich, aber schwach auf Thiazolpapier reagieren soll, gibt man 50 g Natriumnitrit 100 Proz. und stellt das Gemisch mit Wasser und Eis auf 21 und 0°. Innert 3 Stunden läßt man unter sehr gutem Rühren ca. 220 g Schwefelsäure von 40 Proz. zulaufen. Die Lösung soll zum Schlusse deutlich kongosauer sein und auf Nitritpapier reagieren. Nach 10 Stunden filtriert man auf einer großen Nutsche ab und wäscht das Nitrosonaphthol gründlich aus. Es ist chemisch rein, vorausgesetzt, daß das β -Naphthol es auch war.

100 g
 β -Naphthol
90 g NaOH
35 Proz.
1 l H₂O
50 g NaNO₂
220 g H₂SO₄
40 Proz.

2. Reduktion und Umlagerung zur Amidonaphtholsulfosäure. Das feuchte (also nicht getrocknete) Nitrosonaphthol wird in einem Glasstutzen mit wenig Wasser angerührt und mit Eis auf 5° abgekühlt. Zu dem homogenen Teig gibt man auf einmal 260 g Natriumbisulfidlösung (ca. 25 Proz. SO₂). Das Nitrosonaphthol geht in kurzer Zeit in Lösung, eventuell gibt man noch vorsichtig etwas verdünnte Natronlauge hinzu.

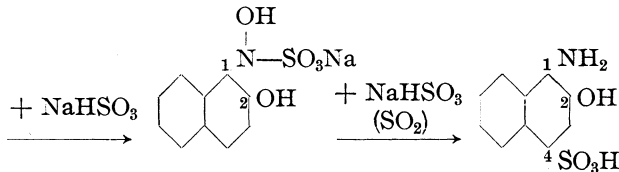
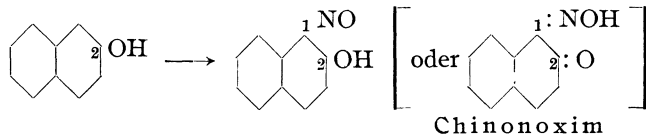
260 g Bisulfid
25 Proz.

Die Lösung enthält noch harzige Bestandteile, sie wird daher filtriert. (Durch Aussalzen der gebildeten Hydroxylaminsulfosäure erhält man das Elsäßergrün N oder Dioxin N des Handels, einen Farbstoff, der im Kattundruck eine gewisse Rolle spielt; der Eisenlack ist sehr lichtecht.)

¹⁾ Wir setzen hier kein ganzes Molekül an, da dies zu große Volumina bedingen würde.

Das Volumen der filtrierten Lösung beträgt ca. $1\frac{1}{4}$ l. Man bringt sie in einen Stutzen und versetzt bei 25° mit 100 g Schwefelsäure von 66° Bé, die mit 200 g Wasser verdünnt wurde. Die Lösung soll zum Schlusse stark mineralsauer reagieren (s. S. 22). Nach 1 Stunde erwärmt man sie vorsichtig auf 50° und läßt über Nacht stehen. Der Inhalt des Bechers erstarrt zu einem festen Kuchen von freier Amidonaphtholsulfosäure. Diese wird abfiltriert und mit Wasser gründlich ausgewaschen. Die Ausbeute beträgt, auf das angewendete β -Naphthol berechnet, ca. 90 proz.

Formulierung:



„Dioxin“ Amidonaphtholsulfosäure 1.2.4.

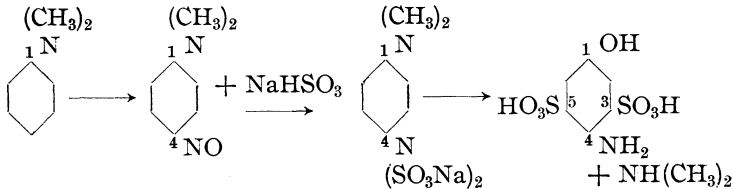
Derartige Amidonaphthole können nicht wie andere Amine diazotiert werden, denn bei der Behandlung mit Mineralsäure und Natriumnitrit entstehen Chinone und nur Spuren der gewünschten Diazoverbindungen. Dagegen gelingt es, diese Diazokörper in quantitativer Weise zu gewinnen, wenn man die freie Säure so, wie sie nach dem Abfiltrieren und Auswaschen vorliegt, in konzentrierter Suspension mit Nitrit behandelt in Gegenwart von einem Molekül Chlorzink oder einer sehr kleinen Menge Kupfersalz. Beide Methoden werden ausgeübt, die Patentliteratur gibt das Wissenswerte (DRP. 171 024 G.).

Die Amidonaphtholsulfosäure 1.2.4 bildet das Zwischenprodukt zu wichtigen ortho-Oxyazofarbstoffen, die gleichzeitig von Kalle, Geigy und der B.A.S.F. entdeckt wurden. Sie geben, mit den Naphtholen gekuppelt, sehr echte blauschwarze Chromierungsfarbstoffe, die Nitroderivate (Sandmeyer-Hagenbach) sind die billigsten Wollchromschwarze des Handels und werden an Echtheit kaum übertroffen (Eriochromschwarz T und A).

Interessant ist ferner, daß derartige Amine in Orthostellung zum Hydroxyl mit α -Naphthol kuppeln. So entsteht aus der 1.2.4-Amidonaphtholsulfosäure, resp. deren Diazokörper, mit stark alkalischer α -Naphthollösung quantitativ das Ortho-Oxy-Azoprodukt (Eriochromblauschwarz B von Geigy). Diese Diazokörper sind so beständig, daß sie mit Mischsäure in Schwefelsäure glatt nitriert werden können; die Nitrodiazoverbindungen geben die obenerwähnten Chromschwarze.

Die eben erwähnte Methode der Sulfurierung mit schwefliger Säure findet ferner Anwendung bei der Darstellung der Amidophenoldisulfosäure aus Nitrosodimethylanilin und Natriumbisulfit. Bei der Umlagerung zu der Disulfosäure wird gleichzeitig die Dimethylamidogruppe abgespalten, unter Bildung des p-Aminophenolderivates.

Formulierung:

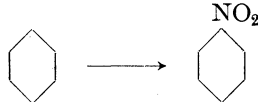


Dabei entsteht also reines Dimethylamin, ein Handelsprodukt.

2. Nitrierungen und Reduktionen.

Nitrobenzol¹⁾.

Formulierung:



Bei der Nitrobenzolfabrikation ist die richtige innige Mischung der Komponenten eine Hauptbedingung; ist diese erfüllt, so ist es ein Leichtes, gute Ausbeuten zu erzielen. Man mischt in einem Becher aus Porzellan mit gut schließendem Deckel oder in einem Glaskolben (Abb. 10) unter energischem Rühren 100 g Benzol mit einer Mischung von 110 g Salpetersäure (spez. Gew. 1,44 = 44° Bé) und 170 g konz. Schwefelsäure von 66° Bé. Will man ganz sicher sein, daß die Nitrierung glatt verläuft, so kann man auch Säure von spez. Gew. 1,46 (= 80 proz. HNO₃ = 46° Bé) nehmen, im Großen kommt man aber mit einer Säure von 1,44 (= 75 proz. HNO₃) gut aus. Durch Außenkühlung hält man auf 50° Innentemperatur, die Dauer des Eintropfens der Säure beträgt ca. 1/2 Stunde. Wenn alles gemischt ist, rührt man noch 2 Stunden bei 50° und geht zuletzt bis 60°. Das Nitrobenzol schwimmt auf der Säure, die ein spezifisches Gewicht von ca. 1,236 hat. Man trennt im Scheidetrichter, wäscht es zuerst mit wenig Wasser aus, dann mit verdünnter Sodalösung und zuletzt wieder mit Wasser. Dann prüft

100 g Benzol
 110 g HNO₃
 1,44 sp. Gew.
 170 g H₂SO₄
 66° Bé

¹⁾ S. auch Ullmann, Enzyklopädie d. techn. Wissenschaften.

man mit Lackmus und destilliert direkt. Zuerst geht etwas Wasser und ganz wenig Benzol über, dann das reine Nitrobenzol. Wenn das zur Verwendung kommende Benzol rein war, so erhält man auch im Laboratorium ausgezeichnete Ausbeuten, aus 100 g Benzol z. B. ca. 150 g reines Nitrobenzol SP. 205°.

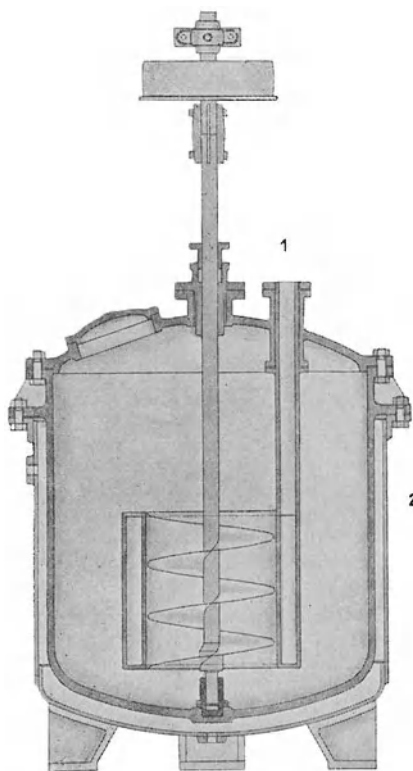


Abb. 10. Nitrierkessel mit Schraubentrührer und Außen- und Innenkühlung (Maßstab 1:30).

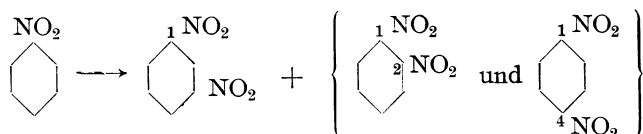
1 Zulaufrohr für das Wasser der Innenkühlung,
2 Heiz- und Kühlmantel.

Technische Bemerkungen. Das Nitrobenzol ist eines der größten Produkte der Farbentechnik. Es dient zur Gewinnung von Anilin und Benzidin, ferner werden daraus die wichtigen Nigrosine dargestellt. In der Technik setzt man zur Darstellung von Nitrobenzol auf einmal bis 1500 kg Benzol an und erhält Ausbeuten von 98%. Mit so großen Ansätzen dauert die Operation gegen 12 Stunden, die Salpetersäure wird bis auf 97% verbraucht. Man kontrolliert den Verlauf der Nitrierung sogar durch quantitatives Bestimmen der in dem Säuregemisch verbleibenden Salpetersäure. Die Abfallsäure soll zum Schluß nur noch 1% Salpetersäure enthalten (Bestimmung im Lunge'schen Nitrometer). Das Nitrobenzol wird meistens ohne weitere Reinigung verwendet, zur Reindarstellung wird es immer im Vakuum destilliert.

Die Abbildungen 10 und 11 geben einen Nitrierkessel mit Innenkühlung, wie er für aromatische Kohlenwasserstoffe verwendet wird, sowie einen Scheidetrichter mit unten angebrachtem Hahnen aus Hartblei oder Steinzeug und Schauglas (sog. Lunette). Die Nitrierungsapparate für Benzol müssen homogen verbleit werden, da die zum Schlusse erhaltene Abfallsäure Eisen wegen der zu großen Verdünnung angreift.

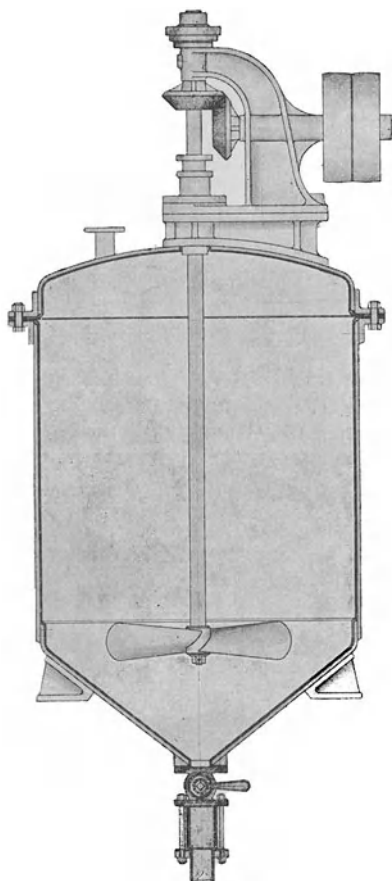
m-Dinitrobenzol aus Nitrobenzol.

Formulierung:



Das 1.3-Dinitrobenzol, immer einfach Dinitrobenzol genannt, wird aus dem Mononitrobenzol erhalten. Man nitriert zu diesem Zwecke stets das fertig gebildete, rohe Nitrobenzol. Es ist nur nötig, nach vollständiger Mononitrierung die Abfallsäure der ersten Nitrierung abzuziehen. Ferner geht es nicht an, das Benzol sofort mit viel Salpetersäure reagieren zu lassen, da sonst Explosionen entstehen können. Auch ist es unerlässlich, daß möglichst energisch gerührt wird, denn besonders in der Technik ist eine ungenügende Mischung außerordentlich gefährlich. Wenn sich durch Stillstand des Rührwerkes zwei Schichten von Kohlenwasserstoff einerseits und Nitriersäure andererseits bilden sollten, so ist die Säure sofort bei stehendem Rührer abzuziehen. Es sind Fälle in der Technik bekannt, wo durch nachträgliches Einschalten des Rührwerkes durch plötzliche Überhitzung furchtbare Explosionen entstanden sind (Rummelsburg bei Berlin)¹⁾.

In einen Sulfurationsbecher von 500 ccm Inhalt gibt man 123 g Nitrobenzol. Dann läßt man unter sehr gutem Rühren, am besten mit einem Propeller oder auch Wittschen Glockenrührer, der aber ganz in die Flüssigkeit eintauchen soll, innert einer $\frac{1}{2}$ Stunde bei 100° eine Mischung von 450 g konzentrierter Schwefelsäure von 66° Bé und 140 g Salpetersäure von 47° Bé (spez. Gew. 1,48 = 88proz.) eintropfen. Die Temperatur darf bis 115° steigen, aber man reguliert das Zutropfen so, daß diese nicht überschritten wird. Ist alles gemischt, so läßt man vorteilhaft noch eine $\frac{1}{2}$ Stunde weiterrühren. Den Sulfurationsbecher deckt



123 g Nitrobenzol

400 g H_2SO_4
 66° Bé

140 g HNO_3
 47° Bé

Abb. 11. Scheidetrichter und Extraktionsapparat mit Propellerrührer und Schauglas (Maßstab 1:30).

¹⁾ Die Explosion in Rummelsburg entstand bei der Nitrobenzolfabrikation.

man mit einem geteilten Bleiblech, damit keine Dämpfe entweichen können. Die Nitrierung verläuft sozusagen quantitativ.

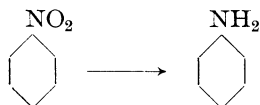
Dann läßt man auf ca. 70° erkalten und gießt die Mischung unter gutem Rühren in $\frac{1}{2}$ l kaltes Wasser. Es entweichen etwas Stickoxyde (Abzug). Das rohe Dinitrobenzol fällt sofort als feste krümelige Masse aus. Man dekantiert von der Abfallsäure und schmilzt das Produkt mit ca. einem $\frac{1}{2}$ l Wasser. Nach dem Erkalten und Abgießen des Waschwassers wiederholt man diese Operation unter Zusatz von so viel Soda, daß das Wasser stark alkalisch auf Lackmus reagiert. Zum Schluß kann man das Dinitroprodukt bei 80° mit 500 ccm Wasser, dem man 10 ccm Natronlauge von 30 proz. beifügt, durchquirlen. Man erhält auf diese Weise ein Dinitrobenzol, welches einen Erstarrungspunkt von rund 80° hat und durch Sodalösung fast nicht gefärbt wird. Man trocknet bei 90° im Trockenschrank und erhält beim Erkalten einen kristallinischen Kuchen von ca. 150 g Gewicht.

10 ccm NaOH
30 proz.

Technische Bemerkungen. Das technische Produkt ist meistens nicht ganz so rein, es enthält ca. 3% p-Dinitro- und 1% o-Dinitrobenzol (siehe auch m-Phenylendiamin). Das Dinitrobenzol ist sehr giftig. Die Arbeiter, die damit zu tun haben, müssen ihre Kleider stets in der Fabrik wechseln und Rauchmasken tragen. Es dringt sogar durch die Haut ins Blut und erzeugt akute Cyanose, eine Vergiftung, bei der die Lippen des Vergifteten blau werden.

Anilin aus Nitrobenzol.

Formulierung:



Für die Darstellung von Anilin aus Nitrobenzol verwenden wir einen eisernen, autogen geschweißten Reaktionskessel, wie Abbildung 6 (Seite 13) zeigt¹⁾. In den Apparat, der mit Kühler und Tropftrichter versehen wird, gibt man 200 g feine Eisenspäne, 300 ccm Wasser und 20 ccm Salzsäure (30 proz.). Um das Eisen anzuzüchten, kocht man die Mischung während 10 Minuten. Dann tropft man unter stetem raschen Rühren (das Eisen muß durcheinander gewirbelt werden) innert $\frac{3}{4}$ Stunden bei Kochtemperatur 123 g Nitrobenzol hinzu. Unter starker Erhitzung wird das Nitrobenzol zu Anilin reduziert und das Eisen zu Fe_3O_4 oxydiert. Man koche ununterbrochen unter Rückfluß, bis das

200 g Fe
300 ccm H₂O
20 ccm HCl

1 Mo Nitrobenzol = 123 g

¹⁾ Den gleichen Apparat verwendet man mit gutem Erfolge für die Sulfurierung mit Oleum. Er ist unzerbrechlich und daher im Gegensatz zu Glas oder Porzellan ganz ungefährlich.

in den Kühler herablaufende Destillat farblos ist. Dann gibt man zu der Reduktionsflüssigkeit 15 g Soda und treibt das Anilin mit Wasserdampf über. Den Dampf führt man durch den Stutzen ein, in welchem das Thermometer steckt, den Kühler setzt man mittelst eines gebogenen Glasrohres auf die Hauptöffnung auf. Den dritten Stutzen läßt man verschlossen.

15 Na₂CO₃
oder CaO

Das Anilin ist in Wasser löslich, und zwar lösen 100 g Wasser 3 g Anilin. Daher muß man zu der wässrigen Suspension so viel Kochsalz zugeben, daß eine 20proz. Kochsalzlösung entsteht, in welcher Anilin ganz unlöslich ist. Nach mehrstündigem Stehen kann man darauf im Scheidetrichter trennen und das Anilin über freier Flamme destillieren. Die ersten Anteile enthalten Spuren von Benzol und etwas Wasser, die Hauptfraktion geht zu 99proz. bei 182° über. Die Ausbeute beträgt aus 123 g Nitrobenzol ca. 85 g Anilin.

Technische Bemerkungen. Im großen wird das Anilin mittelst Dampf übergetrieben, der schon mit Anilin gesättigt ist, d. h., man speist den Dampfkessel mit dem Abwasser der Dampfdestillation. Weiler-ter-Meer dagegen extrahiert das Anilinwasser einfach mit Nitrobenzol, wodurch die Base vollständig aus der Flüssigkeit entfernt wird. Das Nitrobenzol + Anilin wird dann direkt reduziert, wie oben angegeben. Dadurch sind Dampfkessel mit Anilinwasser, welche immerhin gewisse Unzulänglichkeiten mit sich bringen, unnötig. (Abb. 9, 10 und 11 zeigen die betreffenden Apparate der Technik).

Das Eisen wird im großen allmählich zugegeben und auch weniger Wasser genommen. Die technischen Ausbeuten können als fast quantitativ bezeichnet werden, man erhält aus 100 kg Benzol ca. 110 kg reines Anilin. Dieses wird in Mengen von 10 000—30 000 kg im Vacuum destilliert. Die Heizung erfolgt immer durch ein System von Dampfschlangen, das im Innern des Kessels angebracht ist.

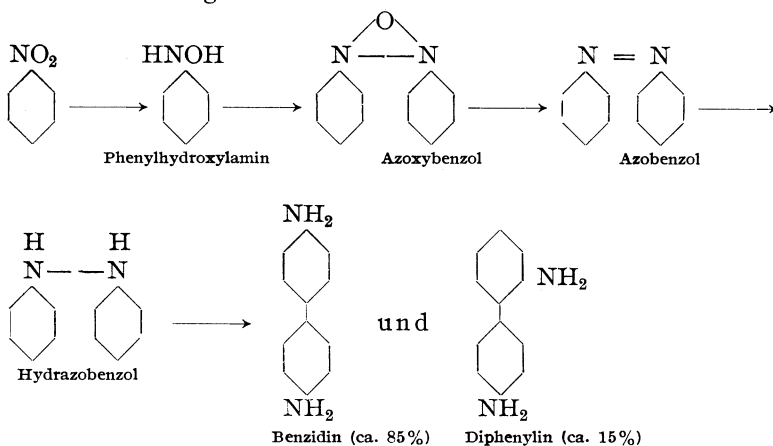
Mit der Einführung der Anilinfabrikation hat die Farbenindustrie ihren ersten Aufschwung genommen, denn das Anilin ist eines ihrer größten Produkte geblieben. Es wurde zuerst in England hergestellt und wird heute zu 40—50% für Anilinschwarz verbraucht. In den letzten Jahren benützt man das Anilin in der Form von Thiocarbanilid als Zusatz zur Kautschukmasse, da dies die Vulkanisierzeit bis auf ein Drittel heruntersetzt, wodurch, neben der besseren Ausnutzung der teuren Vulkanisiergefäße, auch der Nerv (Zähigkeit) des Materials zunimmt. p-Phenylendiamin hat einen doppelt so starken Einfluß, wegen seiner doppelt so großen Basizität, dagegen wirkt überraschender Weise m-Phenylendiamin gar nicht. Die Zusätze betragen zwischen 1—3%. Auch p-Nitrosodimethylanilin und besonders Hexamethylentetramin wird neben dem Thiocarbanilid verwendet. Wahrscheinlich wird heute ebenso viel Anilin in der Kautschukindustrie verwendet, als in der sog. Anilinfarbenindustrie und für Anilinschwarz.

Benzidin aus Nitrobenzol.

Die Reduktion des Nitrobenzols zu Hydrazobenzol erfolgt in stark natronalkalischer Lösung mit Gußeisenspänen, die die gleichen Eigen-

schaften haben müssen, wie das für die Béchamp-Brimmeyrsche Reduktion verwendete Eisen. Es ist nötig, diese Späne sorgfältig zu entfetten, da sonst zu große Mengen Bohröl in das Benzidin gelangen. Ferner muß das Eisen sehr fein pulverisiert sein, denn nur Oberfläche ist wirksam. Es gelingt nun mit Natronlauge, Wasser und Eisenspänen, das Nitrobenzol stufenweise und quantitativ zu Hydrazobenzol zu reduzieren, wenn auch die letzte Stufe recht heikel ist. Man verfährt daher oft etwas anders, als in dem DRP. 138 496 angegeben ist. Diese Variation soll dann an ihrem Orte besprochen werden.

Formulierung:



Die Apparatur des Laboratoriums ist die auf Seite 63 Abb. 12 gegebene. Da die Eisenspäne dem Mischen einen großen Widerstand entgegensetzen, muß man bedeutend stärkere Maschinen verwenden als sonst im Laboratorium. Wir brauchen entweder einen 1 HP-Wassermotor oder einen Elektromotor, der eine größere Anzahl von Riemenscheiben drehen kann. Das Thermometerrohr läßt man im Kleinen wegen des zu großen Widerstandes am besten weg und mißt die Temperatur des Ölbad.

123 g Nitrobenzol
30 g NaOH
60 Proz.

400 g Fe
(evtl. 500)
80 g NaOH
60 Proz.

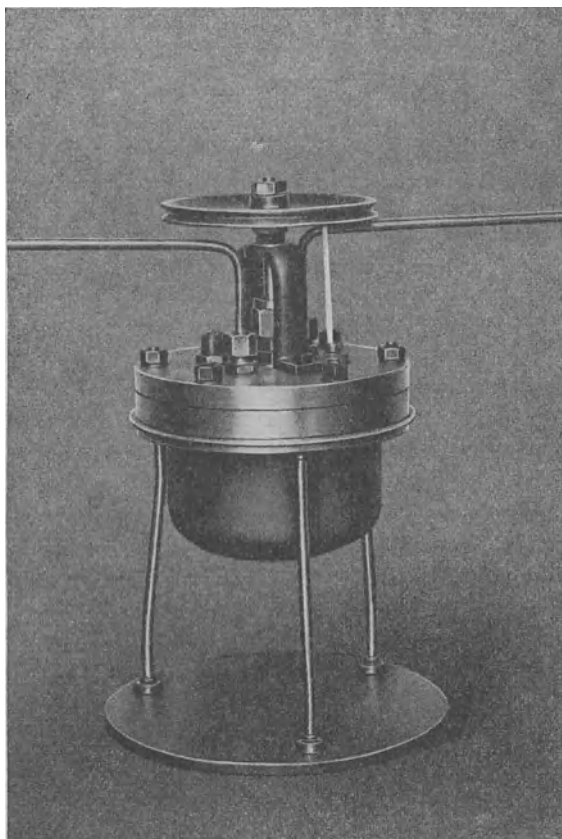
In den Reduktionskessel bringt man zuerst 123 g Nitrobenzol und 30 g Natronlauge von 60 Proz. NaOH. Dieses Gemisch erhitzt man auf 125°, das Ölbad also auf ca. 140°. Man setzt einen Rückflußkühler auf, weil immer etwas Wasser abdestilliert, welches Nitrobenzol und Reduktionsprodukte mitreißt. Zu der bewegten Mischung gibt man nun innerhalb einer halben Stunde 400 g feinst gemahlene Eisenspäne, die man mit 80 g Natronlauge von 60 Proz. NaOH bei 120° angeätzt hat. (Das Alkali greift das Eisen unter Wasserstoffentwicklung an, es entweichen

stark riechende Phosphorverbindungen. Das angeätzte Eisen sieht wie feuchter Sand aus und durch die Wirkung der Luft backt es leicht zu festen zementartigen Massen zusammen, was sich besonders im Großen sehr unangenehm bemerkbar macht.)

Die Reduktion setzt rasch ein und ist, wenn alles Eisen eingetragen in 2—3 Stunden bei 125° leicht zu Ende zu führen. Man kühlt nun immer unter Rühren, ab. Das Rührwerk darf nicht stille stehen, da sonst der Rührer nicht mehr in Bewegung zu bringen ist. Wenn die Temperatur auf 75° gefallen ist, gibt man 300 ccm Benzol zu und rührt 5 Minuten lang, öffnet dann den Apparat und schüttet das gelöste Azobenzol in einen Destillierkolben. Es soll sich sozusagen gar kein Eisen suspendiert haben, denn bei dieser Konzentration der Natronlauge entstehen nur in ganz seltenen

Fällen Emulsionen. Man wiederholt diese Operation noch dreimal bei 75°, wodurch das Azobenzol vollkommen ausgezogen wird. (Große Vorsicht wegen Feuersgefahr!)

Man kann nun auch direkt weiter zum Hydrazobenzol reduzieren, aber ich möchte dieses Vorgehen nicht empfehlen, da fast immer untrennbare Emulsionen entstehen, d. h. das Hydrazobenzol läßt sich vom Eisenschlamm nicht trennen. Will man das Verfahren (es ist das-



300 ccm Benzol

Abb. 12. Reaktionskessel aus Gußeisen mit Rührer für 1 Atm. Überdruck: Gewicht 12 kg; Ölbad aus Kupfer.

jenige des obenerwähnten Patentes) dennoch durchführen, so gibt man statt zu extrahieren, einfach 300 ccm Benzol zu und erniedrigt die Temperatur auf 80°. Auch ist es nötig, noch 50 g Natronlauge von 60 proz. NaOH beizufügen, da sonst mit der Zeit ein harter Zement entsteht. Zur Erreichung einer vollkommenen Reduktion müssen dann noch etwa 200 g Eisenspäne zugegeben werden; das Ende der Reaktion erkennt man an dem Farbloswerden der Benzollösung. Die Abscheidung des Hydrazobenzoles erfolgt wie bei dem Azobenzol.

Das Azobenzol erhält man durch Abdestillieren des Lösungsmittels vollkommen rein. Die Lösung muß vor dem Verdampfen mit Kohlensäure von der Natronlauge befreit und filtriert werden. Die Ausbeute ist gegen 100 proz. der Theorie, also ca. 90 g.

Reduktion zu Hydrazobenzol.

Reduktion mit Zinkstaub. In einem Gefäß aus Eisen oder Glas mit energischem Rührer und Rückflußkühler werden 91 g Azobenzol (= $\frac{1}{2}$ Mol.) mit 250 g Alkohol und 200 g Natronlauge von 30 proz. NaOH auf 45° erwärmt. Dann streut man in kleinen Portionen so lange Zinkstaub hinzu, bis die Lösung nur noch schwach gelblich ist. Man braucht, je nach der Güte des Zinkstaubes, 220—250 g. Die Temperatur soll währenddessen nicht über 60° steigen, da sonst leicht Anilin entsteht. Wenn Entfärbung eingetreten ist, filtriert man durch eine Nutsche rasch ab, teigt den Zinkstaub sofort mit 100 ccm Alkohol von 90 proz. an, kocht rasch auf und filtriert zur ersten Portion. Diese Extraktion wird wiederholt. Der Zinkstaub ist selbstentzündlich, man darf ihn daher nicht einfach in den Kehrichteimer werfen.

Die alkoholisch-wässrige Lösung trennt sich in zwei Schichten, die obere enthält das Hydrazobenzol, die untere das Natrium-Zinkat. Man trennt im Scheidetrichter und sättigt die Lösung vor dem Verdampfen des Alkohols mit Kohlensäure. Dann destilliert man möglichst viel Alkohol ab und gibt zu dem Rückstand unter Schütteln 200 ccm Wasser. Das Hydrazobenzol fällt zuerst ölig aus, dann erstarrt es zu groben Krystallbrocken. Es ist nach dem Abfiltrieren zur Weiterverarbeitung vollkommen rein genug. Die Ausbeute an Trockensubstanz ist quantitativ (92 g).

Variante: Man löst wieder 91 g reines Azobenzol in 250 ccm Alkohol und gibt noch 250 ccm 20 proz. Ammoniak hinzu. In diese Suspension leitet man einen raschen Strom von Schwefelwasserstoff; sie erwärmt sich dadurch beträchtlich, wird dunkler und dann rasch farblos. Die ganze Reduktion ist in $\frac{1}{2}$ —1 Stunde beendet. Beim Erkalten scheidet sich das Hydrazobenzol in prachtvoll glänzenden.

farblosen bis gelblichen Krystallen aus. Man filtriert nach 12 Stunden ab und wäscht mit etwas Wasser nach. Ausbeute gegen 92 g.

Diese Art der Darstellung hat den großen Vorteil, daß gar kein Anilin entsteht, wenn man nicht über 60° geht und wenn die Einwirkung des Schwefelwasserstoffes nicht zu lange andauert.

Umlagerung des Hydrazobenzoles zu Benzidin.

Wegen der leichten Oxydierbarkeit des Hydrazobenzoles verarbeitet man dieses wenn möglich sofort in feuchtem Zustande. Die Umlagerung muß mit schwefelsäurefreier Salzsäure erfolgen, da sich das Benzidinsulfat nicht löst¹⁾. In die gereinigte Säure trägt man das feinverteilte Hydrazobenzol vorsichtig ein. In unserem Falle genügen gerade 1,2 g Molekül technische Salzsäure (von 30 proz. HCl), welche bewirkt, daß die Reaktion auch am Ende stark kongosauer ist. Durch Zugabe von 100 g Eis hält man vorsichtigerweise die Umlagerungstemperatur möglichst niedrig. Das Hydrazobenzol kann rasch eingetragen werden. Man rührt nun fortwährend ca. 5 Stunden lang und erhitzt dann innerhalb einer Stunde auf 80°, wobei alles Benzidin und Diphenylin in Lösung geht. Oft bilden sich in diesem Stadium ölige Tropfen von Azobenzol, aber nur, wenn die Umlagerungstemperatur viel zu hoch war oder wenn stark oxydiertes Hydrazobenzol verwendet wurde. Man läßt so weit erkalten, daß der Niederschlag gut filtrierbar wird, was bei 60° fast immer der Fall ist. Besonders bei der Reduktion mit Schwefelammonium entsteht ein ziemlich großer Niederschlag von Schwefel, den man warm abfiltriert. Den Filtrückstand wäscht man mit ca 50 ccm Wasser von 60° aus. Die Lösung des Benzidins erscheint immer blau- bis rotviolett gefärbt. Das entstandene Benzidinchlorhydrat wird nun mit der berechneten Menge Schwefelsäure oder Bisulfat (billigste Form der Schwefelsäure!) gefällt. Wir brauchen hierzu rund 55 g Schwefelsäure von 66° Bé. Das Benzidinsulfat fällt augenblicklich als dicker krystallisierter Niederschlag aus. Man kann es also schon nach wenigen Minuten abfiltrieren und mit Wasser von 0,5 proz. Schwefelsäuregehalt gründlich auswaschen. Dann wird es noch einmal mit 400 ccm Wasser verrührt und mit ca. 50 g Soda dauernd alkalisch gemacht. Die Umsetzung des Sulfates ist zu beschleunigen, da es sich zeigt, daß sich das Salz schon nach wenigen Stunden mit Soda nicht mehr so rasch umsetzt. Die Mutterlauge des Benzidinsulfates ist dunkelgefärbt und gibt beim Alkalischemachen mit Soda eine

ca. 120 g
HCl 30 proz.

100 g Eis

55 g H₂SO₄
66° Bé

50 g Soda

¹⁾ Schwefelsäurefreie Salzsäure erhält man, indem man 15 proz. technische Säure so lange mit Chlorbaryumlösung mischt, bis keine Fällung mehr entsteht.

Fällung von ca. 8 g Diphenylin. Die freie Benzidinbase, welche immer ein wenig nachdunkelt, scheidet sich als grauweiße flockige Masse aus. Sie wird abfiltriert und mit wenig kaltem Wasser gut gewaschen. Das getrocknete Produkt hat einen scheinbaren Reinheitsgehalt von 98 proz., beim Destillieren bleiben jedoch immer ca. 5 proz. des Gesamtgewichtes in Form von Pech zurück. Bei exakter Arbeit, die nicht ganz leicht ist,

erhält man aus einem Molekül Nitrobenzol ca. 80 g reinste destillierte Benzidinbase (SP. 405°, 240° bei 15 mm).

Technische Bemerkungen. Die Fabrikation des Benzidins ist mit der Zeit eine der wichtigsten Operationen der Farbentechnik geworden, da die daraus

hergestellten Baumwollfarben buchstäblich unentbehrlich sind. Der Preis des Produktes war vor dem Kriege wegen der starken Konkurrenz der einzelnen Werke sehr niedrig, ca. Fr. 2,90 pro kg. Während die Reduktion des Nitrobenzoles noch vor 15 Jahren nur mit Natronlauge, Methylalkohol und Zinkstaub erfolgte, so hat sich die Lage heute

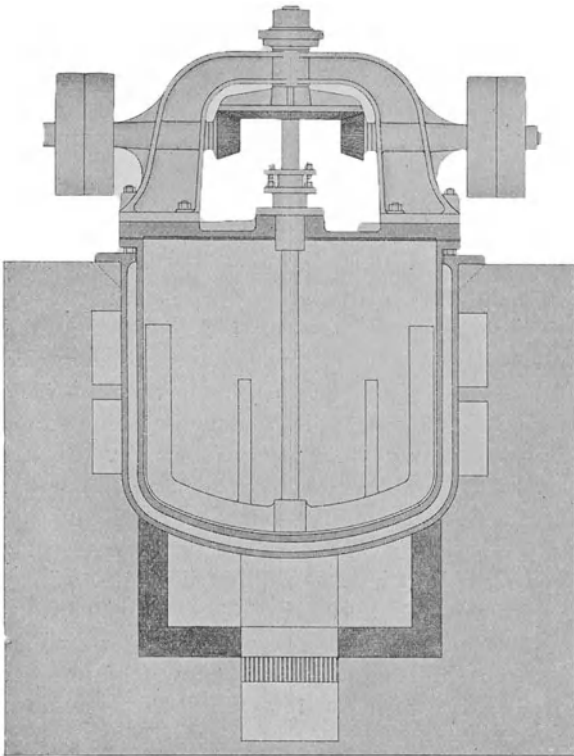


Abb. 13. Ölbadkessel mit Doppelrührbock für zähe Schmelzen (Maßstab 1:25).

vollständig verschoben. Es gibt nur noch zwei Verfahren, die bestehen können. Das eine, das wir behandelten, ersetzt die teuren Reduktionsmaterialien durch das billige Eisen. Dieses wird wieder als Eisenoxyd gewonnen und geht in den Hochofenprozeß zurück. Oft nimmt man, wie wir es auch taten, für die letzte Reduktionsstufe statt des Eisens Zinkstaub, aber es ist im Betriebe vorteilhafter, auch diese Phase mit Eisenpulver zu Ende zu führen. Wenn man zuerst das Azobenzol isoliert, dann sind die Schwierigkeiten nicht mehr groß, weil die Hauptmasse des Eisenschlammes entfernt ist. Aber auch die Reduktion des Azobenzoles mit Schwefelwasserstoff ist in Betracht zu ziehen,

da dieser bei gewissen Fabrikationen billig als Nebenprodukt abfällt. Zum voraus kann nicht gesagt werden, welches Verfahren vorzuziehen ist. Die Qualität des Eisens muß die gleiche sein, wir für die Béchampsche Reduktion, ferner müssen die Bohrspäne sorgfältig entfettet werden. Die Apparatur der Technik muß außerordentlich stark gebaut sein, da die zähe Eisenmasse dem Rührwerk einen großen Widerstand entgegengesetzt. Die Abb. 13 zeigt einen solchen Reaktionskessel mit Doppelrührbock. Der Rührer ist aber in diesem Falle etwas anders ausgebildet, nämlich pflugähnlich, damit die Schaufeln leichter durch den Eisenbrei hindurchgehen. Die Extraktion kann im Reduktionsgefäß selbst vorgenommen werden. Durch seitliche Stützen zieht man die Benzollösungen ab. Es soll aber auch besondere Extraktionsapparate geben, in denen das Eisen, getrennt von der Reduktion, ausgezogen wird. Auch umkippbare Kessel sind im Gebrauche, die eine leichte und rasche Entleerung ermöglichen. Derartige Apparate sind sehr schwer, haben aber gegenüber solchen, bei denen die Entleerung mit einem unteren Entleerungsstutzen erfolgt, den großen Vorteil, daß sich keine Transportschnecken vorfinden, welche sich sehr leicht verstopfen.

Die Trennung der Niederschläge von den Mutterlaugen wird immer mehr mit Zentrifugen bewerkstelligt, nur nicht die Filtration des Benzidiumsulfates, das häufig auf Nutschen (Abb. 14 u. 15) oder in Filterpressen gewonnen wird. Für das Diphenylin hat man bis heute keine Verwendung. Obschon der Verlust von 5% bei der Destillation die meisten Fabriken von dieser Arbeit abhält, kann ich dennoch aus eigener Erfahrung des Bestimmtesten behaupten, daß dieser Verlust nur ein scheinbarer ist.

Ganz besonders zeigt sich die Überlegenheit des destillierten Benzidins bei der Fabrikation komplizierter Trisazofarbstoffe. Hier wird der Mehrpreis durch die bessere Ausbeute mehr als wett gemacht. Farbstoffe, wie Direkttiefschwarz E. W. (s. d.) oder Dianilbraun 3 GN¹⁾, dargestellt aus ganz reinen Komponenten, werden solchen aus unreineren Materialien immer die Spitze bieten können. Es ist wohl kaum nötig, zu bemerken, daß alle Abfallprodukte, wie Natronlauge, unverbrauchtes Eisen und Lösungsmittel, auf das Sorgfältigste gewonnen werden.

Zum Schlusse möchte ich noch erwähnen, daß das zweite Verfahren, nämlich das elektrolytische, meiner Meinung nach trotz allen Schwierigkeiten mit der Zeit auch das Weiler-ter- Meer'sche verdrängen wird. Es hat den großen Vorteil, daß überhaupt kein Metall benötigt wird, denn seit Erlaß verschiedener Kriegsgesetze ist die Beschaffung billigen Zinkstaubes sehr erschwert. Zur Zeit gibt es allerdings nur eine einzige Fabrik, und nur in der Schweiz, welche dieses Verfahren mit Erfolg ausübt.

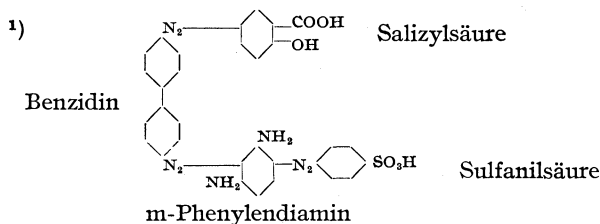


Abbildung 14
Steinnutsche für stark
saure Niederschläge
(Maßstab 1 : 30).

- 1 Vakuumanschluß.
- 2 Abdrückrohr für das Filtrat,
- 3 Abfußstutzen,
- 4 Anschluß an das Wasser oder an die Kanalisation zum Entleeren.

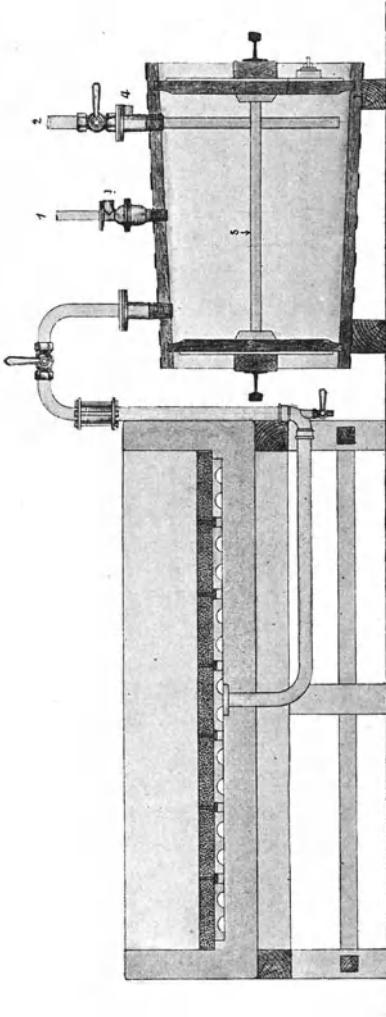
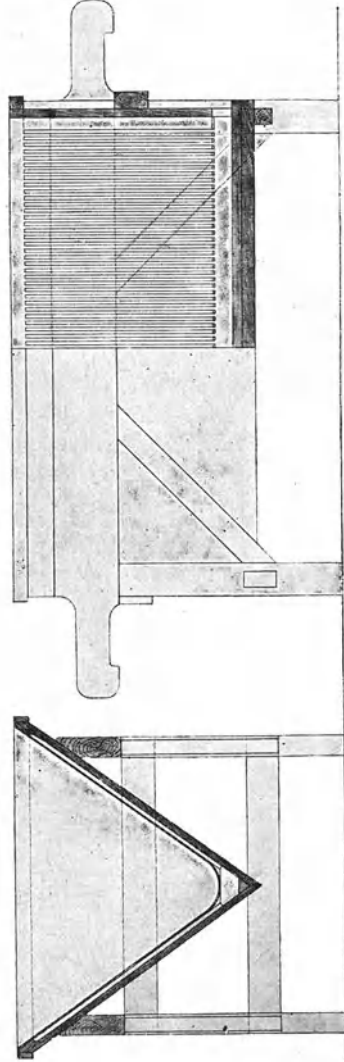
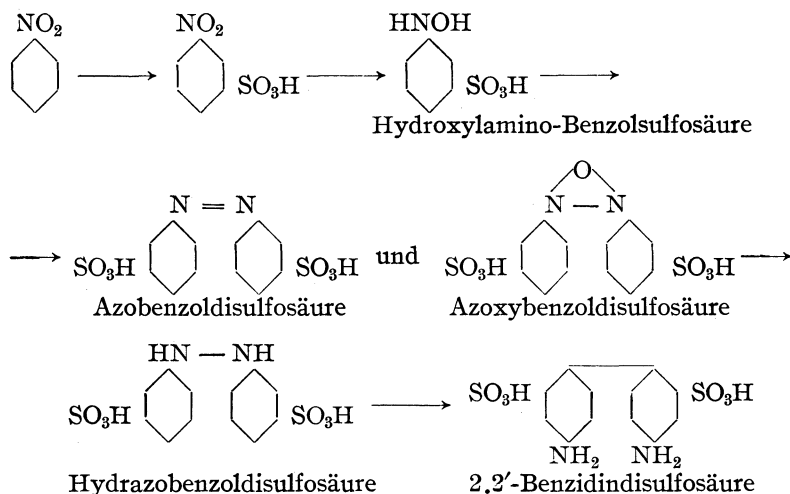


Abbildung 15
Transportabler „Bock-
filter“ für grobkristalli-
sierte Niederschläge
(Maßstab 1 : 25).



2,2'-Benzidindisulfosäure aus Nitrobenzol.

Formulierung:



Die Darstellung der Nitrobenzolsulfosäure wurde bei der Beschreibung der Metanilsäure eingehend besprochen. Das Reduktionsverfahren unterscheidet sich nur insofern von ähnlichen Reaktionen, als man hier absichtlich in verdünnter wässriger Lösung arbeitet und die Reduktion in drei Stufen vornimmt. Es ist möglich, mit einem Minimum an Ätznatron und Zinkstaub zur Benzidindisulfosäure zu gelangen.

Wenn das verwendete Natronsalz nicht ganz rein war, löst man den Preßkuchen von nitrobenzolsulfosaurem Natron, entsprechend 100 g Nitrobenzol, in ca 30 g Soda, so daß die Lösung genau lackmusneutral ist. Man stellt auf 1½ l und 10°, gibt dann 10 g Chlorammonium zu und rührt die Flüssigkeit mit einem Propellerrührer energisch. Darauf werden innerhalb 2 Minuten 120 g Zinkstaub teelöffelweise zugegeben. Durch hineingeworfenes feinzerschlagenes Eis hält man die Temperatur unter 20° und rührt 20 Minuten lang. Dann gibt man auf einmal 120 g Natronlauge 30proz. zu und erwärmt, ohne zu rühren, auf 70°. Die Lösung, die farblos war, färbt sich jetzt sofort infolge der Bildung von Azo- und Azoxybenzolsulfosäure orange-gelb. Dann läßt man mindestens 3 Stunden stehen, am besten aber über Nacht.

Am anderen Tage neutralisiert man vorsichtig, tropfenweise mit ca. 90 g konzentrierter Salzsäure, bis die Reaktion auf Thiazolpapier verschwunden ist. Dann wärmt man unter Rühren auf 80° und gibt

100 g Nitrobenzol als Sulfosäure
1500 ccm H₂O
10 g NH₄Cl
120 g Zinkstaub

120 g NaOH
30proz.

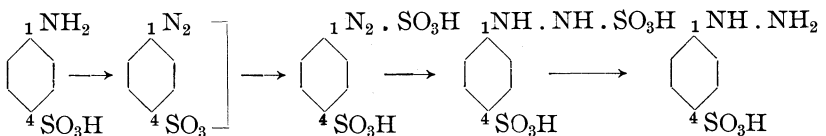
ca. 90 g
konz. HCl

40 g Zn-Staub wieder 40 g Zinkstaub zu. Sollte nach 5 Minuten keine Entfärbung eingetreten sein, so tropft man langsam immer bei 75—80°, weitere Salzsäure ein. Die Entfärbung, d. h. der Umschlag von einem schmutzigen Braun zu reinem hellem Grau, erfolgt, wenn der Neutralisationspunkt eingetreten ist, in weniger als 5 Sekunden. Die Lösung enthält nun die Hydrazinsulfosäure, ihr Volumen soll zirka 1,8 l betragen. Man filtriert sofort ab, um weitere Reduktion zur Metanilsäure zu verhindern, und wäscht den Zinkstaub gut aus. Dann kühlt man ab und versetzt bei 20° mit 120 g konzentrierter Salzsäure. Nach wenigen Minuten bildet sich ein glänzender Niederschlag von farblosen, harten Krystallen der 2,2'-Benzidindisulfosäure, und die Lösung wird durch Autoxydation gelb. Man versetzt sie daher, um sie zu entfärben, mit einigen ccm event. wenig SnCl_2 Zinnchlorürlösung. Obschon die Benzidindisulfosäure in Wasser außerordentlich schwer löslich ist (1 l Wasser löst weniger als 1 g), scheidet sich dennoch das Produkt sehr langsam aus. Man muß daher 2 Tage stehen lassen, um abfiltrieren und mit kaltem Wasser auswaschen zu können. Ausbeute ca. 65 g.

Technische Bemerkungen. Die Krystallisation der 2,2'-Benzidindisulfosäure dauert im Großen, wo man mit Volumina von 4000—5000 l zu rechnen hat, mindestens 3 Tage. Um eine rasche Abkühlung zu erreichen, führt man in die Holzkufe einfach eine Bleischlange, durch welche kaltes Wasser zirkuliert, ein. Die Sulfosäure muß wegen ihrer Schwerlöslichkeit indirekt diazotiert werden. Man löst sie zu diesem Zwecke in der nötigen Menge Soda und Wasser, mischt die neutrale Lösung mit Natriumnitrit und läßt das Gemisch in dünnem Strahle in Salz- oder Schwefelsäure fließen.

Phenylhydrazinsulfosäure aus Sulfanilsäure.

Formulierung:



51 g Sulfanilsäure Man löst $\frac{3}{10}$ Mol. technische Sulfanilsäure (100 Proz.) in ca. 200 ccm Wasser und 16 g Soda und kocht das überschüssige Anilin mit dem Wasserdampf weg. Die filtrierte Lösung kühlt man in einem Glasgefäß ab, versetzt mit 35 g konzentrierter Schwefelsäure und kühlt von außen auf 12°. Unter fortwährendem Rühren versetzt man innerhalb einer halben Stunde mit $\frac{3}{10}$ Mol. Natriumnitrit (= 21 g 100 Proz. in 50 ccm Wasser), bis die Reaktion auf Nitritpapier deutlich und bleibend ist. Die Diazosulfanilsäure fällt schön krystallisiert aus und wird, immer bei 12—14°, 21 g H_2SO_4 21 g NaNO_2

auf einer kleinen Nutsche abfiltriert. Den Rest der Krystalle spült man mit der Mutterlauge aus dem Diazotierbecher¹⁾.

Den so entstandenen Diazokörper trägt man in eine Mischung von 130 g Natriumbisulfatlösung (von 25 proz. SO₂) und so viel Natronlauge von 35 proz. ein, daß die Reaktion der Sulfatlösung auf Phenolphthaleinpapier deutlich ist. Je nach der Qualität des technischen Bisulfites braucht man 25—45 g. Verwendet man zu wenig davon, so verfärbt sich später die Hydrazinsulfosäure und scheidet Harze ab. Auch geht es nicht an, einfach festes käufliches Natriumsulfit zu verwenden, weil dessen SO₂-Gehalt zu schwankend ist. Durch Einstellen des Gefäßes in Eiswasser und durch gutes Rühren hält man die Temperatur unter 5°. Die Diazosulfanilsäure wird sofort in die Sulfophenyl-Azofosäure verwandelt und diese eine Stunde stehen gelassen.

130 g
NaHSO₃-
Lösung

25—40 g
NaOH 35 proz.

Sie kann nun auf verschiedene Weise in die Hydrazinsulfosäure umgewandelt werden. Am einfachsten ist folgender Weg, der auch in der Technik begangen wird. Man erhitzt die gelbe Lösung der Azosulfosäure in einer Porzellanschale zum Kochen und versetzt die kochende Lösung so lange mit 30 proz. Salzsäure, bis die Reaktion sehr stark mineralsauer ist. Diese Operation bedarf einer halben Stunde, damit die aus dem neutralen Sulfit freigesetzte schweflige Säure Zeit hat, reduzierend zu wirken (Abzug!). Sollte nachher keine Entfärbung der Lösung eingetreten sein, so kann man vorsichtig noch etwas Zinkstaub einstreuen. Nach dem Erkalten scheidet sich die Phenylhydrazinsulfosäure kristallisiert aus. Sie wird nach 12 Stunden filtriert und mit wenig Wasser gewaschen. Ausbeute ca. 50 g 100 proz.

ca. 225 g HCl
30° B_e

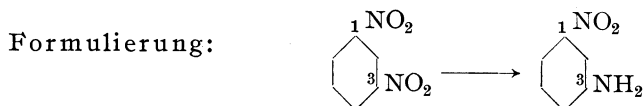
Die analytische Bestimmung erfolgt durch Kondensation einer größeren Menge der Substanz in essigsaurer Lösung mit Acetessigester und Wägen des gebildeten Pyrazolones.

Technische Bemerkungen. Die Darstellung derartiger Arylhydrazinsulfosäuren hat einen bemerkenswerten Aufschwung genommen. Diese Körper sind Ausgangsmaterialien von verschiedenen lichtechten, gelben und roten Farbstoffen, von denen ich einige weiter unten besprochen habe. Die meisten Amine der Benzolreihe lassen sich ganz analog in die entsprechenden Hydrazine umwandeln. Die Chlorphenylhydrazinsulfosäuren, Tolyhydrazinsulfosäuren u. a. m. werden viel fabriziert. Einige davon setzen der völligen Reduktion einen ziemlichen Widerstand entgegen, so daß die Abspaltung der Sulfogruppe, die an das Stickstoffatom gebunden ist, erst bei 110 bis 135° erfolgt. Derartige Sulfosäuren werden daher entweder im verbleiten Autoklaven auf die erforderliche Temperatur gebracht, oder man bedient sich dazu eines hübschen technischen Kunstgriffes. Man läßt nämlich die Salzsäure (auch H₂SO₄), welche die schweflige Säure in Freiheit setzen muß, bei Kochtemperatur in konzentrierter Form unter

¹⁾ Die feuchte Diazosulfanilsäure ist ganz ungefährlich; dagegen ist sie trocken sehr explosiv, so daß große Vorsicht am Platze ist!

das Niveau der Flüssigkeit fließen. Dadurch erhitzt sich die Reaktionsflüssigkeit sehr stark und die Säure hydrolysiert die Sulfohydrazinsulfosäure ohne Schwierigkeit. Ganz selten ist es nötig, wenig Zinnchlorür oder Zinkstaub zuzugeben. Die Dauer derartiger Hydrolysen und Reduktionen beträgt im Großen bei Ansätzen von $\frac{1}{2}$ kg-Mol. gegen 3 Stunden. Die Ausbeuten steigen bis 95% und die Krystallisation erfordert, wie bei jener der Benzidindisulfosäure, mehrere Tage.

m-Nitranilin aus m-Dinitrobenzol.



In einem Becher aus Eisen oder Glas von $1\frac{1}{2}$ l Inhalt erhitzt man 500 ccm Wasser auf 85° . Dann gibt man 100 g Dinitrobenzol hinzu, welche durch sehr gutes Rühren sozusagen emulgiert werden (Propellerrührer und Vorsicht wegen der sehr giftigen Dämpfe). In diese Emulsion laufen aus einem Tropftrichter in 10 Minuten 245 g kristallisiertes Schwefelnatrium ($\text{Na}_2\text{S} + 9 \text{ aq}$), das in 200 ccm Wasser gelöst wurde. Das Dinitrobenzol wird durch das Schwefelalkali partiell reduziert, es entsteht das m-Nitranilin. Den Endpunkt der Reaktion erkennt man daran, daß ein Tropfen der Lösung auf Filterpapier mit einer Eisen- oder Kupfersulfatlösung einen schwarzen Fleck von Schwefelmetall gibt. Sobald die Schwärzung auch nach 20 Sekunden bestehen bleibt, kühlt man das Gemisch sofort durch Hineinwerfen von 500 g Eis auf 20° ab und filtriert das m-Nitranilin nach mehrstündigem Stehen. Man kann es aus kochendem Wasser umkrystallisieren, was aber für technische Zwecke meist nicht nötig ist. Man löst hier das Rohprodukt einfach in Salzsäure, filtriert vom Schwefel ab und benützt direkt die Lösung. Die Ausbeute beträgt ca. 55 g umkrystallisiertes, reines m-Nitranilin.

Es ist auch vorgeschlagen worden, mit einer Lösung von Schwefel in Schwefelnatrium zu reduzieren, aber ich kann von diesem Verfahren nur abraten, da man schlechtere Ausbeuten und unreinere Produkte erhält.

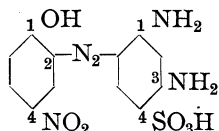
Ich möchte hier bemerken, daß man gewisse Nitrokörper nicht auf ganz so einfache Art partiell reduzieren kann, da dort die Reduktion meistens zu weit geht. Das Nähere ist bei der Reduktion der Pikrinsäure zu Pikraminsäure nachzulesen.

Anderer Nitrokörper muß man in ammoniakalischer Lösung mit der genau berechneten Menge Schwefelwasserstoff reduzieren. Oft genügt nicht einmal das exakte Abwägen des Schwefelwasserstoffes, so daß man sich mit besonderen Kunstgriffen behelfen muß. So wird das Dinitrophenol

nur dann befriedigend zu Nitroamidophenol reduziert, wenn man es in der Form seines sehr fein ausgeschiedenen Natronsalzes, wie man es direkt bei der Verseifung aus Dinitrochlorbenzol erhält (s. Schwefelschwarz T), in ammoniakalischer Lösung mit der genau berechneten Menge Schwefelwasserstoff bei ca. 60° reduziert. Das erhaltene Nitroamidophenol wird dann am besten aus kochendem Wasser umkrystallisiert.

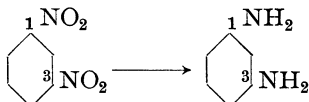
Die Kombination der schwer löslichen Diazoverbindung mit der auf S. 52 beschriebenen m-Phenylendiaminsulfosäure ergibt das billigste Chrombraun des Handels für Wolle. Man kuppelt möglichst konzentriert in vollkommen neutraler Lösung bei 28° während 2—3 Tagen.

Chrombraun R von Kalle:



m-Phenylendiamin aus m-Dinitrobenzol.

Formulierung:



Zur Darstellung des m-Phenylendiamins verwenden wir die H-Säure-Apparatur Abb. 7 und setzen 168 g m-Dinitrobenzol an. Da das technische m-Dinitrobenzol nicht rein ist, gelingt es niemals, Ausbeuten zu erhalten, die über 90% der Theorie hinausgehen. Technisches Dinitrobenzol hat einen Schmelzpunkt von rund 80° und enthält immer verschiedene Prozente der isomeren Produkte. Daneben findet sich meistens Dinitrophenol, welches beim Kochen mit Soda oder Natronlauge durch eine mehr oder weniger intensive Gelbfärbung leicht erkannt wird.

Man bringt in den Reduzierkessel 1½ l Wasser und 300 g feine Eisenspäne. Das Eisen wird mit 20 ccm konzentrierter Salzsäure angeätzt und das Gemisch mindestens 5 Minuten zum Sieden erhitzt. Darauf gibt man unter ununterbrochenem Rühren das Dinitrobenzol in kleinen Portionen von nicht mehr als 2 g zu. Man beobachtet, daß die Flüssigkeit zuerst gelb wird, was auf die Bildung von m-Nitranilin zurückzuführen ist. Sie schäumt bei jeder Zugabe auf, und manchmal so heftig, daß man Wasser auf die Oberfläche spritzen muß. Die Temperatur soll für den richtigen Verlauf der Reduktion immer auf dem Siedepunkt erhalten werden. Zwischen je zwei Zugaben von Dinitrobenzol muß man auch abwarten, bis ein Tropfen auf Filterpapier farblos geworden ist. Verfährt man zu rasch, so wird die Flüssigkeit braun, was der Bildung von Azoxyverbindungen zuzuschreiben ist. Diese

300 g Fe
20 ccm HCl
30 proz.

verhindern den Fortgang der Reduktion, sie ist mißraten und muß unterbrochen werden. Diese Erscheinung gehört zu den unangenehmsten der Reduktionstechnik. Sie tritt auch bei schlechten Eisensorten auf und daher müssen die Eisenmuster vor dem Einkaufe stets sorgfältig auf ihre Wirksamkeit geprüft werden. Bei einiger Routine ist es aber ein Leichtes, das Dinitrobenzol in 40 Minuten befriedigend zu reduzieren. Man erhält zum Schlusse eine Lösung, welche schwach bräunlich, oft fast farblos erscheint und rasch nachdunkelt. Man kocht dann noch mindestens 5 Minuten und ersetzt dabei das verdampfende Wasser, damit das Volumen immer rund 2 l beträgt, was einem Gehalte von ca. 45 g Diamin im Liter entspricht.

ca. 10 g
Na₂CO₃

Nun versetzt man die kochende Lösung sehr sorgfältig in kleinen Portionen mit fester kalzinierter Soda (ca. 10 g). Wenn die Reaktion auf Lackmus sehr deutlich geworden ist, kocht man weitere 5 Minuten, um die löslichen Eisenverbindungen der etwa vorhandenen Hydroxylamine vollständig zu zersetzen. Erst wenn eine Probe auf Filterpapier mit Schwefelnatriumlösung (1 : 10) keinen dunklen Fleck erzeugt, darf filtriert werden. Diese Prüfung sollte auch im großen nie unterlassen werden, da sie viel Ärger erspart¹⁾. Dann filtriert man in einen vorgewärmten Kolben und stumpft das klare Filtrat mit Salzsäure so weit ab, daß Lackmus schwach gerötet wird. Eine derartige Lösung von m-Phenylendiamin ist gut haltbar. Ausbeute ca. 95 g 100 proz. Die analytische Bestimmung erfolgt mit diazotiertem Anilin in sehr verdünnter Lösung bei 0°, jener der H-Säure ganz analog, nur braucht man keine Soda zuzugeben.

Diese technische Brühe ist für viele Zwecke genügend rein, aber meistens ist reineres Diamin vorzuziehen, damit die Ausbeuten besser sind. Zu diesem Zwecke verdampft man die wässrige Lösung zuerst über freier Flamme, dann vorteilhaft im Vakuum, bis ihr Gehalt an Base auf 40% steigt. Sie kann nun im Vakuum destilliert oder eleganter einfach bei 0° ausgefroren werden. Um die Krystallisation bei diesem „kalten“ Verfahren einzuleiten, muß aber die Lösung mit einem Phenylendiaminkrystall geimpft werden. Das gereinigte Diamin erscheint in schönen weißen Prismen, welche 1/2 Mol. Wasser enthalten. Es ist im Gegensatz zum unreinen vollkommen haltbar. In der wässrigen Mutterlauge finden sich in konzentrierterer Form o- und p-Diamin, durch welche die technische Brühe so leicht oxydierbar wird. Orthodiamin gibt mit Anilin, Essigsäure und wenig Bichromat sofort eine charakteristische, schwarzblaue Färbung, wodurch es bequem in der Lösung erkannt wird.

¹⁾ Sollte trotz langem Kochen die Eisenreaktion nicht verschwinden, so fällt man das Eisen mit wenig Schwefelammonium.

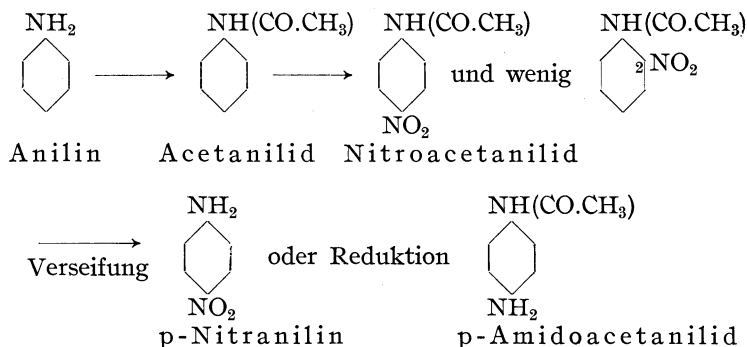
Die englische Firma Read Holliday brachte ein aus Wasser kristallisiertes m-Phenylendiamin in den Handel, welches, trotz seines etwas höheren Preises, wegen der ausgezeichneten Farbstoffausbeuten im Betriebe das empfehlenswerteste war.

Auf dem gleichen Wege wie m-Phenylendiamin erhält man das homologe 1.2.4-Toluylendiamin. Es zeichnet sich schon in seiner wässrigen Lösung durch große Reinheit aus, weil das technische Dinitrotoluol sozusagen chemisch rein ist. Trotzdem wird es meistens noch eingedampft, umkristallisiert und als 100 proz. Produkt verwendet. Genau gleich verhalten sich Dinitrochlorbenzol, p-Nitranilin und andere unlösliche Nitrokörper.

Eine Ausnahme machen alle jene Verbindungen, welche Carboxyl (COOH) enthalten. Sie können nicht, oder nur unter besonderen Vorsichtsmaßregeln, neutral mit Eisen reduziert werden, da sich hierbei sofort unlösliche Eisenverbindungen bilden, die mit Na_2S zersetzt werden müssen. So muß z. B. die technisch wichtige Nitrosalizylsäure mit Zinn und Salzsäure reduziert werden, wobei das Zinn durch Ausfällen mit Zinkstaub restlos wieder gewonnen wird. Chlornitrobenzoesäure reduziert man am besten mit Zinkstaub in neutraler Lösung. Nitrophenolsulfosäuren u. a. dagegen werden mit Schwefelnatriumlösung (auch Sulfhydrat) bei $120\text{--}150^\circ$ unter Druck reduziert.

p-Nitranilin und p-Amidoacetanilid aus Anilin¹⁾.

Formulierung:



Acetanilid.

Man erhitzt in einem Kolben von $\frac{1}{2}$ l Inhalt 186 g reinstes Anilin mit der gleichen Menge 100 proz. Essigsäure (Eisessig). Hochkonzentriert

186 g Anilin
186 g Eisessig

¹⁾ S. auch P. Müller: Ch. Z. (1912), 1049, 1055.

trierte Essigsäure greift die meisten Metalle stark an, weshalb wir im Laboratorium in Glas arbeiten müssen. Man hält die Temperatur während 10 Stunden auf 130° unter Rückfluß, destilliert dann durch einen Liebig'schen Kühler ca. 25 ccm Wasser und Essigsäure ab und gibt noch einmal 50 g Eisessig zu. Im Laufe des 2. Tages destilliert man so viel Essigsäure und Wasser ab, daß die Temperatur der Schmelze auf 240° steigt. Es gehen wieder etwa 70 g Essigsäure über, und die Essigsäure ist zuletzt über 80 proz. Die Acetylierung ist nun sozusagen quantitativ. Darauf gießt man das Acetanilid auf ein Kupferblech mit aufgebogenen Rändern und pulverisiert die harte Schmelze sehr fein. Die Ausbeute beträgt ca. 270 g Acetanilid.

Ein noch reineres Produkt wird erhalten, wenn man die gemahlene Schmelze mit wenig Wasser bei 70° verrührt, nach dem Erkalten abfiltriert, wäscht und trocknet. Die letzten Spuren von Essigsäure werden so entfernt. Ein derartiges Acetanilid zeigt einen Schmelzpunkt von 110—111°.

Nitroacetanilid.

200 g Acetanilid
 800 g H₂SO₄
 66° Bé

154 g HNO₃
 60 proz.
 150 g H₂SO₄
 66° Bé

200 g feinstgemahlene, trockene Acetanilid werden in 800 g konzentrierte Schwefelsäure (66° Bé) eingetragen. Die Apparatur ist die auf Seite 4 beschriebene. Die Temperatur soll nicht über 25° steigen, da sonst Verseifung eintritt. Das Acetanilid löst sich in 1—2 Stunden vollständig klar auf. Nun gibt man unter sehr guter Kühlung 154 g Salpetersäure von 60% (40° Bé), gemischt mit 150 g Schwefelsäure von 92%, zu. Die Nitrierungstemperatur darf 2—3° nicht übersteigen, sonst entsteht ziemlich viel Orthonitroverbindung. Diese Operation dauert etwa 1 Stunde. Wenn alles gemischt ist, rührt man noch mindestens 3 Stunden und läßt am besten über Nacht kalt stehen. Eine Probe des Gemisches soll, in Wasser gegossen und mit Natronlauge gekocht, keinen Anilingeruch zeigen.

500 g H₂O
 500 g Eis

Nun gießt man es unter gutem Rühren auf 500 g Wasser und 500 g Eis. Das Nitroacetanilid fällt sofort aus, und man kann es schon nach einer Stunde, ohne etwas zu verlieren, abfiltrieren. Bei richtigem Arbeiten kommt man, wie häufig in der Farbentechnik, mit der theoretischen Menge Salpetersäure aus. Ein kleiner Überschuß schadet aber nicht, da eine 2. Nitrogruppe nur schwer in das Molekül eingeführt wird. Das abfiltrierte Nitroacetanilid wird nun sehr gründlich mit Wasser gewaschen, dann mit 1 l Wasser angeschlemmt, mit so viel Soda versetzt, daß Lackmuspapier deutlich gebläut wird, und aufgeköcht. Durch diese Behandlung wird nur das o-Nitroacetanilid verseift. Man filtriert bei 50° ab und wäscht gut mit Wasser aus. Die Ausbeute

des so behandelten Produktes beträgt gegen 90% der Theorie.

Die Verseifung des Acetylderivates erfolgt immer mit Natronlauge. Man schlemmt das Nitroacetanilid als feuchten Preßkuchen mit dem gleichen Gewichte an Wasser an und kocht die Suspension mit 200 g Natronlauge von 35%. Die Reaktion soll immer deutlich alkalisch sein. Nach ungefähr 3 Stunden löst sich eine Probe klar in Salzsäure, was vollständige Verseifung anzeigt. Dann läßt man auf 40° erkalten und filtriert ab. Das Produkt wird sorgfältig mit kaltem Wasser ausgewaschen und ist chemisch rein. Ausbeute aus 93 g Anilin ca. 100 g Nitranilin.

Nitroacetanilid aus
200 g Acet
anilid
200 g NaOH
35 Proz.

Amidoacetanilid aus Nitroacetanilid.

Diese Azokomponente wird aus dem Nitroacetanilid durch neutrale Reduktion, auf fast gleiche Weise, wie wir schon einige Male sahen, erhalten. In einem Eisenbecher mit Schraubenrührer werden 250 g Gußspäne mit 15 ccm Essigsäure von 40% mit 500 ccm Wasser einige Minuten lang kräftig gekocht. Dann gibt man das feuchte Nitroacetanilid in kleinen Portionen unter stetem Quirlen und Kochen so langsam zu, daß die Lösung auf Filterpapier immer farblos erscheint. Ist alles eingetragen, so kocht man noch 10 Minuten und ersetzt immer das verdampfende Wasser. Dann gibt man sehr vorsichtig bei 70° so viel Soda hinzu, daß eine minimale alkalische Reaktion entsteht. Man kann die ganze, aus 93 g Anilin erhaltene Menge leicht in 20 Minuten reduzieren. Kocht man beim Abstumpfen, oder gibt man zu viel Soda zu, so wird das Azetanilid leicht verseift. Es gelingt bei 70° aber nicht, das in Lösung gegangene Eisen vollkommen zu fällen, wie es durchaus nötig ist. Daher fällt man den Rest des Metalles mit möglichst wenig Schwefelammonium, bis ein Tropfen auf Filterpapier mit Schwefelalkali farblos bleibt. Erst dann darf man abfiltrieren.

250 g Fe

15 ccm Essig-
säure 40 Proz.

ca. 10 g
Na₂CO₃,

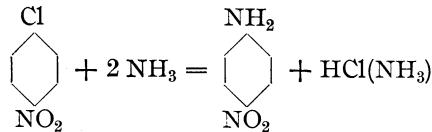
ca. 3 ccm
(NH₄)₂S-Lösung

Die von Eisen und Eisenoxyd getrennte Lösung wird nun auf offener Flamme auf 400 ccm verdampft. Beim Abkühlen scheidet sich das Amidoacetanilid in prächtigen, langen Nadeln aus. Die Ausbeute aus 93 g Anilin beträgt rund 75 g reine Base. Die Mutterlauge, welche immer ca. 15% unreinere Ware enthält, wird nach eintägigem Stehen weiter eingedampft und noch einmal zur Krystallisation gestellt.

Das so erhaltene Produkt ist für die Technik genügend rein. Will man es aber ganz reinigen, so kann man es noch einmal aus wenig Wasser umkrystallisieren, vorteilhaft mit etwas Tierkohle. Die im großen im Vakuum eingedampften Brühen geben aber ohnehin ein reineres Amidoacetanilid.

Durch Verseifung des Amidoacetanilides, genau wie beim Nitranilin, erhält man das ebenfalls viel verwendete p-Phenylendiamin. Es ist stark oxydabel und wird daher entweder bei völligem Luftabschluß oder durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure verseift.

Technische Bemerkungen. Das p-Nitranilin ist eines der wichtigsten Produkte der Anilinfarbenindustrie. Es dient aber nicht nur zur Herstellung von Farbstoffen in Pulverform, sondern in noch größerem Maße zur Erzeugung des Para-Rotes, der auf der Baumwollfaser hergestellten Azokombination mit β -Naphthol. Das Nitranilin wird nach zwei verschiedenen Verfahren hergestellt. Das wichtigste ist jenes, das vom Anilin ausgeht. Die Fabrikation des Acetanilides erfolgt entweder in Emaille- oder auch in Aluminiumgefäßen. Die Mutterlaugen werden auf Natriumacetat verarbeitet. Das andere Verfahren geht vom p-Nitrochlorbenzol aus, welches im Autoklaven mit Ammoniak in Nitranilin verwandelt wird¹⁾.

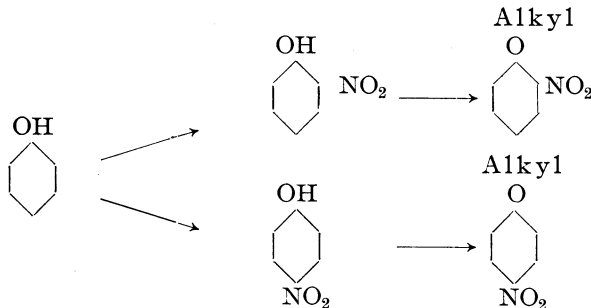


Da bei dem Erhitzen mit Ammoniak auf 170–180° sehr große Drucke entstehen, schrecken viele Fabriken vor dieser Art der Fabrikation zurück, trotzdem sie ein ebenso billiges und noch reineres p-Nitranilin gibt. In der letzten Zeit (1920) sind verschiedene Unglücksfälle bei der Fabrikation des p-Nitranilin nach der Ammoniakmethode vorgekommen, die auf die katalytische Zersetzung des Ammoniaks durch die „Gußhaut“ in neuen Autoklaven zurückzuführen sind. Bei der Benützung eines Metallbades (siehe unter Autoklaven) ist eine derartige Zersetzung vollkommen ausgeschlossen, da sich Ammoniak erst über 500° mit Ferri-Ferro-Oxyd in die Elemente spaltet. Für ganz reine Para-Rot ziehen daher viele Färber dieses Nitranilin vor. Es wird von einigen kleineren Fabriken erfolgreich hergestellt.

Ortho- und para-Nitrophenol und deren Alkyläther.

I. Methode.

Formulierung:



¹⁾ s. DRP. Nr. 148 749.

Man schmilzt 93 g Phenol mit 20 ccm Wasser und läßt das flüssige Gemisch in 150 g Natronsalpeter, der in 400 ccm Wasser und 250 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst wurde, eintropfen. Während des Eintropfens wird sehr gut gerührt und die Temperatur unter 20° gehalten. Wenn alles gemischt ist, rührt man noch 2 Stunden. Dann schüttet man die Mutterlauge von dem harzigen Gemische der Nitrokörper ab und schmilzt das Harz mit 500 ccm Wasser unter Zusatz von so viel Kreide, daß die Reaktion auf Lackmus vollkommen neutral wird. Die Waschflüssigkeit wird weggegossen und das Waschen wiederholt. Nun destilliert man das rohe, von Salpetersäure befreite

93 g Phenol
250 ccm H_2O
150 g $NaNO_3$
250 g H_2SO_4
66° B \acute{e}
400 ccm H_2O

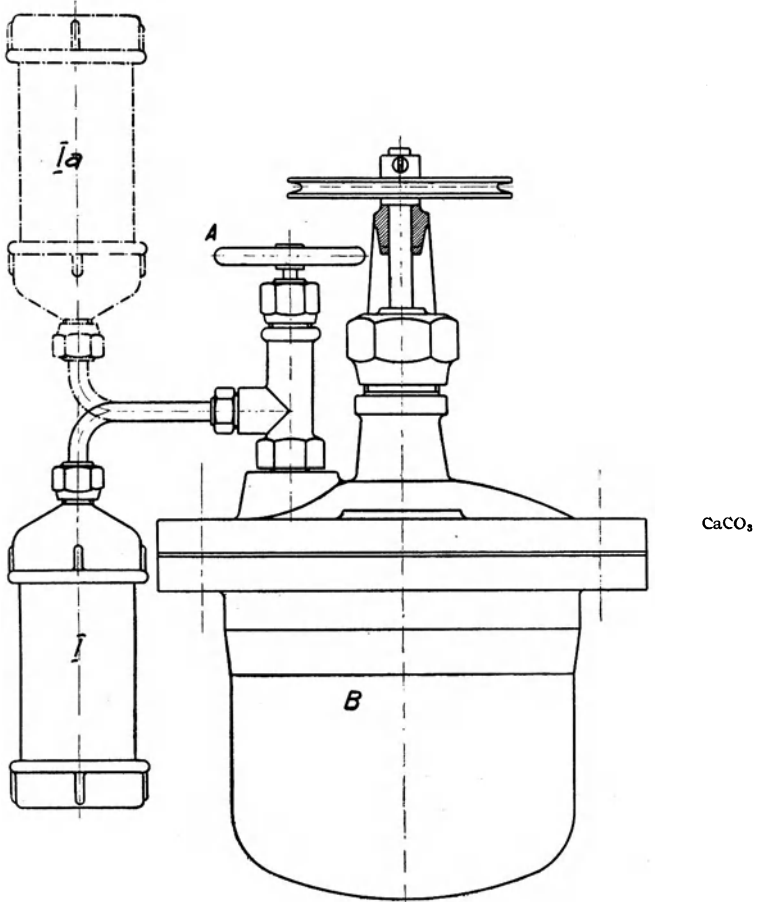


Abb. 16a. Wie man Chloralkyle in einen Laboratoriumsautoklaven einfüllt.

Nitrophenol
mittels Wasser-

dampf mit weitem Kühler. Es gehen ca. 40 g reines o-Nitrophenol über. Der Kolbenrückstand wird dann abgekühlt und nach 24 Stunden von der Mutterlauge abfiltriert. Dann kocht man den Rückstand mit 11 2proz. Salzsäure aus und filtriert durch ein Faltenfilter ab. Aus der heißen Lösung kristallisiert das reine p-Nitrophenol in fast weißen, langen Nadeln aus. Die Extraktion kann, wenn nötig, wiederholt werden.

ca. 100 ccm
2 proz. HCl

Die Ausbeute beträgt rund 40 g ortho- und ebensoviel para-Derivat. Es ist sehr schädlich, das rohe Nitrophenol mit Natronlauge zu behandeln, wie verschiedene Vorschriften angeben, da die Lauge sofort verharzend wirkt.



Abb. 16b. Hilfsbombe aus Gasrohr zum Einfüllen von Chloralkylen.

Technische Bemerkung. Für die Destillation verwendet man im großen entweder Schlangenkühler, die in warmem Wasser stehen, damit sie nicht „einfrieren“, oder gerade Kühler, die mit warmem Wasser gespeist werden. Man erhitzt den Dampf am zweckmäßigsten auf 110°, da man dann sehr wenig braucht.

O- und p-Nitrophenol sind die Ausgangsmaterialien für das o- und p-Phenetidin, resp. für das o- und p-Anisidin. Aus dem o-Nitroanisol stellt man das Dianisidin dar, welches die schönsten Direktblau des Handels gibt (Diaminreinblau, Chicagoblau u. a. m.).

Alkylierung der Nitrophenole.

Nitrophenole werden ganz allgemein, wie folgt, in die Äther übergeführt:

Man löst 1 Mol. des Phenoles in 400 ccm Wasser, 1 Mol. Natronlauge und 80 g Soda. Zu dieser Lösung gibt man 500 ccm Alkohol (Methyl- bzw. Äthylalkohol) von 90% und kühlt auf 10° ab. Dann fügt man 1,75 Mol. Chlormethyl oder Chloräthyl hinzu.¹⁾ Das Gemisch wird im Autoklaven bei 4—5 Atm. Druck unter Rühren oder Drehen 8 Stunden lang auf 100° erwärmt. Die Alkylierung ist dann beendet. Man gießt in Wasser, trennt von dem Alkyläther und rektifiziert den Sprit. Das Alkylderivat, das nun noch mit wenig Lauge und Wasser gewaschen wird, soll kein Nitrophenol mehr enthalten.

Das Arbeiten mit Chloräthyl und -methyl ist gar nicht leicht, daher gebe ich im folgenden die bequemste Arbeitsmethode kurz an.

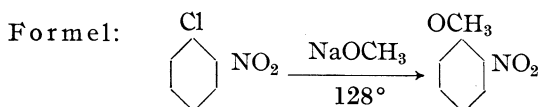
¹⁾ Man kann, besonders für Nitrokresole, auch folgenden Ansatz mit Vorteil verwenden: 1 Mol. „Phenol“, 600 ccm Alkohol, 1,8 Mol. NaOH, 1,75 Mol. Chloralkyl. Kein Wasser und keine Soda!

Das Gemisch von Nitrophenol, Soda und Lauge mit wässrigem Alkohol wird in den Autoklaven eingefüllt und dieser verschlossen. Es ist nicht nötig, die Substanzen zu lösen. Dann wird der Autoklav mit der Wasserstrahlpumpe evakuiert und mit dem Ventil wieder verschlossen. Die Verbindung mit einer kleinen Chloralkylbombe, welche aus einem Gasrohr (1) von 2 Zoll Durchmesser mit Schraubenverschluß (3) besteht, wird dann durch ein Kupferrohr (4) und einen sog. Raccord (2) hergestellt (Abb. 17a). Das Chloralkyl hat man schon vorher aus einem kalten Glaszylinder in die Bombe eingefüllt, welche zu diesem Zweck in Eiswasser gestellt wurde. Sowie die Hilfsbombe an den Autoklaven angeschlossen ist (I), dreht man sie um (Ia), damit das Chloralkyl in das Verbindungsrohr ablaufen kann. Nun erwärmt man sie mit einem sehr heißen, nassen Tuch, bis man sie gerade noch berühren kann, und öffnet dann erst das Autoklavenventil (Abb. 17b). Das warme Chloralkyl stürzt sozusagen in das Vakuum des Autoklaven, dessen Ventil schon nach wenigen Sekunden geschlossen wird. Versuche haben ergeben, daß auf diese Weise mindestens 98% des Chloralkyles in den Apparat hineingehen. Die Bombe, in der gar kein Druck vorhanden ist, kann nun entfernt werden, und der Autoklav wird im Ölbad erwärmt, wie oben angegeben.

In der Technik alkyliert man in großen liegenden oder stehenden Kesseln (s. Chrysophenin). Die Chloralkyle werden immer aus Salzsäure und Chlorzinkalkohol dargestellt. Sie werden in großen eisernen Zylindern verschickt und in Reservoirs aufbewahrt. Zum Gebrauche füllt man sie in gewogene Stahlflaschen ab, aus denen man sie dann in das Reaktionsgefäß pumpt oder durch Erhitzen in das Steigrohr einpreßt.

o-Nitroanisol aus o-Nitrochlorbenzol.

II. Methode.



In einem Autoklaven von 1 l Fassungsvermögen ohne Rührwerk mit Ölbad füllt man 600 ccm trockenen Methylalkohol, in welchem man zuvor 23,0 g met. Natrium gelöst hat (Rückflußkühler!). Dazu gibt man 158 g reines o-Nitrochlorbenzol vom F. P. ca. 32°; SP. 243° und erhitzt in wohlverschlossenem Autoklaven inert 1 Stunde auf 120°, läßt bei dieser Temperatur 3 Stunden und geht am Schlusse noch 1 Stunde auf 128°. Druck 8—10 Atm. Nach beendeter Reaktion bläst man den Methylalkohol durch das Ventil in einen guten Kühler

600 ccm Methyl-
alkohol
23,0 g met. Na-
trium
158 g o-Nitro-
chlorbenzol

ab. Der wiedergewonnene Methylalkohol kann ohne weiteres für eine folgende Operation verwendet werden. Das Reaktionsprodukt wird aus dem Autoklaven herausgenommen, und dieser mit heißem Wasser nachgespült, um das ausgeschiedene Kochsalz herauszulösen. Das Rohprodukt wird 2 mal mit dem 5fachen seines Volumens an heißem Wasser gewaschen von der wässrigen Flüssigkeit getrennt und im Vakuum destilliert.

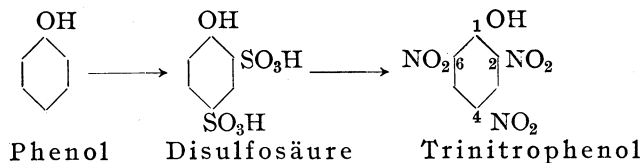
Ausbeute: 136 g, Siedepunkt $141^{\circ}/15 \text{ mm} = 88 \text{ proz.}$ der Theorie.

Technische Bemerkungen. In der oben angegebenen Weise stellt man eine ganze Reihe von Alkyl- und Phenyläthern der Benzolreihe dar. Während beim Nitroanisol wasserfreies Methylat befriedigende Resultate ergibt, so zeigt es sich andererseits, daß es oft günstiger ist, mit Ätzkali zu arbeiten (z. B. Dinitroanisol aus Dinitrochlorbenzol), wobei der kleine Wassergehalt nichts schadet. Es zeigt sich ferner, daß in vielen Fällen es günstiger ist, mit nur 90% der theoretisch berechneten Alkalimengen zu arbeiten.

Die Wiedergewinnung (Rektifikation) des Alkohols erfolgt in flachen, sargähnlichen Destillationskesseln mit hoher Destillationskolonne. Das o-Nitroanisol wird mit alkoholischer Natronlauge und Zinkstaub in das Hydrazoanisol übergeführt, woraus man durch „Benzidinumlagerung“ das wichtige o-Dianisidin erhält.

Trinitrophenol (Pikrinsäure).

Formulierung:



In den Sulfurierkessel aus Glas, Eisen oder Porzellan bringt man 93 g Phenol erster Qualität. Man erwärmt es unter Rühren auf 100° und fügt 300 g Monohydrat zu, in der Weise, daß die Temperatur unter 110° bleibt. Dann erwärmt man während 1 Stunde auf $100\text{--}110^{\circ}$, damit alles Phenol vollständig sulfuriert werde. Der größte Teil des Phenols wird auf diese Weise in die Disulfosäure verwandelt. Durch äußere Kühlung mit Eis und Salz läßt man den Becherinhalt auf 0° erkalten und tropft innert ca. 3 Stunden 3,5 Mol. Salpetersäure in der Form von 50 proz. Mischsäure zu.

Mischsäure wird für den Handel aus sehr konzentrierter Salpetersäure und ebenfalls höchst konzentriertem Oleum dargestellt. Gewöhnlich mischt man Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,48 mit Oleum von 40% in großen eisernen Kesseln mit Wasserkühlung. Im Laboratorium sollte dieses Ver-

93 g Phenol
300 g H_2SO_4
100 proz.

440 g Misch-
säure 50 proz.

fahren wegen der großen Gefahr nicht ausgeführt werden. Es genügt aber für Laboratoriumszwecke auch, Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,50—1,52 mit dem gleichen Gewichte Monohydrat zu mischen.

Wenn alle Salpetersäure zu der Phenolsulfosäure getropft ist, läßt man über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur stehen und erwärmt am andern Tage sehr langsam unter Rühren auf dem Wasserbade eine Stunde lang auf 30°. Dann geht man auf 45°, aber nicht höher, da sich sonst die Masse plötzlich selbst erhitzen kann. Es wird dabei, wenn auch keine Explosion eintritt, alles aus dem Kessel getrieben. Bei 45° kann aber die Reaktion nicht zu Ende geführt werden. Man bringt daher einen kleinen Teil des Nitriergemisches (ca. 50 ccm) in einen Porzellanbecher von 1½ l Inhalt und erwärmt ihn unter Rühren auf dem Sandbade. Die Temperatur steigt rasch auf 110—125°. Dann erst tropft man unter stetem Rühren den Rest der Mischung zu dem vorgewärmten Teil und zwar so langsam, daß kein Übersäumen vorkommen kann. Man wärmt noch ½ Stunde auf 110—120° und tropft dann immer bei 120° so viel Wasser zu, daß eine Schwefelsäure von ca. 40% entsteht. Man braucht ca. 700 ccm Wasser, wie man sich durch einfache Rechnung überzeugen kann. Es entweichen Stickoxyde, aber bei guter Nitrierung nur wenige. Nach dem Erkalten ist die Pikrinsäure quantitativ ausgefallen, sie ist in 40proz. Schwefelsäure unlöslich. In der Mutterlauge findet sich etwas Harz und andere Zersetzungsprodukte. Man filtriert kalt durch ein Baumwollfilter und wäscht mit kaltem Wasser aus. Die Pikrinsäure ist nach dem Auswaschen chemisch rein. Wir erhalten eine Ausbeute von ca. 210 g reinem Produkt.

Auf gleiche Weise stellt man das Martiusgelb (Dinitronaphthol 1.2.4) und das Naphtholgelb S (Dinitronaphtholmonosulfosäure 1.2.4.6), ferner das Dinitrokresol und andere Polynitrokörper dar. Bei genügender Konzentration des Nitrierungsgemisches kommt man fast mit der theoretischen Menge an Salpetersäure aus.

Technische Bemerkungen. Alle soeben besprochenen Flüssigkeiten sind stark sauer und müssen daher durch säurefestes Material filtriert werden. In Betracht kommen also nur Steinnutschen (Abb. 14) oder Filtertücher aus Schießbaumwolle (Nitrofilter). Die bei der Nitrierung entweichenden salpetrigen Gase werden in Türmen mit Raschig-Ringen zu Salpetersäure kondensiert.

Pikraminsäure.

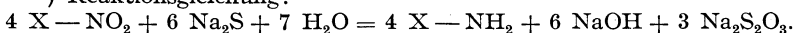


In einem Gefäß aus Glas oder Eisen, welches mindestens $1\frac{1}{2}$ l faßt, werden 10 g Pikrinsäure und 10 g Natronlauge von 35% in 600 ccm Wasser gelöst. Man erwärmt auf 55°, rührt kräftig und gibt innert 10 Minuten in dünnen Strahle 40 g kristallisiertes, in 100 ccm Wasser gelöstes Schwefelnatrium hinzu. Wenn es eingelaufen ist, trägt man teelöffelweise 127,5 g pulverisierte Pikrinsäure ein und läßt gleichzeitig noch einmal 220 g Schwefelnatrium in 400 ccm Wasser innert 10 Minuten einlaufen. Die Pikrinsäure soll zu gleicher Zeit wie das Schwefelnatrium fertig eingetragen sein. Wenn die Temperatur 65° übersteigen sollte, muß etwas Eis zugegeben werden. Wenn alles gemischt ist, rührt man noch 10 Minuten weiter. Dann gibt man auf einmal 400 g Eis zu, wodurch das pikraminsäure Natron sofort vollständig ausfällt. Nach 10stündigem Stehen filtriert man es ab und wäscht es mit 10proz. Salzlösung aus. Die freie Pikraminsäure erhält man, indem man das Natronsalz unter Rühren mit 500 ccm Wasser auf 80° erwärmt und mit verdünnter Schwefelsäure ansäuert. Die Reaktion soll eben kongosauer sein. Man läßt erkalten, filtriert nach 10 Stunden ab und erhält eine Ausbeute von ca. 100 g 100proz. Ware.

Variante: Man kann natürlich die partielle Reduktion der Pikrinsäure auf verschiedene Arten ausführen. Statt sie allmählich einzutragen, also sozusagen mit dieser Säure das entstehende Alkali abzustumpfen¹⁾, kann man auch das Natronsalz reduzieren und gleichzeitig die nötige Menge Salzsäure einfließen lassen.

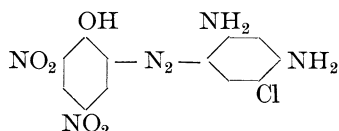
Man löst z. B. $\frac{6}{10}$ Mol. (= 137,5 g) Pikrinsäure in 1200 ccm Wasser und 36 g Soda bei 50°. Es tritt keine vollkommene Lösung ein. Ist die Kohlensäure ausgetrieben, so läßt man unter gutem Rühren innert einer $\frac{1}{2}$ Stunde 1 Mol. (= 240 g) Natriumsulfid, als kristallisiertes Salz in 450 ccm Wasser gelöst, einlaufen. Gleichzeitig fließt eine Mischung von 108 g 30proz. Salzsäure und 300 ccm Wasser ein, und zwar so, daß die Säure ca. 1 Minute länger braucht als das Schwefelnatrium. Wenn alles gemischt ist, rührt man noch, ohne zu erwärmen, eine $\frac{1}{2}$ Stunde lang und filtriert nach 12 Stunden ab. Den Niederschlag wäscht man mit 100 ccm gesättigter Kochsalzlösung. Darauf löst man das rohe pikraminsäure Natron in 2 l Wasser und gießt die filtrierte Lösung in eine verdünnte Salzsäure von 70 ccm Salzsäure von 30% und 400 ccm Wasser von 90°. Die reine Pikraminsäure fällt innert 24 Stunden vollständig aus. Sie wird abfiltriert und mit wenig Wasser gewaschen. Man preßt und trocknet bei 80° und erhält eine Ausbeute von rund 100 g = 83% der Theorie.

¹⁾ Reaktionsgleichung:



Von den beiden angegebenen Verfahren eignet sich das erste besser für den Großbetrieb, weil man das allmähliche Eintragen der Substanzen besser regulieren kann.

Die Pikraminsäure ist in den letzten Jahren als Azokomponente sehr wichtig geworden. Sie ergibt sehr echte Wollchromfarbstoffe, welche sich vor andern dadurch auszeichnen, daß sie mit der Chromsäure gefärbt werden können. Metachromfarben der A.G.F.A., z. B., Metachrombraun:

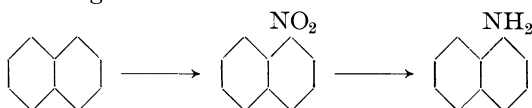


Diese Farbstoffe sind meistens sehr schwer löslich und in trockenem Zustande häufig explosiv. Sie müssen daher mit sehr viel Glaubersalz desintegriert oder als wässrige Teige in den Handel gebracht werden.

Der Diazokörper der Pikraminsäure ist der überhaupt zuerst entdeckte derartige Körper. Er gab die Veranlassung zu den wichtigen Arbeiten von Peter Grieß.

α -Nitronaphthalin und α -Naphthylamin¹⁾.

Formulierung:



Die Nitrierung des Naphthalins verläuft sehr energisch, so daß man leicht mehrfach nitrierte Produkte erhält. Das zur Verarbeitung kommende Naphthalin soll äußerst rein sein, da sonst die Ausbeute beeinträchtigt wird. Hat man daher kein gutes Naphthalin zur Hand, so empfiehlt es sich, dasselbe zuerst durch Destillation, eventuell durch Erwärmen mit 5% seines Gewichtes an konzentrierter Schwefelsäure, zu reinigen. Ferner ist es nötig, das Naphthalin so fein zu pulverisieren, daß es durch ein Sieb mit 400 Maschen pro qcm hindurchgeht, denn es wird unter seinem Schmelzpunkte nitriert. Zu große Körner werden unter den anzugebenden Bedingungen gar nicht von der Salpetersäure angegriffen.

Man trägt in eine Mischung von 103 g Salpetersäure von 60proz. HNO₃ (40° Bé) und 300 g Schwefelsäure von 80proz. H₂SO₄ 128 g Naphthalin ein. Man rührt ununterbrochen 6 Stunden lang bei 50° und steigert schließlich die Temperatur während 1 Stunde auf 60°. Dann kühlt man ab. Das Nitronaphthalin schwimmt als poröser Kuchen auf der Oberfläche der Säure. Es besteht aus ca. 95% α -Nitro-

103 g HNO₃
40° Bé
300 g H₂SO₄
80 proz.
128 g Naphthalin

¹⁾ S. auch O. N. Witt; Chem. Ind. (1887), 215 und S. Paul, Z. f. a. Ch. (1897), 145.

produkt, etwas unverändertem Naphthalin und sehr wenig Dinitroderivat. Betanitronaphthalin ist nicht oder nur in Spuren vorhanden.

Man schmilzt nun das Rohprodukt mehrmals mit kochendem Wasser, wodurch die Säure vollständig entfernt und zugleich das Naphthalin von den Wasserdämpfen weggeführt wird. Dann gießt man das geschmolzene Produkt in kaltes gut bewegtes Wasser, in welchem es sich in der Form von kleinen Kugeln ausscheidet.

Will man Nitronaphthalin vollständig rein erhalten, so trocknet man es durch Schmelzen bei 120° im Luftofen. Dann versetzt man es mit 10% seines Gewichtes an Petroläther von Siedepunkt ca. 150° (auch Rohxylool oder Cumol kann verwendet werden). Darauf wird es durch ein glattes Filter warm filtriert und während einiger Zeit verschlossen stehen gelassen. Es entsteht ein Krystallkuchen, den man in einem Baumwolltuch kräftig auspreßt. Diese Reinigungsoperation soll wiederholt werden, bis das Nitronaphthalin den Schmelzpunkt von 61° zeigt. Wir erhalten es dann in Form von gelben glänzenden Krystallen. Ein beträchtlicher Teil des Nitronaphthalins bleibt immer in den Mutterlaugen zurück und kann durch Abtreiben des Lösungsmittels wieder gewonnen werden.

Rohes Nitronaphthalin reduziert man nach Béchamp mit Eisen und wenig Salzsäure. Man darf aber nicht hoch erhitzen, da sonst zu viel Naphthalin zurückgebildet wird. Ganz kann man diese Rückbildung nicht verhindern, wie auch bei der Anilindarstellung, wo sie zwar nur in geringem Maße auftritt.

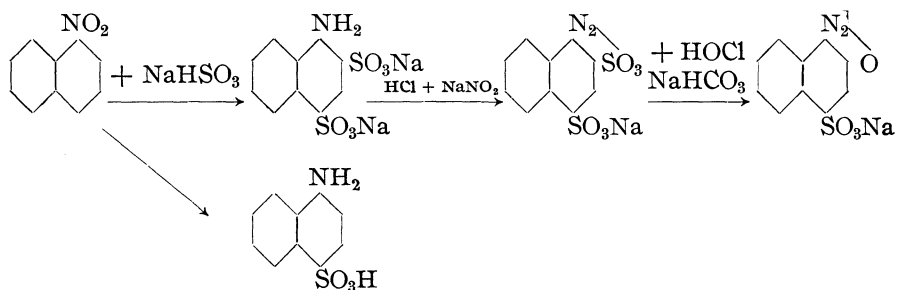
In den Reduzierbecher aus Eisen mit Ankerrührer bringt man
 200 g Fe 200 g Eisenspäne und gibt 100 g Wasser und 10 ccm konzentrierte
 100 g H₂O Salzsäure von 30% dazu. Wenn bei 50° die Wasserstoffentwicklung
 10 ccm HCl aufgehört hat, fügt man das Nitronaphthalin in kleinen Portionen zu
 30 proz. und sorgt durch äußere Kühlung, daß die Temperatur nicht höher steigt.
 Unter stetem Rühren reduziert man innert 4 Stunden ein Molekül
 = 173 g Nitronaphthalin, auf lufttrockene Substanz berechnet. Schneller
 vorzugehen ist nicht ratsam, da sonst unerwünschte Azoverbindungen
 entstehen können. Das Gemisch wird nun mit so viel Soda versetzt,
 daß deutlich alkalische Reaktion eintritt; dann kann der Inhalt des
 Reduziergefäßes in eine Schale geschöpft werden. Die Trennung des
 gebildeten α -Naphthylamins erfolgt auch im Laboratorium am besten
 durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf. Zu diesem Zweck
 bringt man das Reduktionsprodukt samt Wasser, Eisen und Eisen-
 oxyd in den auf Abb. 12 abgebildeten Kessel mit Ölbad. Das
 Wasser wird unter stetem Rühren durch Erhitzen des Ölbades auf
 ca. 200° vollständig abdestilliert und nachher überhitzter Wasser-
 dampf von gut 250° eingblasen (Abb. 17)¹⁾. Bei flotter Destillation

¹⁾ Die Abbildung zeigt eine schematische Apparatur, ohne Rührer. Damit sich Eisenoxyd und Naphthylamin leicht trenne, empfiehlt es sich zu rühren.

gelingt es leicht, mit einem Teil Wasser einen halben bis einen Teil Naphthylamin überzutreiben. Mit der Base geht auch immer eine kleine Menge an sehr feinem Eisenpulver, Graphit aus dem Gußeisen und Eisenoxyd über. Wenn trotz einer gemessenen Temperatur von 260° Wasserdampf nichts mehr oder nur noch gefärbte Produkte übergehen, ist die Destillation beendet. Sie dauert je nach der Art des Erhitzens 1— $1\frac{1}{2}$ Stunden. In dem Kessel bleibt eine schwarze, sehr feine Masse zurück, welche pyrophor ist, also nicht einfach weggeworfen werden kann. Das Naphthylamin wird nach dem Erkalten von der Mutterlauge getrennt, geschmolzen und bei 110° im Luftofen getrocknet. Erst dann schreitet man zur Vakuumdestillation. Die Base wird als vollständig farbloses krystallisiertes Produkt erhalten. Die Ausbeute aus einem Mol. Naphthalin beträgt ca. 110 g reines α -Naphthylamin, SmP. 50° .

Technische Bemerkungen.

a) Nitronaphthalin. Die Abfallsäure der Nitrierung wird zum Teil immer wieder gebraucht. Sie wird mit starker Schwefelsäure einfach wieder auf 80% gestellt. Den verbleibenden Teil verwendet man zum Säuern von Alkalischnmelzen u. a. m. Bei richtiger Mahlung (Desintegration bei 60°) ist es möglich, die Nitrierung zu einer fast quantitativen zu gestalten. Das Nitronaphthalin wird auch zur Darstellung der 1.5-Dinitronaphthalin-, bzw. der 1.5-Naphthylaminsulfosäure verwendet. Ferner ist das Nitronaphthalin zuerst von der B.A.S.F. zur Darstellung des Diazokörpers der Amidonaphtholsulfosäure 1.2.4 gebraucht worden. Es gibt, mit Natriumbisulfid erhitzt, die Naphthylaminsulfosäure 1.2.4. neben etwas Naphthionsäure. Diese kann diazotiert und mit Natriumbicarbonat und Natriumhypochlorit in den Diazokörper obengenannter Sulfosäure verwandelt werden. Die Formeln geben schematisch diesen bemerkenswerten Reaktionsverlauf wieder (s. D.R.P. 160 536, 157 325, 156 440).



Durch das billigere Verfahren von Sandmeyer ist dieses ebenfalls gute Verfahren verdrängt worden.

b) α -Naphthylamin. Die Reduktion wird in ähnlichen Apparaten vorgenommen, wie sie schon wiederholt beschrieben wurden. Dagegen kann man wegen der breiigen Konsistenz der Reduktionsflüssigkeit keine Schaufel-

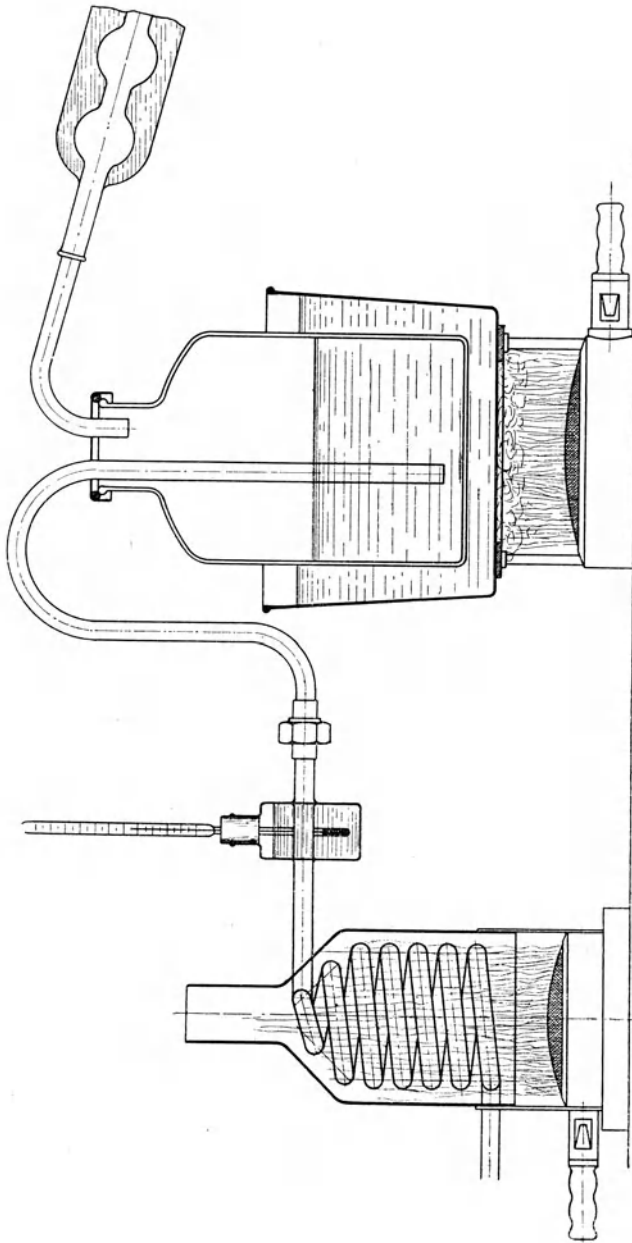


Abb. 17. Schematische Apparatur zum Destillieren mit überhitztem Wasserdampf.

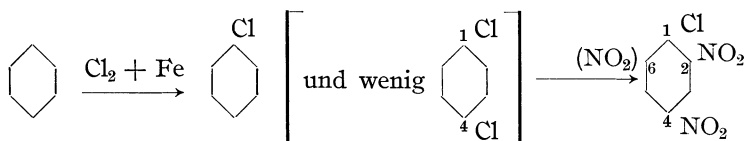
oder Propellerrührer verwenden, sondern solche, welche Ankerform haben, wie z. B. einer in Abb. 8 wiedergegeben ist. Die Wasserdampfdestillation erfolgt in Apparaten, wie sie die Skizze auf Abb. 21 verdeutlicht. Der einströmende Dampf wird fast immer in einem Überhitzer besonders erwärmt. Derartige Apparate werden von verschiedenen Fabriken in guter Ausführung geliefert.

Das α -Naphthylamin dient als Azokomponente bei vielen wichtigen Azofarbstoffen, aber genau wie das Anilin hat es auch eine neue interessante Verwendung gefunden. α -Naphthylamin braucht man, besonders in Nordamerika und Australien zur Aufbereitung armer Erze nach dem Schwimmprozeß (englisch floating-process), der darin besteht, daß man die feingepochten Mineralien mit je $\frac{1}{2}$ % ihres Gewichtes an Naphthylamin und rohem Xylol und viel Wasser energisch durcheinander rührt (emulgiert). Dadurch wird das schwere Erz, trotz seines hohen spezifischen Gewichtes, mit dem Schaum an die Oberfläche getragen und kann leicht abgeschöpft werden.

3. Chlorierungen.

Chlorbenzol und Dinitrochlorbenzol aus Benzol.

Formulierung:



Die Einführung von Chlor und Brom in aromatische Kohlenwasserstoffe erfolgt in der Technik fast ausschließlich durch direkte Halogenierung. Nur in ganz vereinzelt Fällen benützt man die Reaktion nach Sandmeyer, wie z. B. bei den Chloraldehyden, wo man die reinen Chlortoluole am besten aus den entsprechenden Toluidinen fabriziert (s. S. 96 ff).

Benzol nimmt Chlor in Gegenwart von Überträgern sehr leicht auf. Als Überträger kommt in der Technik nur das Eisen in Betracht. Das beste Eisen ist in diesem Falle nicht Gußeisen, sondern Schmiedeeisen, weil es weniger energisch wirkt.

Man erhitzt in einem Literkolben mit Rückflußkühler 600 g reines trockenes Benzol mit 5 g Schmiedeeisenpulver zum Kochen. Bei 79° leitet man unter kräftigem Rühren (Abb. 18, 19a u. 19b) einen trockenen langsamen Chlorstrom. Das Chlor muß, wie immer in solchen Fällen,

600 g Benzol
5 g Fe

sorgfältig durch mindestens drei Waschflaschen¹⁾ und eine Chlorcalciumröhre getrocknet werden, da jede Spur von Feuchtigkeit Nebenreaktionen verursacht.

Die während des Einleitens entweichende Salzsäure wird in einen Kolben geleitet, dessen Boden mit einer Schicht Wasser bedeckt ist, welche das Salzsäuregas sozusagen vollkommen absorbiert. Das Ein-

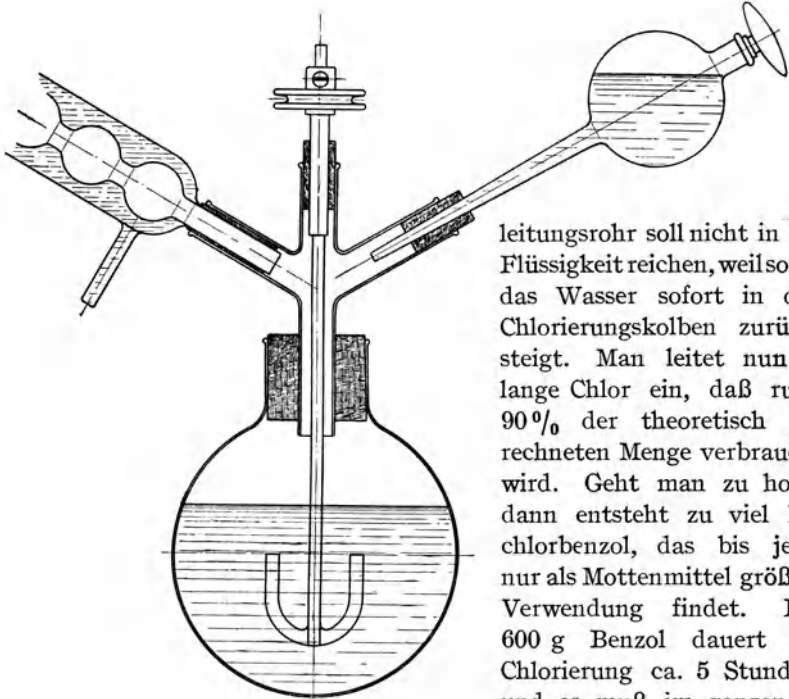


Abb. 18. Erhitzen unter Rückfluß unter Rühren. Der Tropftrichter dient zum Hinzufügen von NaOH, Säuren etc.

leitungsrohr soll nicht in die Flüssigkeit reichen, weil sonst das Wasser sofort in den Chlorierungskolben zurücksteigt. Man leitet nun so lange Chlor ein, daß rund 90% der theoretisch berechneten Menge verbraucht wird. Geht man zu hoch, dann entsteht zu viel Dichlorbenzol, das bis jetzt nur als Mottenmittel größere Verwendung findet. Für 600 g Benzol dauert die Chlorierung ca. 5 Stunden, und es muß im ganzen so viel Chlor verbraucht werden, daß die Gewichtszunahme 260 g beträgt, auch

260 g Gewichtszunahme =
520 g Chlor

soll man nicht zu rasch einleiten, da sonst zu viel Benzol mitgerissen wird, welches bei der Berechnung nicht unberücksichtigt bleiben darf. Sollte sich das Einleitungsrohr einmal mit Dichlorbenzol verstopfen, so unterbricht man für eine kurze Zeit den Chlorstrom, wodurch sich das Dichlorprodukt rasch wieder auflöst.

Nach vollendeter Chlorierung läßt man eine Zeitlang absitzen und gießt vom Eisenschlamm ab. Das Gemisch wird nun mit einer Frak-

¹⁾ Sogenannte „Spiralflaschen“, bei denen die Gasblasen gezwungen sind, einen langen spiralförmigen Weg durch die Schwefelsäure zu nehmen, sind sehr zu empfehlen.

tionnierkolonne, die mit Glasperlen gefüllt ist, von mindestens 30 cm Länge rektifiziert. Man erhält annäherungsweise folgende Fraktionen:

Siedepunkt 79—81° ca.	3 %	7 %	S.P. 81—125° Benzol u. Chlorbenzol	S.P. 126—133° 80 % Chlorbenzol
			SP. 133—180° 5 % Chlorbenzol und Dichlorbenzol	Verlust und Harz 5 %

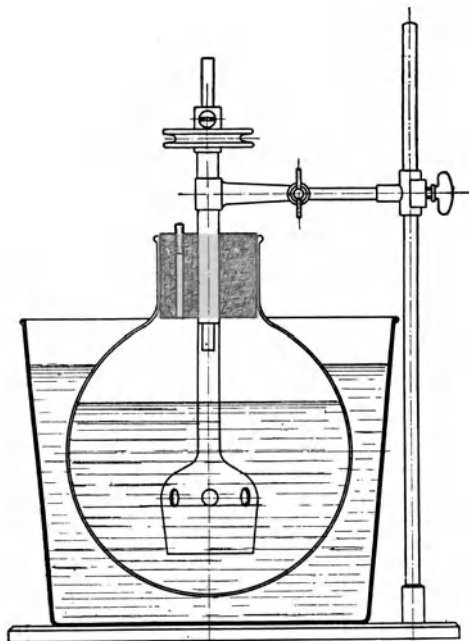


Abb. 19a. Rühren mit Wittschem Glockenrührer. Der Rührer muß sehr rasch laufen.

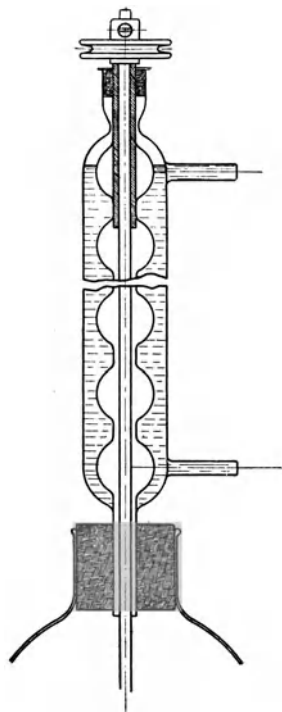


Abb. 19b. Erhitzen unter Rückfluß und Rühren mit einem gewöhnlichen Kugelkühler.

Die Fraktion von 126—133° destilliert man noch einmal mit der Kolonne und erhält zum Schlusse 700 g reines Chlorbenzol Siedepunkt 131—132°. Die Ausbeute, bezogen auf wirklich verbrauchtes Benzol, beträgt 90 %.

Technische Bemerkungen. Chlorbenzol ist ein wichtiges Zwischenprodukt für verschiedene andere Verbindungen geworden (s. Dinitrochlorbenzol). Es wird in Mengen von 2000 und mehr Kilogramm auf einmal erzeugt und zwar in Gußeisenkesseln mit Rührwerk und Rückflußkühler. Die Rektifikation wird sehr scharf ausgeführt und zwar kommen immer mehr

Dephlegmationskolonnen.

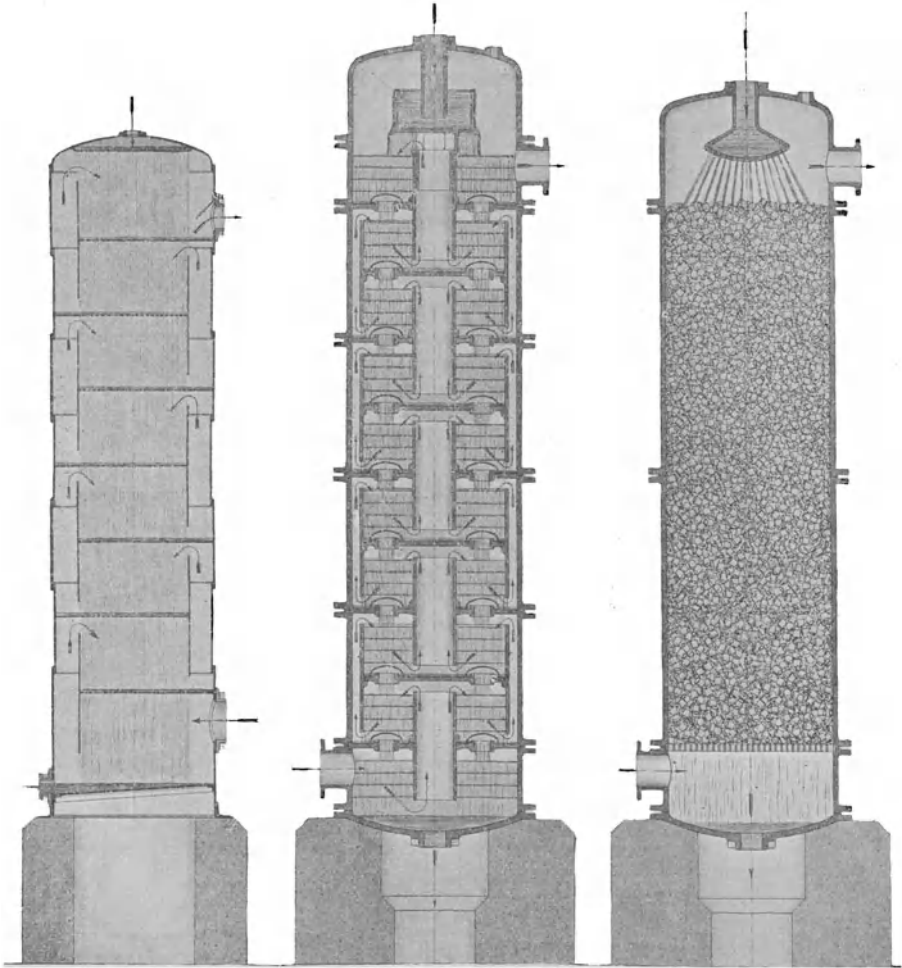


Abb. 20 a.

Abb. 20 b.

Abb. 20 c.

20 a und 20 b Kolonnen nach Kubierschky. 20 c Kolonnen nach F. Raschig. Durchmesser der Kolonnen 50—120 cm. Höhe 8—16 m. Der obere Teil (1—2 m) wird bei der Rektifizierung von außen gekühlt; der Rest der Kolonne (7—15 m) wird gut isoliert und die obere Öffnung verschlossen.

die Kolonnen nach Kubierschky (Abb. 20 a, 20 b) in Aufnahme, weil sie gegenüber den alten Kapselkolonnen viel leistungsfähiger sind. Die Gase durchströmen fast ohne Widerstand die ganze Länge der Kolonne und werden durch die entgegenströmende Flüssigkeit gründlich gewaschen (dephlegmiert). Auch andere Konstruktionen sind verbreitet, so die billige und wirkungsvolle

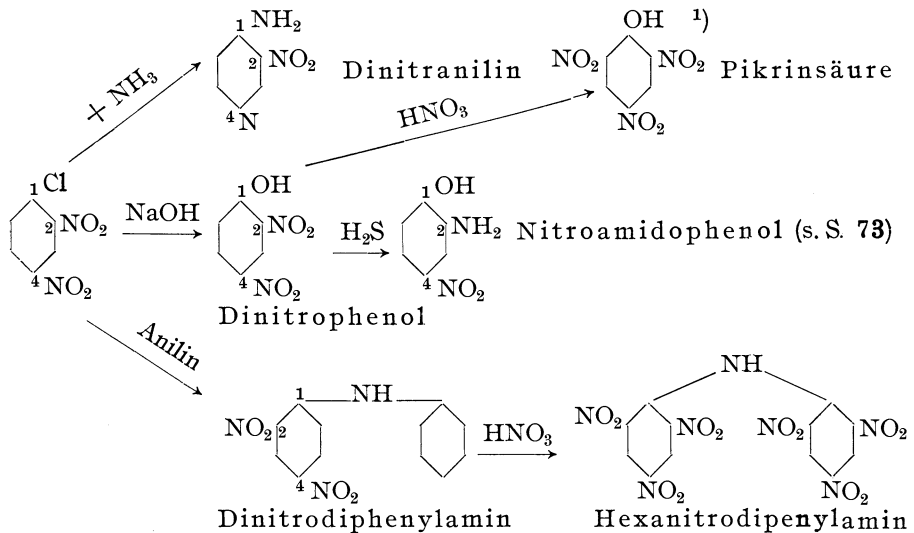
Raschigkolonne, (Abb. 20c) bei welcher die Gase durch einen Turm streichen, der mit Ringen gefüllt ist, die gleiche Höhe und Durchmesser haben. Diese Ringe legen sich daher ganz unregelmäßig in den Turm und bilden eine große Oberfläche, ohne zu großen Widerstand zu bereiten. Abb. 20a, b, c zeigt derartige Rektifizierkolonnen, welche auch für ununterbrochenen Betrieb eingerichtet werden können. Es ist möglich, die Trennung so scharf zu gestalten, daß die Ausbeute, berechnet auf verbrauchtes Benzol, an reinem Destillat bis auf 96% steigt.

Die bei solchen Chlorierungen entstehende Salzsäure kondensiert man in den wohlbekannten Bonbons. Einen kleinen Chlorgehalt neutralisiert man durch Zugabe von etwas Natriumbisulfit. Diese „Chlorierungssalzsäure“ spielt in den Farbenfabriken eine beträchtliche Rolle. Sie stellt sich billig und ist sehr rein.

Dinitrochlorbenzol aus Chlorbenzol.

Die Nitrierung des Chlorbenzoles verläuft sehr leicht. Man nitriert zuerst nur bis zum mono-Nitrochlorbenzol, genau wie bei der Darstellung des Dinitrobenzoles angegeben wurde. Es entsteht ein Gemisch von ortho- und para-Derivat, welches nicht leicht zu trennen ist, da die Siedepunkte sehr nahe beieinander liegen (245.5 und 238.5 bei 753 mm für ortho und para respektive).

Die Trennung erfolgt daher immer durch Ausfrieren, Schleudern und Destillation im Vakuum mit sehr hohen Kolonnen. Diese Operation kann im Laboratorium nicht exakt ausgeführt werden, dagegen gelingt es leicht,



1) Pikrinsäure kann in diesem Fall auch über das Pikrylchlorid dargestellt werden.

aus dem rohen Gemisch der beiden Nitrochlorbenzole einen großen Teil des para-Produktes in reinem Zustande durch Ausfrieren und Abpressen zu gewinnen. Die Nitrochlorbenzole sind sehr giftig. Die Zentrifugen, in welchen das Produkt geschleudert wird, müssen daher sehr sorgfältig gebaut sein (dicht schließend mit Gasabzug), genau wie jene, in welchen z. B. Schießbaumwolle mit Alkohol entwässert wird.

Wir verzichten daher auf die Darstellung der Mononitroprodukte und nitrieren das Gemisch sofort weiter.

350 g Misch-
säure
50 % HNO₃
113 g Chlor-
benzol

Man bringt in ein Nitriergefäß aus Eisen (Abb. 1) 350 g Mischsäure von 50proz. HNO₃ und tropft in diese unter sehr gutem Rühren 113 g Chlorbenzol, wobei die Temperatur unter 5° gehalten wird. Wenn alles eingetragen ist, rührt man noch 1 Stunde bei 5—10°. Dann geht man langsam auf 50° und beläßt eine weitere Stunde auf dieser Temperatur. Darauf tropft man sehr vorsichtig noch 350 g konzentrierte Schwefelsäure zu dem immer stark gerührten Gemische und erwärmt zum Schlusse $\frac{1}{2}$ Stunde auf 115°. Nach dem Erkalten wird die Nitrieremasse in 2 l Wasser gegossen, wo sie sofort zu einem hellgelben Kuchen erstarrt. Dieser wird von der Mutterlauge getrennt, unter Wasser geschmolzen, damit alle Säure entfernt wird, und ist dann chemisch rein¹⁾. Die Ausbeute ist 200 g aus 113 g Chlorbenzol, SmP. 51°.

350 g H₂SO₄
66° Bé

Technische Bemerkungen. Die Fabrikation des Dinitrochlorbenzols hat ganz ungeahnte Dimensionen angenommen. Es dient zur Darstellung des Schwefelschwarz T (s. d.) und anderen wichtigen Farbstoffen. Ferner ist es das Ausgangsmaterial für eine ganze Reihe von Kondensationsprodukten, welche dadurch gewonnen werden, daß man das leicht bewegliche Chloratom durch basische und andere Reste ersetzt. So wird aus ihm das Hexanitrodiphenylamin²⁾ gewonnen, welches einer der wirksamsten Sprengstoffe der Gegenwart ist (Torpedos). Auch kann man daraus das Dinitroanilin, das Dinitrophenol sowie auch die Pikrinsäure leicht herstellen. Die hier gegebenen Formeln (S. 93) stellen nur einen ganz kleinen Teil der wirklich benutzten Möglichkeiten dar.

Wir haben gesehen, daß man im Laboratorium, zwecks glatter Nitrierung, einen Überschuß von 30% an Salpetersäure anwendet. In der Technik gelingt es, mit einem viel kleineren Überschuß auszukommen, und dieser wird zudem schließlich vollkommen wiedergewonnen, indem man die Abfallsäure in Denitriertürmen mit Wasserdampf in Schwefelsäure und Salpetersäure trennt. Das Dinitrochlorbenzol stellte sich auf weniger als 90 Cts. pro kg.

Benzalchlorid und Benzaldehyd aus Toluol.

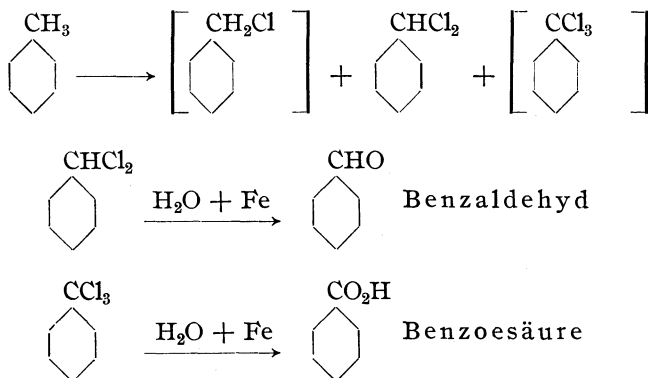
455 g Toluol
10 g PCl₅
355 g Chlor
(Gewichtszunahme)

Benzalchlorid. In einem Literkolben (Abb. 18) mit Rührwerk und Rückflußkühler erhitzt man 455 g (= 5 Mol.) trockenes Toluol und 10 g

¹⁾ Ich möchte vor den sehr unangenehmen Eigenschaften des Dinitrochlorbenzoles warnen. Es erzeugt, und ganz besonders ist das bei seinen Lösungen der Fall, Ekzeme und unerträgliches Jucken.

²⁾ S. über dessen Fabrikation: Zeitschr. f. das gesamte Spreng- und Schießwesen (1913) 8, 205 und 251, Carter.

Formulierung:



Phosphorpentachlorid zu kochen und leitet so lange trockenes Chlor ein, bis die Gewichtszunahme 355 g beträgt¹⁾. Dies dauert ungefähr 6 Stunden. Das entstandene Gemisch von unverändertem Toluol, Benzyl-, Benzal- und Benzotrichlorid wird in der Glasperlenkolonne rektifiziert und die Fraktion von 160—225° gesondert aufgefangen. Sie enthält in der Hauptsache Benzalchlorid vom Siedepunkt 204°, ferner wenig Benzyl- und Benzotrichlorid. Durch genaue Fraktionierung gelingt es besonders in der Technik, diese einzelnen Bestandteile befriedigend zu trennen.

Benzaldehyd. Das zur Darstellung von Benzaldehyd verwendete Benzalchlorid soll von Benzylchlorid frei sein und muß daher zuerst sorgfältig rektifiziert und der Anteil, welcher unter 180° übergeht, entfernt werden.

161 g (= 1 Mol.) Benzalchlorid, welches etwas Benzotrichlorid enthält, wird in einem kleineren Glaskolben mit 0,5 g Eisenpulver während einer halben Stunde unter Rühren auf 30° erwärmt. Dann gibt man 25 ccm Wasser hinzu und erhitzt vorsichtig, bis bei ca. 100° die Entwicklung von Salzsäure beginnt. Die Reaktion geht nun einige Zeit von selbst weiter und wird durch gelindes Erwärmen zu Ende geführt. Dann gibt man so viel Soda hinzu, daß Lackmus deutlich blau wird und treibt das Benzaldehyd mit Wasserdampf über. Nach dem Filtrieren versetzt man den Kolbenrückstand bis zur bleibenden mineral-sauren Reaktion mit Salzsäure, worauf die gebildete Benzoessäure beim Erkalten rein weiß ausfällt. Das Dampfdestillat enthält neben

161 g
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}_2$
 0,5 g Fe
 25 g H_2O

ca. 20 g
 Na_2CO_3

¹⁾ Sonnenlicht oder das „Uviollicht“ erleichtert die glatte Chlorierung in der Seitenkette ungemein, ganz besonders bei Chlortoluolen (s. S. 96 ff.). Man benutzt im Laboratorium mit Vorteil eine Starklichtlampe von 1200—2000 Kerzen.

ca. 300 g
NaHSO₃
25 % SO₂

Benzaldehyd noch einige andere Produkte, welche durch fraktionierte Destillation nicht vollständig entfernt werden können. Daher löst man es in Bisulfit von 25proz. SO₂ auf und trennt nach längerem Stehen von den öligen Bestandteilen. Man braucht je nach der vorhandenen Wassermenge 250—350 g Natriumbisulfit. Die geklärte Flüssigkeit versetzt man so lange mit Soda oder Natronlauge, bis deutlich alkalische Reaktion eintritt, trennt wieder im Scheidetrichter und destilliert schließlich bei gewöhnlichem Drucke. Die Ausbeute an Benzoesäure beträgt ca. 12 g, jene an Benzaldehyd bis 80 g (S.P. 178 bis 179°).

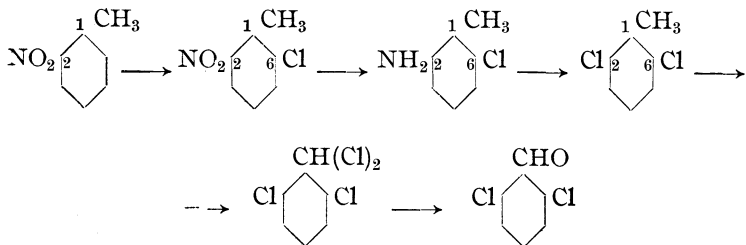
Technische Bemerkungen. Das Toluol kann im Gegensatz zum Benzol nicht in eisernen Gefäßen chloriert werden, weil in Gegenwart von Eisen das Chlor in den Benzolkern eintritt. Daher ist man genötigt, Emaille oder Glas für solche Chlorierungen zu verwenden (s. unter Dichlorbenzaldehyd S. 96ff.). Den Zusatz von Phosphorpentachlorid läßt man häufig weg, da er nur beschleunigend wirkt, also nicht wesentlich ist. Die Zersetzung des Benzalchlorides erfolgt in Apparaten aus Kupfer und die Trennung des Benzaldehydes in großen verbreiten Scheidetrichtern mit Schauglas. Die oben beschriebene Darstellungsmethode (D.R.P. Nr. 85 493) hat die alte, bei welcher man von Benzylchlorid ausging und dieses mit Wasser und Bleinitrat in Benzaldehyd überführte, ganz verdrängt.

Es wird aber ein anderes Verfahren, welches die Bildung von Benzoesäure, dem kostbareren Produkt, in weitgehendem Maße begünstigt, ebenfalls in großem Maßstabe ausgeübt. Es besteht in der Oxydation von Toluol in konzentrierter Schwefelsäure mit Braunstein oder Manganit (s. Xylenblau V. S.).

Das Benzaldehyd ist nicht nur ein Zwischenprodukt für verschiedene Farbstoffe, sondern es wird in noch stärkerem Maße zur Parfümierung der sogenannten Mandelmilchseife verwendet. Billigere Sorten derartiger Seifen werden aber mit Nitrobenzol (Mirbanöl) verfälscht und man erkennt diese Fälschung an dem Gelbwerden der Seife.

2.6-Dichlorbenzaldehyd aus ortho-Nitrotoluol.

Formulierung:



a) Chlornitrotoluol aus ortho-Nitrotoluol.

Der beste Katalysator zur Einführung von Chlor in o-Nitrotoluol ist das Eisen, und zwar die sogenannten Stahlspäne, wie man sie in der Haushaltung braucht. Eisenfeile und Graugußspäne wirken zu energisch, und es entsteht neben 2.6-Chlornitrotoluol eine beträchtliche Menge (bis 50%) 2.5-Nitrochlortoluol, das keinen guten Farbstoff liefert.

Man bringt in einen Glaskolben von $\frac{1}{2}$ l Inhalt 1 Mol. = 137 g vollständig trockenes o-Nitrotoluol, gemischt mit 10 g zerschnittenen Stahlspänen, und leitet unter energischem Rühren so lange trockenes Chlor ein, bis die Gewichtszunahme 45 g beträgt. Die Temperatur steigt bis 40°, die Zeit der Chloraufnahme dauert rund 3 Stunden. Darauf läßt man stehen, filtriert vom Eisenschlamm ab und destilliert das Rohprodukt im Vakuum. Man erhält bei 11 mm Druck neben einem Rest von Harzen folgende Fraktionen:

100—107° ca. 3 g 107—114° ca. 152 g.

Der Rest beträgt ungefähr 8 g.

Will man das Produkt reinigen, so kann man es noch einmal im Vakuum mit einer Perlenkolonne destillieren. Das so erhaltene Chlornitrotoluol enthält noch ca. 10% 2.5- und 2.5.6-Derivat, die man nicht leicht entfernen kann. Die Ausbeute beträgt rund 94%. Dadurch, daß wir einen Überschuß von 10% an Chlor nahmen, haben wir das 2.5-Nitrochlortoluol zum größten Teil in das 2.5.6-Nitrodichlortoluol verwandelt, das im wesentlichen die gleichen Eigenschaften zeigt wie das 2.6-Produkt¹⁾.

b) 2.6-Chlortoluidin.

Die Reduktion des Nitrochlortoluols erfolgt nach Béchamp. Man tropft 100 g Nitrokörper innert 2 Stunden bei Kochtemperatur unter stetem Rühren auf 100 g feinstes Eisen, 200 ccm Wasser und 20 g rohe Salzsäure. Dann setzt man den Apparat in ein Ölbad, gibt 20 g Soda zu, erhitzt mit absteigendem Kühler auf eine Badtemperatur von 200° und destilliert das Chlortoluidin mit Wasserdampf von 140°. Es gelingt leicht, mit höchstens 3 Teilen Wasser alle Base überzutreiben. Dann trennt man im Scheidetrichter. Zur Reinigung destilliert man im Vakuum, S.P. bei 10 mm Druck 105—110°, bei gewöhnlichem Druck 240°.

100 g Nitrochlortoluol
100 g Fe
200 ccm H₂O
20 g HCl
30 Proz.
20 g Na₂CO₃

¹⁾ Die Behauptung von Jansen (C. 1110 [1900]), daß das 2.6-Nitrochlortoluol in zwei Modifikationen bestehe, ist irrig. Das vermeintliche Isomere ist nichts anderes als 2.5-Nitrochlortoluol.

Die Destillation ist nicht dringend nötig, sondern nur für die Entfernung allen Eisens empfehlenswert. Die Ausbeute beträgt gegen 94% der Theorie.

c) 2.6-Dichlortoluol.

160 g Chlor-
toluidin
450 g HCl
30 Proz.
1 Liter H₂O
70 g NaNO₂

Man löst 1 Mol. = 160 g Chlortoluidin in 1 l Wasser und 450 g Salzsäure von 30% bei 80° und läßt die Lösung unter Umrühren auf 30° erkalten. Dann gibt man so viel Eis zu, daß die Temperatur weiter auf 5° fällt. Ein Teil des Chlorhydrates fällt aus und man diazotiert mit 70 g 100 Proz. Natriumnitrit, gelöst in 200 ccm Wasser (s. allgemeine Angaben). Die Temperatur darf bis 16° steigen, das Volumen soll rund 1,4 l betragen. Wenn die Reaktion auf Nitritpapier auch nach 10 Minuten bestehen bleibt, kann man die Diazotierung als beendet ansehen. Die Diazoniumlösung läuft nun in 1/2 Stunde in eine Kupferchlorürlösung, die man aus 200 g Kupfervitriol, gelöst in 800 ccm Wasser, und 200 g Kochsalz durch Einleiten von schwefliger Säure darstellt. Das überschüssige SO₂ muß zuerst aus der Chlorürlösung weggekocht werden¹⁾.

200 g CuSO₄,
+ 5 H₂O
200 g NaCl
+ SO₂

Die Kupferlösung kocht man am besten in einem Steinguttopf durch Einleiten von Dampf und läßt unter mechanischem Rühren die Diazoniumlösung zulaufen. Damit kein Dichlortoluol verloren geht, muß das Gefäß gut zugedeckt sein, auch darf die Temperatur 95° nicht übersteigen. Dann bringt man die zersetzte Lösung in einen Glaskolben von 4 l Inhalt und treibt das Dichlortoluol mit Dampf ab. Es gehen rund 160 g über, also 88% der theoretischen Menge. Das so erhaltene Produkt ist nicht rein genug. Es wird daher im Scheidetrichter zuerst mit 5% Schwefelsäure von 66° Bé durchgeschüttelt, dann mit Wasser gewaschen und darauf 2 mal mit Natronlauge von 40% gereinigt. Zum Schlusse wird es destilliert. Es geht bei 185—192° über, bei 192—199° folgt eine weitere Fraktion von Isomeren, die meistens mit der Hauptfraktion verarbeitet werden. Die Ausbeute an ganz reinem Dichlortoluol beträgt gegen 70%, auf Nitrotoluol berechnet.

¹⁾ Kupferchlorürlösung kann auch folgendermaßen erhalten werden: Man löst 100 g Kupfersulfat in 1/2 l Wasser, gibt ca. 50 g Zinkstaub hinzu, wodurch alles Kupfer gefällt wird, und schüttet die obenstehende Flüssigkeit ab. Dann erwärmt man das Zementkupfer so lange mit verdünnter Salzsäure, bis alles Zink herausgelöst ist, gibt 100 g Kochsalz und nochmals eine Lösung von 100 g Kupfervitriol zu und erwärmt eine Viertelstunde auf 80°.

d) 2.6-Dichlorbenzalchlorid.

Die Chlorierung des Dichlortoluols zum Dichlorbenzalchlorid ist im Laboratorium sehr einfach. Man leitet in das siedende, trockene Dichlortoluol, wenn möglich im Sonnenlichte, so lange Chlor ein, bis die Gewichtszunahme auf 160 g genau 71 g beträgt. Die Chlorierung ist mit dieser Menge in 2 Stunden leicht zu bewerkstelligen. Das Gefäß muß mit einem sehr guten Rückflußkühler versehen sein, damit die entweichende Salzsäure kein Benzalchlorid mitreißt. Da das zur Verwendung kommende Dichlortoluol meistens nicht ganz rein ist, destilliert man es im Vakuum. Es gehen bei 16 mm bei 116—119° ca. 1% bei 120—130° ca. 95% Dichlorbenzalchlorid über, der Rest sind Harze und höher chlorierte Produkte. Bei gewöhnlichem Drucke siedet 2.6-Dichlorbenzalchlorid bei 250°.

160 g Dichlor-
toluol142 (71) g
Chlor

e) Die Verseifung des 2.6-Dichlorbenzalchlorids

verläuft viel schwieriger als jene des gewöhnlichen Benzalchlorids. Im Gegensatz zu diesem läßt es sich weder mit Wasser und Eisen, noch mit Kalk oder Kaliumhydroxyd, selbst unter Druck bei 150°, verseifen. Durch konzentrierte Schwefelsäure dagegen gelingt es, das gewünschte Aldehyd zu gewinnen. Dabei verharzt allerdings ein beträchtlicher Teil.

Man verrührt 100 g 2.6-Dichlorbenzalchlorid mit 200 g Schwefelsäure von 66° Bé während 12 Stunden bei 55°. Dann schüttet man die Lösung in 1 l Wasser, gießt von der verdünnten Schwefelsäure ab und destilliert im Wasserdampf. Man erhält so ca. 30 g reines 2.6-Dichlorbenzaldehyd vom SmP. 71°.

100 g Dichlor-
benzalchlorid200 g H₂SO₄
66 Bé

Technische Bemerkungen. Das 2.6-Dichlorbenzaldehyd ist in den letzten Jahren ein ziemlich wichtiges Zwischenprodukt geworden, da es das Ausgangsmaterial für mehrere Farbstoffe der Aurinreihe bildet (Eriochrom-Azurolo usw.). Es ist auch technisch recht interessant, weil es durch drei Arten von Chlorierungen entsteht. Die beiden ersten Chlorierungen bieten auch im Großen keinerlei Schwierigkeiten, wogegen die dritte nicht leicht zu bewerkstelligen ist. Sie scheitert oft an der Unzulänglichkeit großer Glasgefäße, Eisen, Kupfer, Zinn usw. können nicht gebraucht werden; Emaille springt bei so hohen Temperaturen. Man sieht sich daher gezwungen, die Chlorierung auf viele kleine Glasballons von 10—15 l zu verteilen, welche im Sandbade über Gas, oder nach Frederking geheizt werden. Die Dampfheizung bietet bei dem häufigen Bruche des Glases den besten Schutz gegen Feuersgefahr, jedoch entstehen in den mit Dampf geheizten Stahlrohren so hohe Drucke (200 Atm.), daß Explosionen nicht ausgeschlossen sind. Man zieht daher doch das einfache Sandbad vor.

Neuerdings hat man auch versucht, die Einführung des Chlors in die Seitenkette durch Einwirkung von ultravioletten Strahlen, mit der

Uviol-Lampe, zu bewerkstelligen. Dies gelingt aber auch nur, wenn keine Spur von Eisen in das Reaktionsgemisch gelangt. Sogar der minimale Eisengehalt der Quarzlampe, Eisensparten in den Porzellengefäßen oder der rosthaltige Fabrikstaub können Anlaß zu schweren Störungen geben. Ferner soll die Temperatur anfangs niedrig sein und dann am besten auf 100° erhöht werden.

Die Chlorierung von 2,6-Dichlortoluol ist eines der wenigen technischen Beispiele von der Anwendung der Sandmeyer'schen Reaktion. Man stellt meines Wissens auf diesem Wege nur noch den 2-Chlorbenzaldehyd dar. Das Chloratom in derartigen Verbindungen ist leicht durch die Sulfogruppe ersetzbar, wenn man die Chloraldehyde mit neutralem Sulfid auf 150° erhitzt. In Orthostellung sulfurierte Benzaldehyde geben alkalische Triphenylmethanfarbstoffe (Patentblau, Erio Glaucin Xylenblau).

Im Großen verzichtet man auf die Destillation, der verschiedenen Zwischenstadien. Einzig das Dichlortoluol muß zur vollständigen Trocknung destilliert werden.

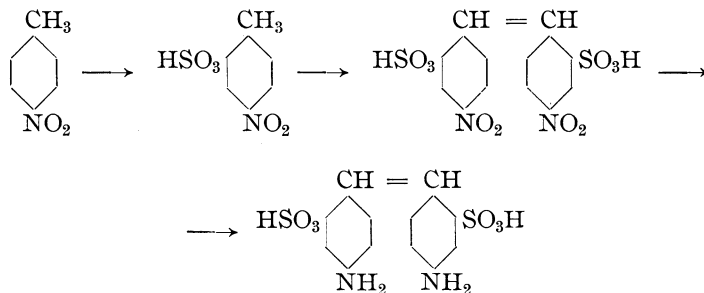
Die anderen Verbindungen genügt es, in homogen verbleiten Scheidetrichtern von den Mutterlaugen zu trennen. Die Kupferlösungen werden immer wieder mit Zinkstaub auf Kupferchlorür verarbeitet, und der Verlust bei einer Operation übersteigt selten 2%.

4. Oxydationen.¹⁾

Dinitrostilbendisulfosäure und Diamidostilbendisulfosäure aus p-Nitrotoluol.

(Zusammenoxydieren von zwei Molekülen.)

Formulierung:



a) Dinitrostilbendisulfosäure.

100 g p-Nitro-
toluol
280-320 g Ole-
um 25 proz.
300 g Wasser
300 g Eis
250 g NaCl
50 g Soda
2 l Wasser

100 g p-Nitrotoluol werden genau wie Nitrobenzol sulfuriert und als Natronsalz abgeschieden. Den Preßkuchen löst man in Soda und 500 ccm Wasser bei 60°. Der Verbrauch an Soda beträgt ca. 50 g,

¹⁾ Siehe auch Malachitgrün und Xylenblau V. S.

sollte er höher sein, so wurde zu schwach abgepreßt. Die Lösung wird vom Eisenoxyd, das fast immer vorhanden ist, filtriert und auf 21 und 50° gestellt. Zu der bewegten Flüssigkeit tropft man innert $\frac{1}{2}$ Stunde 160 g Natronlauge von 35%, wobei sich kein Natronsalz der Sulfo- säure ausscheiden darf. Dann gibt man ebenfalls tropfenweise innert 3 Stunden eine Mischung von 1700 g Natriumhypochlorit von ca. 5 proz. NaOCl und 300 g Natronlauge von 35% hinzu. Der Gehalt an Hypochlorit ist titrimetrisch genau zu bestimmen. Es darf nicht vergessen werden, daß nur solche Hypochloritlösungen haltbar sind, welche mindestens 5% NaOH im Überschuß enthalten, was bei der Herstellung der Hypochloritlösung besonders zu beachten ist. Die Temperatur darf nicht höher als 60° steigen, da sich sonst gelbe Farbstoffe der Mikadoreihe bilden. Man läßt nun bei 55° mindestens 4 Stunden stehen und es soll während der ganzen Zeit mit Jodkaliumstärkepapier deutlich freies Chlor (Hypochlorit) nachzuweisen sein. Dann kühlt man die Lösung auf 15°, gibt noch 400 g Kochsalz zu und läßt einen Tag stehen. Die Dinitrostilbendisulfosäure als Natronsalz scheidet sich als gelber, kristallisierter Niederschlag aus, wird filtriert und mit ganz wenig Salzwasser gewaschen. Die Ausbeute beträgt ca. 100 g rohes Salz.

160 g NaOH
35 proz.
1700 g NaOCl
5 proz. =
85 g NaOCl
100 proz.
300 g NaOH
35 proz.

400 g NaCl

b) Reduktion zur Diamidostilbendisulfosäure.

Man löst das schwer lösliche Natronsalz in 300 ccm heißem Wasser, indem man gleichzeitig die freie Natronlauge mit wenig verdünnter Salzsäure neutralisiert. Diese Lösung läuft in $\frac{1}{2}$ Stunde auf 200 g Eisenspäne, die mit 20 ccm Essigsäure von 40% angeätzt sind. Die Reduktion erfolgt nach bekanntem Schema (siehe z. B. Seite 17).

ca. 300 ccm
H₂O
wenig HCl
200 g Fe
20 ccm Essig-
säure 40 proz.
ca. 15 g Soda
ca. 100 g HCl
30 proz.

Die geklärte Lösung wird mit Salzsäure stark kongosauer gemacht, worauf die Diamidostilbendisulfosäure als gelblichweißer, feinkrystallisierter Niederschlag ausfällt. Er wird nach 10 Stunden abfiltriert und gründlich ausgewaschen. Die Ausbeute an Sulfosäure beträgt auf 100 g p-Nitrotoluol ca. 75 g 100 proz. Produkt. Sie kann, im Gegensatz zu der analog zusammengesetzten 2.2'-Benzidindisulfosäure, nicht gut indirekt diazotiert werden.

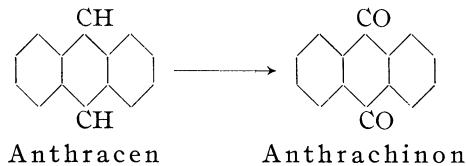
Technische Bemerkungen. Die hier beschriebene Darstellungsmethode der Diamidostilbendisulfosäure wurde zuerst von Green angegeben und hat mit dem Sinken des Chlorpreises jene von Leonhardt vollkommen verdrängt. Die alte Methode bestand in der Reduktion der Mikadogelb, welche durch Einwirkung von konzentrierter Natronlauge auf p-Nitrotoluolsulfosäure erhalten werden. Dabei entstehen aber im allerbesten Falle nur 48% der theoretischen Menge an Diamidosäure und man verbraucht große Mengen von Zinkstaub oder auch Schwefelammonium zur Reduktion. Auch alles Ätznatron geht vollkommen verloren, während man bei dem

Verfahren von Green Natronlauge, Chlorat und Kochsalz gut zurückgewinnen kann. Auch ist das Greensche Produkt viel reiner; es enthält, wenn nicht zu konzentriert gearbeitet wird, gar keine Diamidodibenzylsulfosäure, durch welche das Chrysophenin bedeutend schwächer wird. Einen Gehalt an Dibenzylderivat erkennt man leicht an zwei Reaktionen. Erstens ist der Farbstoff aus H-Säure und Dibenzylsäure viel röter als derjenige aus dem Stilbenderivat, und zweitens wird das „Chrysophenin“ aus Dibenzylderivat mit Mineralsäuren nicht rein blau, sondern fast rotviolett. Einen verhältnismäßig kleinen Gehalt an Diamidodibenzylsulfosäure kann man durch Vergleich mit einwandfreiem Farbstoff sofort erkennen. Die Oxydation zur Dinitrosäure erfolgt in Betonkufen. Es ist zu beachten, daß ein sehr kleiner Gehalt an Eisen oder gar Kupfer die Hypochloritlösung sofort zersetzt, auch Holz kann aus diesem Grunde nicht verwendet werden.

Anthrachinon aus Anthracen¹⁾.

Zur Darstellung von Anthrachinon soll nicht zu unreines Anthracen verwendet werden, weil sonst zu viel Chromsäure verbraucht wird. Die Teerdestillieren liefern heute ein Produkt von 80—92% Rein-gehalt, der nach bekannten Methoden ermittelt wird (s. Lunge, „Untersuchungsmethoden“). Die Handelsware wird immer aus Pyridin krystallisiert.

Formulierung:



Vor der Oxydation muß das Anthracen immer mit überhitztem Wasserdampf von ungefähr 200° sublimiert werden, weil nur auf diese Art eine genügend feine Verteilung erreicht wird.

300 g sublimiertes, noch feuchtes Anthracen (auf 100proz. Ware berechnet) werden in einem großen verbleiten Eisengefaß mit 6 l Wasser verrührt und zugleich 600 g Natriumbichromat²⁾ darin aufgelöst. Man erhitzt auf einem Fletcherofen auf 80° und tropft innert 10 Stunden 1800 g 50proz. Schwefelsäure zu. Es soll immer deutlich Chromsäure vorhanden sein, und das Gemisch muß mit einem Holz- oder Glasrührer gerührt werden. Zum Schlusse kocht man 2 Stunden, wobei das

¹⁾ S. auch R. Gnehm: Die Anthracenfarbstoffe. Vieweg 1897.

²⁾ Das Natriumbichromat wird im Handel fast immer mit Glaubersalz auf den CrO₃-Gehalt des Kaliumsalzes eingestellt, was zu beachten ist.

verdampfende Wasser ersetzt wird. Man filtriert ab und wäscht gründlich aus. Die Mutterlauge kann auf Chromalaun oder Chromisulfat verarbeitet werden.

Das scharf getrocknete Rohanthrachinon enthält noch etwas unverändertes Anthracen neben anderen Verunreinigungen. Es wird zur weiteren Verarbeitung weitgehend gereinigt. Zuerst entfernt man durch teilweise Sulfuration die meisten Verunreinigungen und destilliert zum Schluß noch einmal mit überhitztem Wasserdampf.

Das pulverisierte, trockene Rohanthrachinon wird mit dem $2\frac{1}{2}$ -fachen Gewicht an Schwefelsäure von 66° Bé auf 120° so lange erwärmt, als sich schweflige Säure entwickelt. Wenn die Entwicklung der schwefligen Säure aufgehört hat, was ca. 3 Stunden dauert, läßt man auf 80° erkalten und gibt bei dieser Temperatur tropfenweise innert 1 Stunde so viel Wasser zu, daß eine Schwefelsäure von 30 % entsteht. Durch diese Arbeitsweise scheidet sich das Anthrachinon in leicht filtrierbarer Form aus, wogegen beim Eingießen in Wasser es vorkommen kann, daß so schleimige Niederschläge entstehen, daß es unmöglich ist zu filtrieren. Nach dem Erkalten filtriert man ab und wäscht gründlich mit Wasser aus. Dann sublimiert man das gereinigte Anthrachinon mit Wasserdampf von 240 — 260° , oder wiederholt die Reinigungsoperation, wobei die Schwefelsäure sich nur noch schwach färben darf. Man erhält das gereinigte Anthrachinon als ganz schwach gelbgrünes feines Pulver. Die Ausbeute kann, auf 100 g Reinanthrachinon berechnet bis zu 106 Teile 100 proz. Anthrachinon betragen. (Apparatur s. Abb. 17).

Technische Bemerkungen. Die Oxydation des Anthracens wird in der Technik in verbleiten Holz- oder homogen verbleiten Eisengefäßen von sehr großen Dimensionen vorgenommen. Kufen von 15—25 000 l Inhalt sind keine Seltenheit. Das Chromisulfat, das als Nebenprodukt abfällt, spielt in der Berechnung eine wichtige Rolle, da es in der Chromledergerberei Verwendung findet.

Versuche, das Anthrachinon z. B. mit salpetrigen Gasen und Luft zu gewinnen, sind nicht an den technischen Schwierigkeiten, sondern an kaufmännischen Erwägungen gescheitert. Die B.A.S.F. hat beispielsweise die Oxydation des Anthracens im ganz Großen mit N_2O_3 in Dampfform versucht, mußte aber nach kurzer Zeit wieder zu dem alten Verfahren zurückkehren, weil die Lederkunden unbedingt mit Chromisulfat versorgt werden wollten, das man auf andere Weise nicht so billig erhält. Dagegen soll die Fabrik Griesheim Elektron die neue Methode erfolgreich ausüben. Auch für die Schweiz käme unter Umständen dieses Verfahren in Betracht, da es unabhängig vom ausländischen Chromeisenstein ist. Sollte die Chromledergerberei durch neue künstliche Gerbstoffe zurückgedrängt werden, dann ist mit Sicherheit darauf zu rechnen, daß die gute Chromsäuremethode mit der Zeit verschwinden wird.

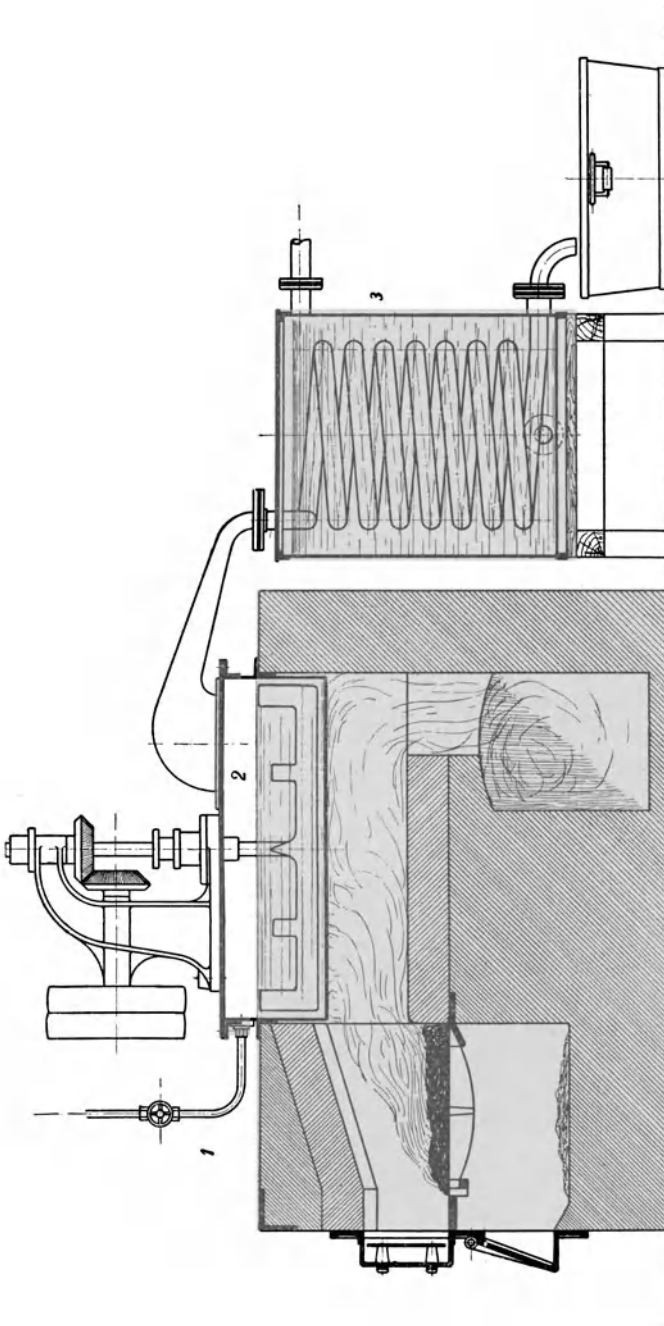


Abb. 21. Apparat zur Destillation mit überhitztem Wasserdampf im Großen.
Für α -Naphthylamin, Diphenylamin etc. Maßstab 1:30.

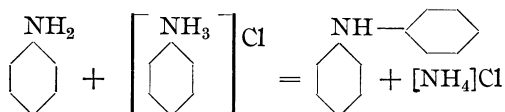
1. Zuleitung des überhitzten Dampfes. 2. Destillationsgefäß mit langsam gehendem Rührer. 3. Rührgefäß mit Schlange.

Die Destillation des Anthracens und Anthrachinons wird in Apparaten vorgenommen, die denen für Diphenylamin sehr ähnlich sind (s. S. 104). Dagegen kondensiert man den Dampf in großen Kammern von ca. $3 \times 3 \times 5$ m, indem man kaltes Wasser mit einer Brause einspritzt. Der Boden der Kammer ist mit feinem Kaliko überzogen, durch den das Wasser abläuft und auf dem das Sublimat liegen bleibt.

5. Kondensationen.

Diphenylamin aus Anilin und Anilinsalz.

Formulierung:



Man erhitzt 93 g Anilin und 93 g Anilinchlorhydrat (Anilinsalz) in einem emaillierten Autoklaven mit emailliertem Thermometerrohr während 20 Stunden auf 230° . Der Druck steigt auf rund 6 Atmosphären. Wenn man kein emailliertes Thermometerrohr hat, genügt es auch, einfach auf Druck zu heizen und die Außentemperatur des Ölbad zu beobachten. Diese ist ca. 25° höher als die wirkliche Innentemperatur. Nach 2 Stunden wird durch das Ventil vorsichtig das vorhandene Wasser abgeblasen, da schon Spuren davon die Reaktion sehr ungünstig beeinflussen. Man wiederholt das Abblasen innerhalb 1 Stunde 3 mal, dabei entweicht auch etwas Anilin und Ammoniak. Länger als 20 Stunden zu erhitzen hat keinen Wert, da sich die Ausbeute sonst nur verringern könnte. Nach dem Erkalten bringt man den Inhalt des Autoklaven in eine Porzellanschale und versetzt mit 1 l Wasser. Dann erwärmt man auf 80° und gibt ca. 70 ccm Salzsäure von 30 % hinzu, bis eben Kongoacidität eintritt. Darauf läßt man über Nacht wieder erkalten. Das rohe Diphenylamin scheidet sich als fester Kuchen aus, der leicht von der Mutterlauge getrennt werden kann, denn das Diphenylamin bildet mit der verdünnten Salzsäure keine Salze. Nach dem Abfiltrieren wird es noch einmal mit etwas Wasser geschmolzen, mit wenig Salzsäure ausgelaugt und mit verdünnter Sodalösung gewaschen. Das so erhaltene Diphenylamin ist äußerst unrein.

93 g Anilin
93 g Anilinsalz

70 ccm HCl
30 proz.

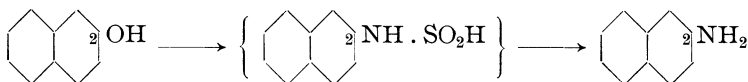
Deshalb muß es nun mit überhitztem Wasserdampf destilliert werden. Hierfür bringt man es in das ungefähr 500 ccm fassende Destillationsgefäß und stellt die Apparatur nach Abb. 17 zusammen. Das Ölbad heizt man auf 250° und setzt dann den Überhitzer mit einem gewöhnlichen Fletcherofen in Betrieb. Der Dampf muß sorgfältig

entwässert werden und die Temperatur des überhitzten Dampfes soll gegen 300° betragen. Bei guter Destillation ist es ein leichtes, mit 1 Teil Wasser $\frac{1}{2}$ Teil Base zu destillieren. Das Diphenylamin wird als fast farblose Flüssigkeit erhalten, die zu schwach gelblichen Kuchen erstarrt. Durch Abgießen des Wassers erhält man es vollkommen rein in einer Ausbeute von ca. 100 g, SmP. 51° . Aus der sauren Mutterlauge kann rund 35 g Anilin regeneriert werden.

Technische Bemerkungen. Die Autoklaven müssen nicht nur unten, sondern auch am Deckel emailliert sein. Spuren von Eisen oder Kupfer verringern die Ausbeute an Diphenylamin um 30—50%, wobei Harze entstehen. Die Extraktion mit Salzsäure erfolgt in Holzkufen, die Destillation mit überhitztem Wasserdampf in Apparaten wie durch Abb. 21 dargestellt ist. Zum Überhitzen verwendet man moderne Einrichtungen, wie den ausgezeichneten „Heitzmann-Überhitzer“ u. a. m. Es ist möglich, mit einem Teil Wasser bei 230° bis einen Teil Diphenylamin überzutreiben.

β -Naphthylamin aus β -Naphthol.

Formulierung:



Durch Erhitzen von Naphthol mit Ammoniumsulfid entsteht der Naphthylaminester der schwefligen Säure. Dieser wird durch das überschüssige Ammoniak sofort in Naphthylamin und Ammoniumsulfid gespalten.

In einem Autoklaven mit Rührwerk und Ölbad werden 144 g (1 Mol.) 100 proz. Naphthol und 600 g Ammoniumsulfid¹⁾ erhitzt. Dazu kommen noch 125 g 20 proz. Ammoniak. Man erhitzt das Gemisch 8 Stunden lang auf 150° Innentemperatur bei einem Druck von rund 6 Atmosphären (Stahlrohrmanometer!). Dann läßt man erkalten und zerkleinert den entstandenen Kuchen von β -Naphthylamin in einer Reibschale. Der Pulverbrei wird auf einer Nutsche gründlich mit Wasser gewaschen. Die Ammoniumsulfidlösung kann verschiedene Male gebraucht werden. Die gewaschene Base wird in $1\frac{1}{2}$ l Wasser und 110 g Salzsäure, die keine Schwefelsäure enthalten darf, gelöst und warm filtriert. Es bleibt etwas Naphthol zurück. Das Filtrat versetzt man mit einer Lösung von 200 g Glaubersalz (calcinertem), gelöst in 200 ccm Wasser, wodurch das Naphthylaminsulfat gefällt wird. Man läßt über Nacht stehen, saugt den Niederschlag ab und wäscht ihn gut mit kaltem

¹⁾ Ammoniumsulfid erhält man, indem man 250 g 20 proz. Ammoniak mit SO_2 sättigt und das erhaltene Ammoniumsulfid wieder mit 250 g Ammoniak mischt.

Wasser aus. Für viele Zwecke verwendet man direkt das getrocknete Sulfat (s. S. 40).

Um die freie Base darzustellen, teigt man das feuchte Sulfat mit 1 l Wasser an und versetzt mit 60 g calcinierter Soda, die man in wenig Wasser löst. Die Umsetzung dauert wegen der Schwerlöslichkeit des Sulfates mehrere Stunden, kann aber durch fortwährendes Rühren und Erwärmen auf 80° beschleunigt werden. Dann filtriert man ab, wäscht aus, trocknet bei 80° und erhält eine Ausbeute von ca. 130 g trockener Base oder 85—95% der Theorie.

60 g Na₂CO₃

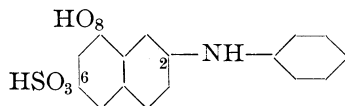
Technische Bemerkungen. Es ist absolut nötig, für derartige Reaktionen Autoklaven mit Ölbad oder Dampfmantel zu verwenden. Das Naphthylamin scheidet sich im unteren Teil des Reaktionsgefäßes als Ölschicht ab und daher treten trotz des Rührens, wenn man ohne Ölbad arbeitet, sofort derartige Überhitzungen auf, daß ein großer Teil in Dinaphthylamin und Zersetzungsprodukte verwandelt wird. Genau das gleiche gilt für die Darstellung des α -Naphthols (s. S. 108).

Das β -Naphthylamin wird in der Technik meistens im Vakuum destilliert. Da es sich leicht zersetzt, muß sehr vorsichtig gearbeitet werden. Wenn man die Base nicht isoliert, trägt man das scharf getrocknete, fein pulverisierte Sulfat, gemischt mit 1% Soda (siehe auch Primulin), in die Schwefelsäure resp. das Oleum ein.

Die Methode von Bucherer hat die alte Arbeitsweise, Naphthol mit Ammoniak zu erhitzen, vollkommen verdrängt, da man nach derselben nur ca. 70% Ausbeute bei Drucken von 50—60 Atmosphären erhielt.

Die Bucherersche Reaktion kann auch auf andere Substanzen übertragen werden, sie ist reversibel. So erhält man durch Erhitzen unter Rückfluß von H-Säure oder γ -Säure mit Anilin, Natriumbisulfid und Wasser glatt die phenylierten Amidonaphtholsulfosäuren, z. B.:

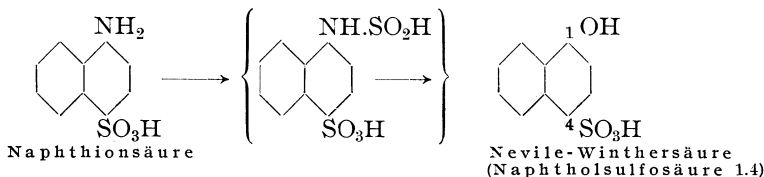
a) Phenyl- γ -Säure. Formel:



224 g 100 proz. γ -Säure, 750 g Natriumbisulfid von 25% SO₂, 750 ccm Wasser und 200 g Anilin werden 24 Stunden lang unter Rückfluß erhitzt. Dann versetzt man sie mit so viel konzentrierter Sodalösung, daß sehr deutliche alkalische Reaktion entsteht, und treibt das Anilin mit Wasserdampf ab. Beim Ansäuern mit Salzsäure fällt die Phenyl- γ -Säure rein aus. Ausbeute ca. 90% = 270 g 90 proz. Säure.

224 g γ -Säure
750 g NaHSO₃
25 proz.
750 ccm H₂O
200 g Anilin

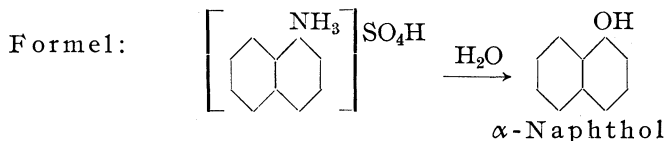
b) Nevile-Wintersäure. Formel:



100 g Naphthionsäure
100 proz.
200 ccm H₂O
600 g NaHSO₃
25 proz.

100 g 100 proz. Naphthionat, gelöst in 200 ccm Wasser und 600 g Natriumbisulfidlösung (25% SO₂) werden einen Tag lang unter Rückfluß gekocht. Dann versetzt man mit 30 proz. Ätznatron, bis Thiazolpapier gerötet wird, und kocht, solange Ammoniak entweicht. Dann säuert man mit Salzsäure bleibend mineralsauer an und erhält nach dem Erkalten die krystallisierte Neville-Wintersäure. Von der restierenden Naphthionsäure wird diese durch Umlösen und Filtrieren getrennt. Ausbeute bis 80% der Theorie.

α-Naphthol aus α-Naphthylamin.



143 g α-Naphthylamin
110 g H₂SO₄
66° Bé
1 Liter H₂O

143 g α-Naphthylamin werden mit 110 g Schwefelsäure von 66° Bé und 11 Wasser bei 14 Atmosphären Druck auf 200° erhitzt. Das Naphthylamin soll zuerst in dem heißen Wasser geschmolzen und die Säure dann in dünnem Strahl unter gutem Rühren zugegeben werden. Der Autoklav soll entweder verbleit oder emailliert sein. Der Deckel kann aus Eisen bestehen, da die Schwefelsäure nicht flüchtig ist. Auch hier ist es nötig, daß der Autoklav im Öl stehe, damit jede Überhitzung vermieden werde, sonst schmilzt, besonders im Betriebe, mit Sicherheit das Blei.

Nach 8 Stunden läßt man erkalten und trennt das Naphthol von der Mutterlauge, deren Ammoniumsulfat gewonnen wird. Das α-Naphthol wird mit wenig Wasser geschmolzen und nach dem Erstarren von der Flüssigkeit getrennt. Es ist fast chemisch rein. Man kann es zur völligen Reinigung im Vakuum destillieren. Ausbeute 94—95% der Theorie. SmP. 94°.

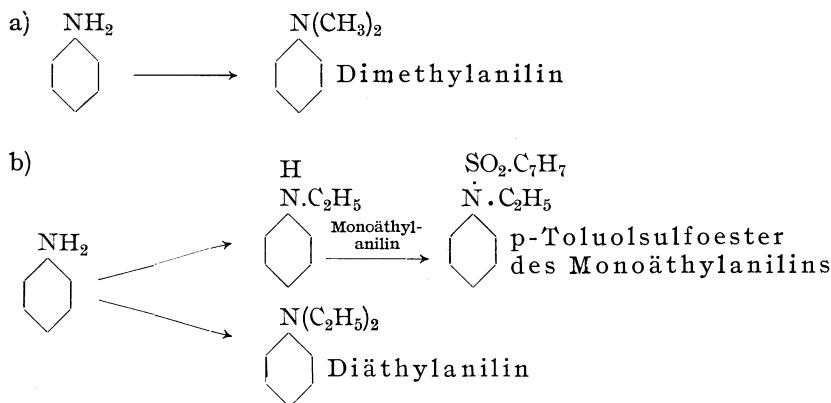
Technische Bemerkungen. Das oben beschriebene Verfahren ist das beste und billigste. Es gibt jedoch noch ein anderes, bei welchem die Darstellung jener des β-Naphthols analog ist. Man schmilzt α-naphthalin-sulfosaures Natron mit Ätznatron bei 290° bis höchstens 300°. Die Sulfurierung wird bei 80—90° und das Aussalzen möglichst konzentriert vorgenommen. Auch kann man hier mit Vorteil die überschüssige Säure mit Kalkmilch oder Kreide entfernen, mit Soda umsetzen, und das eingedampfte Natronsalz ohne weiteres verschmelzen. Das so entstandene α-Naphthol ist unrein.

Dimethylanilin (Diäthyl- und Äthylbenzylanilin).

Zur Darstellung von Dimethylanilin verwendet man einen eisernen Autoklaven mit gußeisernem Einsatz von 60 Atmosphären Arbeits-

druck mit Ölbad, Manometer usw. Der für die Alkylierung gebrauchte Methylalkohol (Holzgeist) darf keine Spuren von Aceton oder Äthylalkohol enthalten, weil durch solche Verunreinigungen der Druck ins Ungemessene gesteigert wird. Er muß daher mit der Jodoformreaktion auf seine Reinheit geprüft werden.

Formulierung:



93 g reines Anilin werden mit 105 g reinem Methylalkohol und 9,4 g 94proz. (66° Bé) Schwefelsäure gemischt. Man verschließt den Autoklaven und heizt das Ölbad auf 200°. Der Druck steigt auf ca. 30 Atmosphären und man beläßt während 6 Stunden auf 215°. Dann läßt man erkalten und versetzt das Gemisch mit 25 g 30proz. Natronlauge. Um die teilweise gebildeten Sulfoammoniumbasen, welche sich erst bei höherer Temperatur in Schwefelsäure, Alkohol und tertiäres Amin zersetzen, spalten zu können, muß noch einmal während 5 Stunden im Autoklaven auf 170° erhitzt werden¹⁾. Nachher wird der Autoklavinhalt mit Wasserdampf übergetrieben, das Dimethylanilin mit Kochsalz ganz aus der wässrigen Lösung abgeschieden, im Scheidetrichter getrennt und darauf mit einer kleinen Kugelkolonne destilliert. Es wird fast chemisch rein als farblose Flüssigkeit erhalten, enthält jedoch immer wenig Monomethylanilin. Die Ausbeute beträgt 117 g, SmP. 192°.

93 g Anilin
105 g CH_3OH
9,4 g H_2SO_4
66° Bé

25 g NaOH
30 proz.

Die Reinheit kann geprüft werden, indem man 4 ccm des Dimethylanilins mit 2 ccm Essigsäureanhydrid mischt. Dabei darf die Temperatur höchstens um 1° steigen (Essigsäureanhydridprobe).

¹⁾ Die Bildung von quaternären Ammoniumbasen wird ganz besonders bei der Darstellung von Äthylbenzylanilin und Methylbenzylanilin beobachtet.

Diäthylanilin. Die Darstellung von Diäthylanilin ist im Laboratorium ebenfalls sehr einfach. Sie darf jedoch nur im Emailleautoklaven vorgenommen werden, weil an Stelle von Schwefelsäure Salzsäure tritt. Äthylalkohol wird nämlich durch Schwefelsäure einfach in Wasser, Kohle und Äthylen gespalten.

130 g Anilinsalz
140 g Alkohol

130 g trockenes, salzsaures Anilin werden mit 140 g 95 proz. Alkohol im emaillierten Autoklaven während 8 Stunden auf 180° erhitzt. Der Druck steigt bis 30 Atmosphären. Hat man einen sehr starken Autoklaven, so kann mit Vorteil auf 200° erhitzt werden, dann entstehen aber Drucke bis zu 55 Atmosphären. Dann wird der Autoklaveninhalt in einem Glaskolben vom Sprit und Äthyläther abdestilliert und das verbleibende Gemisch von Mono- und Diäthylanilin mit 110 g Natronlauge von 30% versetzt. Nachher verrührt man diese Masse mit ca. 40 g p-Toluolsulfochlorid kräftig bei gewöhnlicher Temperatur. Dadurch wird das Monoäthylanilin in den Toluolsulfoester übergeführt, welcher nicht dampfflüchtig ist. Man kann also das Diäthylanilin völlig rein abtreiben. Durch die Essigsäureanhydridprobe wird auf Reinheit geprüft und die Veresterung, wenn nötig, wiederholt. Ausbeute ca. 120 g.

110 g NaOH
30 proz.
40 g p-Toluol-
sulfochlorid

Das zurückbleibende Toluolsulfoderivat kann mit konzentrierter Schwefelsäure verseift und das Monoäthylanilin gewonnen werden.

Technische Bemerkungen. Das Anheizen eines großen Autoklaven im Fabrikbetriebe, das 4—6 Stunden dauert, darf nur sehr vorsichtig geschehen. Sowie eine Temperatur von ca. 190° erreicht ist, steigt der Druck von selbst rasch von 10 auf 30 Atmosphären. Nach beendeter Reaktion wird der überschüssige Methylalkohol samt dem Äther abgeblasen und die Dämpfe werden kondensiert. Die Spaltung der Sulfoammoniumbase erfolgt in sehr großen Kesseln in Mengen von 3000—5000 kg Dimethylanilin.

Die oben angegebene Methode für die Gewinnung des Dimethyl- und des Diäthylanilins ist nicht sehr befriedigend, aber für einfache Betriebe empfehlenswert. Eine billigere und rationellere Herstellungsweise besteht darin, weniger Alkohol und Säure zu verwenden und das erhaltene Gemisch direkt mit Natronlauge zu verseifen. Das Monoalkylderivat wird dann mit Benzylchlorid in das Alkyl-Benzylderivat verwandelt. Diese Verarbeitung geschieht nach dem Schema der Chrysophenin- und Nitrophenetoldarstellung, aber lediglich durch Erhitzen des Monoalkylderivates mit der nötigen Menge an Benzylchlorid und 50 proz. Natronlauge auf 125° im geschlossenen Gefäße. Der Verbrauch an Benzylchlorid ist 105% der Theorie. Auf diese Weise hat man es ganz in der Hand, beliebig viel Dialkylanilin oder gemischtes Amin zu gewinnen. Die Trennung erfolgt durch Wasserdampfdistillation, wobei das Benzylderivat als dampfflüchtig zurückbleibt. Zur vollkommenen Reinigung destilliert man fraktioniert im Vakuum; denn nur ganz reine Produkte geben die besten Ausbeuten an Säureviolett oder Patentblau-Farbstoffen.

Es gibt verschiedene Methoden um zu bestimmen, wieviel Monoäthyl- und Diäthylanilin in einem gegebenen Gemische enthalten sind. Die eine Methode findet man in L u n g é s Untersuchungsmethoden 6. Aufl. Bd. IV, S. 625. Sie beruht auf der Bestimmung der Temperaturerhöhung beim Vermischen einer vorgeschriebenen Menge des Basengemisches mit einer genau gemessenen Menge reinen Essigsäureanhydrides. Sicherer und genauer ist dagegen die Ermittlung des spezifischen Gewichtes der zu untersuchenden Base. Die kleine nachfolgende Tabelle erlaubt es sofort aus dem Volum-

gewichte (bei 15° C) die Mengenverhältnisse mit absoluter Sicherheit zu ermitteln. Bedingung ist natürlich, daß gar kein unverändertes Anilin vorhanden sei. Dies ist bei folgenden Mengenverhältnissen sicher der Fall:

260 g trockenes Anilinsalz werden mit 100 g Äthylalkohol während 12 Stunden im Emailleautoklaven auf 190° erhitzt. Druck 16 Atm. Die Verarbeitung geschieht wie vorstehend angegeben. Man erhält ein Gemisch, das ungefähr 230 g wiegt und 23% Diäthyl- und 77% Monoäthylanilin enthält.

Die Trennung erfolgt auch im Laboratorium bei größeren Mengen (von 1 kg an) verhältnismäßig glatt durch fraktionierte Destillation. Man verwende z. B. eine Kolonne von 1 m Höhe und 5 cm lichter Weite, die mit Glasröhrchen (nach Raschig) gefüllt ist, die 1 cm lang und breit sind. Die Röhrchen ruhen auf einem möglichst weiten Drahtnetz, damit die Flüssigkeit ungehindert zurückfließen kann. Die Kolonne ist bis zu den obersten 10 cm mit Asbestpapier isoliert. Als Destillationsgefäß verwendet man eine Kupferflasche, da diese ein ruhiges Sieden gestattet.

Die spezifischen Gewichte des Mono- und des Diäthylanilin sind:

Monoäthylanilin bei 15° C 0,9643 Siedepunkt 204°;
Diäthylanilin bei 15° C 0,9389 „ 214°.

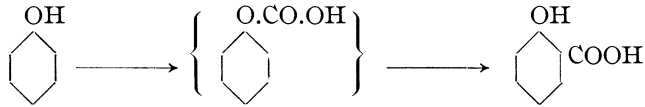
Die Zahlen der Tabelle sind ein klein wenig verschieden von den theoretisch berechneten, beruhen aber auf eigenen Versuchen (Herr dipl. Chem. G. Widmer).

Prozent Diaethylanilin
aus der Dichte der Gemische von Mono- und Diäthylanilin bei 15° C.

Dichte	Diäthylanilin %	Dichte	Diäthylanilin %	Dichte	Diäthylanilin %
0,9646	0	0,9565	33,2	0,9470	70,0
0,9643	1	0,9560	35,2	0,9465	71,9
0,9640	2,3	0,9555	37,2	0,9460	73,8
0,9637	3,7	0,9550	39,1	0,9455	75,6
0,9634	4,8	0,9545	41,0	0,9450	77,5
0,9630	6,4	0,9540	43,0	0,9445	79,4
0,9626	8,2	0,9535	45,0	0,9440	81,3
0,9622	9,8	0,9530	47,0	0,9435	83,2
0,9618	11,6	0,9525	48,9	0,9430	85,0
0,9614	13,3	0,9520	50,8	0,9425	86,7
0,9610	15,0	0,9515	52,7	0,9420	88,4
0,9605	17,0	0,9510	54,7	0,9415	90,2
0,9600	19,1	0,9505	56,7	0,9410	92,1
0,9595	21,2	0,9500	58,6	0,9405	93,9
0,9590	23,3	0,9495	60,4	0,9400	95,6
0,9585	25,3	0,9490	62,3	0,9395	97,4
0,9580	27,3	0,9485	64,2	0,9390	99,2
0,9575	29,2	0,9480	66,1	0,93875	100,0
0,9570	31,2	0,9475	68,0		

Salicylsäure aus Phenol.

Formulierung:



Man stellt die Salicylsäure heute ausschließlich nach der Methode von Kolbe-Schmitt dar, indem man absolut trockenes Natriumphenolat mit trockener Kohlensäure zuerst bei gewöhnlicher Temperatur, dann bei einem Druck von 4—7 Atmosphären und 125° erhitzt. Die Darstellung verläuft fast quantitativ, wenn das Salz vollständig trocken und staubfein verteilt ist. Diese feine Verteilung erreicht man durch Trocknen und Mahlen des Gutes im Vakuum.

Man bringt in einen Rührautoklaven mit Ventil für das Einleiten der Kohlensäure 93 g reines Phenol und vermischt dasselbe mit 1 Mol. (40,1 g 100 proz.) kohlensäurefreiem, in ca. 100 g Wasser gelöstem Ätznatron¹⁾. Die Lösung wird bei 100° unter vermindertem Druck und stetem Rühren verdampft, bis kein Wasser mehr übergeht. Dann nimmt man das trockene Phenolat aus dem Druckgefäß und pulverisiert es möglichst rasch in einer vorgewärmten Porzellschale. Um es vor Feuchtigkeit zu schützen, wird es sofort wieder in den Autoklaven eingefüllt zusammen mit 5—10 Kugeln aus Eisen oder Stein von ca. 14 mm Durchmesser, welche es während des Rührens im Vakuum weiter zerkleinern. Man erhitzt wieder im Vakuum auf 165°, bis die Masse absolut trocken ist. Dies dauert 5—6 Stunden, dann kühlt man auf 30° ab und leitet unter stetem Rühren Kohlensäure aus einer Bombe in den Apparat. Mit dem Reduzierventil an der Bombe sorgt man dafür, daß der Druck nicht höher als 1 Atmosphäre steigt. Nach 2 Stunden erhöht man den Druck langsam auf 5 Atmosphären und die Temperatur auf 125°. Dann wird nach einer weiteren Stunde das Einleitungsrohr entfernt und der Druck abgelassen. Nach dem Erkalten kann man das gelbliche, pulverige Salicylat in 400 ccm Wasser lösen und mit 125 g Salzsäure von 30% fällen. Die Salicylsäure fällt fast rein aus, sie wird bei 30° filtriert und das restierende Phenol mit wenig Wasser gewaschen. Zur Reinigung kann sie mit überhitztem Wasserdampf von 140° destilliert oder aus heißem Wasser umkrystalli-

¹⁾ Das Ätznatron wird von der Kohlensäure vollkommen befreit, wenn man es im gleichen Gewicht Wasser löst und einen Tag bei 50° stehen läßt. Die durch Asbest filtrierte Lösung wird mit Phenolphthalein als Indikator titriert.

siert werden, nachdem man vorher die Unreinigkeiten mit 5% des Gewichtes an Zinnchlorür ausgefällt hat¹⁾.

Die Ausbeute an reiner destillierter Salicylsäure erreicht 125 g aus 93 g Phenol.

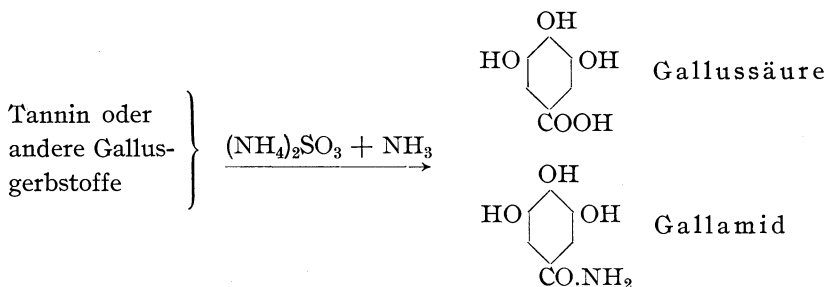
5% SnCl₂

Technische Bemerkungen. Die Apparatur der Technik ist der Laboratoriumsapparatur nachgebildet, nur verwendet man von Anfang an ein sehr starkes Rührwerk und Mahlkugeln, damit man das Salz zum Pulverisieren nicht aus dem Autoklaven herausnehmen muß. Es gibt auch für diesen Zweck besondere Rührwerke mit ineinandergreifenden Armen, die die Kugeln entbehrlich machen. Zur Reinigung kann die Salicylsäure auch im Heißluftstrom sublimiert werden, man erhält dann wohl ein schönes, jedoch kein ganz reines Produkt. Die Ausbeute an Farbstoffen ist mit der destillierten Säure immer besser. Die Operation verläuft fast quantitativ, indem man bis 137 kg Salicylsäure aus 93 kg Phenol erhält.

Auf ähnliche Weise stellt man die ortho-Kresotinsäure aus ortho-Kresol dar. Hier muß jedoch die Operation immer mit einem Male zu Ende geführt werden, weil das Natronsalz des ortho-Kresoles selbstentzündlich ist. Man erhält ca. 20% des o-Kresoles unverändert zurück und muß die Kresotinsäure aus Wasser umfällen²⁾. Trotzdem ist sie nicht teurer als Salicylsäure, weil die schlechtere Ausbeute durch den billigen Einstand des Kresoles ausgeglichen wird.

Gallamid und Gallussäure aus Tannin.

Formulierung:



Die wichtigsten Ausgangsmaterialien für Gallamid und Gallussäure sind Galläpfel und Sumach (*rhus coriaria*). Ihr Gerbstoff wird entweder durch Natronlauge in Zucker und Gallussäure gespalten oder durch die Einwirkung von Ammoniumsulfid in Zucker, Gallussäure und Gallamid verwandelt. Es entstehen dabei ungefähr gleiche Teile an Amid und Säure.

¹⁾ D.R.P. 65 131 (1892).

²⁾ Man löst in Soda, fällt kochend mit verdünnter Salzsäure und filtriert heiß ab.

200 g Tannin
 200 g H₂O
 400 g NH₃
 20 Proz.
 100 g NaHSO₃
 25 Proz.

Man erhitzt 200 g Tannin mit 200 ccm Wasser, 400 g 20 Proz. Ammoniak und 100 g Natriumbisulfidlösung (25 % SO₂) in einer Mineralwasserflasche mit Kautschukverschluß während 12 Stunden im Wasserbad auf 50°. Damit vollkommene Lösung eintrete, muß einige Male geschüttelt werden. Dann wird die Lösung in einem geräumigen Glaskolben unter vermindertem Druck auf 400 ccm konzentriert.

Nach dem Erkalten wird sehr vorsichtig so viel Salzsäure zugegeben, daß die Reaktion genau lackmussauer ist. Das Gallamid fällt innert 24 Stunden vollständig aus. (Man ist im Laboratorium oft genötigt, eine kleine Probe stark abzukühlen und zu kratzen, um den Beginn der Krystallisation zu bewirken.)

100 g NaOH
 30 Proz.

Man filtriert die schwer lösliche Gallaminsäure ab und wäscht sie gut aus. Die Mutterlauge wird mit 100 g Natronlauge von 30 % versetzt und das Ammoniak im Vakuum entfernt. Dann konzentriert man wieder auf 300 ccm und versetzt mit so viel konzentrierter Salzsäure, daß Kongopapier eben gebläut wird. Das Natriumsalz der Gallussäure scheidet sich im Laufe von einigen Tagen als fein krystallinischer Niederschlag aus, der abfiltriert und ohne Waschen gepreßt wird. Er wird in 100 ccm Wasser gelöst und aus der Lösung die Gallussäure mit Salzsäure gefällt. Ausbeute an Gallamid und Gallussäure je ca. 60 g.

Technische Bemerkungen. Im Großen werden Gerbstofflösungen verwendet, die durch Extraktion der gerbstoffhaltigen Materialien mit heißem, weichem Wasser im Gegenstromprinzip gewonnen wurden. Sie werden im Vakuum auf 30° Bé eingedampft. Die Umwandlung erfolgt in großen Betonkufen, die auf verminderten und erhöhten Druck berechnet sind. Die Krystallisation der Gallaminsäure dauert 10—14 Tage, die des Gallates noch länger. Gerbstofflösungen neigen stark zur Gärung und müssen besonders im Sommer rasch verarbeitet werden. Man bestimmt den Reinheitsgehalt des Gallamides, indem man aus einem gewogenen Teil mit Natronlauge das Ammoniak abdestilliert und in Normal-Salzsäure auffängt und zurücktitriert. Gutes Gallamid ist 92 Proz.

Das Gallussäureamid und die Gallussäure werden in großen Mengen zur Darstellung von Oxazinen verwendet (s. Gallaminblau).

II. Farbstoffe.

6. Azofarbstoffe.

Die Azofarbstoffe bilden heute das größte Kontingent der künstlichen organischen Farbstoffe, deshalb habe ich diesen Produkten einige allgemeine Methoden vorangestellt, denn die Diazotierung und Kuppelung erfolgt bei sehr vielen nach einem allgemeinen Schema. Strenge Regeln lassen sich aber nicht angeben, weil jedes Amin und jedes Phenol seine Eigenheiten hat, die man erst durch genaue Versuche ermitteln muß. Es liegt nicht im Rahmen dieses Buches, zu sehr auf Details einzugehen, ich beschränke mich daher auf wenige, aber typische Beispiele. Die Bestimmungsmethoden sind im analytischen Teil wiedergegeben.

Diazotierung von Aminen.

Die Diazotierung von aromatischen Aminen erfolgt in möglichst konzentrierter Lösung und meistens bei 5—10°. Je nach der Art des Amins nimmt man etwas mehr oder weniger Säure. Fast immer bedient man sich der Salzsäure, nur in Ausnahmefällen der Schwefelsäure oder Salpetersäure. In der Technik dagegen wird oft Schwefelsäure gebraucht, weil sie sehr billig ist, sie hat aber den Nachteil, daß oft beim Aussalzen des fertigen Farbstoffes Glaubersalz auskristallisiert, welches den Farbstoff verdünnt oder sogar unfiltrierbar macht.

Anilin.

(Toluidine, Xylidine, Meta-Nitranilin.)

Man verrührt mit einem Glasstab 9,3 g ($\frac{1}{10}$ Mol.) Anilin in 30 ccm heißem Wasser und gibt 25 ccm konzentrierte Salzsäure in dünnem Strahl zu. Man läßt etwas erkalten und gibt bei ca. 40° so viel Eis zu, daß die Temperatur auf 0° fällt und noch wenig Eis vorhanden ist. Dann versetzt man rasch unter sehr gutem Rühren mit 7 g 100proz. Natriumnitrit, als 20proz. Lösung verwendet¹⁾. Diese Lösung wird am

¹⁾ Volumprocente; 1 l = 200 g 100proz. Natriumnitrit.

besten mit reiner Sulfanilsäure im Vorrat hergestellt. Die Diazotierung ist fertig, wenn ein Tropfen der Diazoniumlösung sofort auf Jodkaliumstärkepapiert und Kongopapier reagiert. Jede Diazotierung soll mit beiden Reagenzien verfolgt werden. Die Dauer der Diazotierung beträgt 2 Minuten, im Großen $\frac{1}{2}$ Stunde, die Endtemperatur sei rund 7° , das Gesamtvolumen 250 ccm.

Bei p-Toluidin und Chloranilin scheidet sich manchmal während des Abkühlens mit Eis etwas salzsaures Salz aus, das aber beim Diazotieren rasch verschwindet.

p-Nitranilin.

(o-Nitranilin u. a. m.)

Da das p-Nitranilin keine wasserbeständigen Salze bildet, muß die Base sehr fein verteilt zur Reaktion gebracht werden.

Man löst 14,5 g ($\frac{1}{10}$ Mol.) technisches Nitranilin in 30 ccm konzentrierter Salzsäure und 30 ccm Wasser bei $80-90^\circ$ und läßt die klare Lösung in feinem Strahle unter gutem Rühren in 50 ccm Wasser und 50 g feinzerschlagenes Eis einfließen. Die Temperatur betrage am Schluß ca. 8° . Dann gibt man unter starkem Rühren auf einmal 7 g Natriumnitrit als 20proz. Lösung zu. Die Temperatur steigt auf 15° und die Lösung wird in wenigen Sekunden klar. Man prüft mit Kongo- und Nitritpapier. Auch im Großen muß man das Nitrit sehr rasch unter die Oberfläche der Flüssigkeit zufließen lassen, da sich sonst große Mengen an Diazoamidokörper bilden.

α -Naphthylamin.

Man löst 14,3 g ($\frac{1}{10}$ Mol.) α -Naphthylamin in 22 g Salzsäure von 30% HCl und 100 ccm heißem Wasser und kühlt die Lösung mit 200 g Eis auf 0° ab. Dann gibt man 60 g Salz hinzu und ferner, wenn die Temperatur auf ca. -5° gefallen ist, 20 g 20proz. Schwefelsäure und rasch 7 g 100proz. Natriumnitrit als 20proz. Lösung. Die Diazotierung erfolgt in wenigen Minuten, wobei das schwerlösliche Sulfat des Naphthylamins in Lösung geht. Das Endvolumen beträgt rund 800 ccm und die Endtemperatur weniger als 0° .

Sulfanilsäure.

(Metanilsäure, Naphthionsäure, Nitranilinsulfosäuren, Chloranilinsulfosäuren, Diamidostilbendisulfosäure, Primulinsulfosäure usw.)

Man löst 17,3 g 100proz. ($\frac{1}{10}$ Mol.) Sulfanilsäure in 5,5 g Soda und 100 ccm Wasser¹⁾. Dann versetzt man mit 25 ccm Salzsäure und diazo-

¹⁾ Sulfosäuren, die als Salze vorliegen, werden natürlich nur in Wasser gelöst.

tiert unter gutem Rühren mit 35 ccm 20proz. Natriumnitritlösung. Die Diazotierung dauert ca. 10 Minuten, die Temperatur darf bis 15° steigen.

Diazokörper, welche eine Sulfogruppe enthalten, sind meistens schwer löslich und fallen in der Form ihrer inneren Anhydride als weiße oder gelbe krystallinische Niederschläge aus. Da ferner auch viele Amidosulfosäuren sehr schwer löslich sind, ist man gezwungen, sie indirekt zu diazotieren. Man löst also mit dem sulfosauren Natron die nötige Menge Natriumnitrit und gießt diese Mischung in die Säure.

Weitere Schwierigkeiten entstehen auch dadurch, daß gewisse Amine mit sich selbst kuppeln, wie beispielsweise die Clevesäuren, für welche noch ein Überschuß von ca. 5proz. an Natriumnitrit nötig ist.

Benzidin.

(*o*-Tolidin, *o*-Dianisidin.)

Man löst 18,6 g ($\frac{1}{10}$ Mol.) technisch reines Benzidin in 23 ccm Salzsäure von 30% und 100 ccm Wasser bei 70°¹⁾. Diese Lösung kühlt man auf 30—40° und gibt ca. 50 g Eis zu, worauf sich ein Teil des salzsauren Salzes ausscheidet. Dann gibt man unter gutem Rühren noch einmal 23 ccm Salzsäure zu, die man aber mit etwas Wasser verdünnt. Es scheidet sich noch mehr Salz aus. Darauf läßt man rasch innert 10 Sekunden 70 ccm 20proz. Natriumnitritlösung einfließen. Die Temperatur betrage 10—12° und die Lösung soll in einer Minute klar sein. Bei zu niedriger Temperatur verschwinden die letzten Spuren von Benzidinsulfat oft erst in 8—10 Minuten. Man prüft mit Kongo- und Nitritpapier. Die Lösung ist fast neutral, aber es entstehen hier keine Diazoamidverbindungen wie beim Anilin.

Tolidin und Dianisidin dürfen nicht gekocht, sondern am besten unter 40° gelöst oder fein verteilt angeschlemmt werden. Im Betrieb läßt man die Lösungen mit der Hälfte der Salzsäure über Nacht stehen und gibt erst am anderen Tage das Eis und den Rest der Salzsäure zu.

Kuppelung einer Azokomponente.

Man unterscheidet energisch und schwach kuppelnde Diazokörper und kann als Kriterium dafür annehmen, ob sie sich mit Salicylsäure kombinieren lassen oder nicht. Durch einen großen Überschuß von Soda oder Natronlauge kann man häufig die Kombination erzwingen, manchmal versagt aber auch dieses Hilfsmittel. Viele Diazokörper

¹⁾ Will man ganz klare Lösungen, so muß man schwefelsäurefreie Salzsäure verwenden.

werden nämlich schon vor der Kuppelung durch Alkali zersetzt und man muß Natriumacetat oder -Formiat zur Bindung der frei werdenden Mineralsäure verwenden. Ganz allgemein kann auch gesagt werden, daß die Diazolösung in das Phenol oder Amin einfließen muß, Ausnahmen hiervon sind selten.

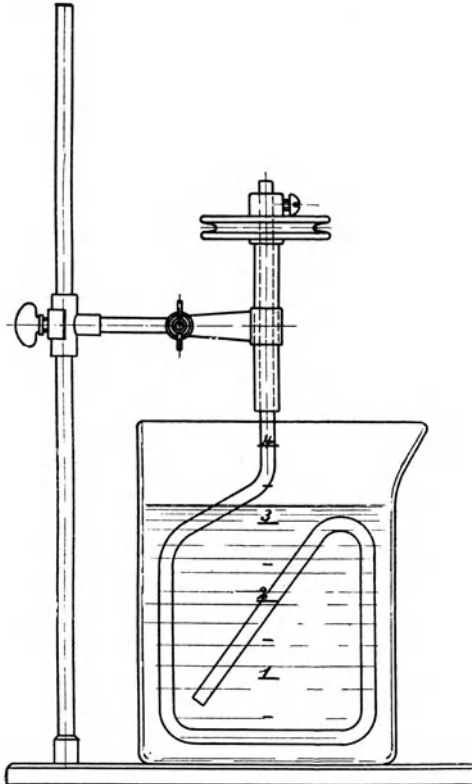


Abb. 22. Kuppelungsstutze mit Einteilung.

Ein Schema für eine Kuppelung ist im folgenden angegeben, es kann in sehr vielen Fällen, so wie es ist, angewendet werden.

Man löst $\frac{1}{10}$ Mol. Phenol (Naphthol, Amidonaphthol-sulfosäure usw.), 15 ccm Natronlauge von 30% NaOH und 25 g Soda in der nötigen Menge Wasser und kühlt mit Eis auf 0° . Je konzentrierter die Lösung, desto besser verläuft die Kuppelung; je mehr Säure zur Diazotierung verwendet wurde, desto mehr Alkali ist nötig¹⁾. In diese kalte Lösung läßt man die Diazoniumlösung (Diazokörper) in dünnem Strahle einfließen und rührt während 1 Stunde ruhig bei niedriger Temperatur. Dann wärmt man innert 1 Stunde auf 30° , läßt über Nacht stehen und scheidet bei geeigneter Temperatur den Farbstoff ab.

Die Bedingungen für die Farbstoffausscheidung sind ganz verschiedene. Der Farbstoff kann kalt gewonnen, er kann ausgesalzen, er kann kochend gelöst und ausgefällt oder sauer filtriert werden. In ganz seltenen Fällen kann man den Farbstoff nicht abscheiden und ist gezwungen, die ganze Lösung zur Trockene einzudampfen.

Für Amine muß das Kuppelungsschema in der Weise abgeändert werden, daß man die Base in Säure (Salzsäure, Essigsäure, Ameisensäure)

¹⁾ Sehr stark saure Diazoniumlösungen werden schon vor der Kuppelung mit Soda neutralisiert.

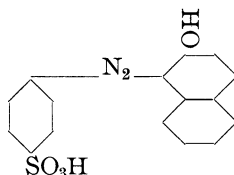
löst und das Alkali durch Azetat oder Formiat ersetzt. In ganz seltenen Fällen ist überhaupt kein Zusatz nötig, indem die Kuppelung unter Mineralsäureabspaltung spontan verläuft. Gewisse wasserunlösliche Amine (Diphenylamin, Kresidin, α -Naphthylamin usw.) werden manchmal in alkoholischer Lösung gekuppelt; s. Tropäolin.

Der hier abgebildete Stutzen (Abb. 22) eignet sich besonders für Kuppelungen. Eine grobe Einteilung erleichtert das Abschätzen der Flüssigkeitsmenge.

Beispiele für eine einfache alkalische Kuppelung.

Säure-Orange A oder Orange II.

Formel:



Man löst 17,3 g ($1/10$ Mol.) 100proz. Sulfanilsäure in 6 g Soda und 200 ccm Wasser und kocht das überschüssige Anilin mit dem Wasserdampf weg. Nach dem Filtrieren versetzt man mit 30 ccm konzentrierter Salzsäure und kühlt auf 20° ab. Durch wenig Eis erniedrigt man die Temperatur weiter auf 10° und diazotiert unter 15° mit 7 g 100proz. Natriumnitrit bis zur bleibenden Reaktion auf Nitrit- und Kongopapier.

17,3 g Sulfanilsäure
100 proz.
6 g Soda
200 ccm H_2O
30 ccm HCl
30 proz.
7 g $NaNO_2$
100 proz.

Gleichzeitig löst man 14,4 g ($1/10$ Mol.) β -Naphthol in 15 g Natronlauge von 30 % NaOH, 25 g Soda und 200 ccm Wasser; das β -Naphthol soll klar gelöst sein. Die Naphthollösung wird mit Eis auf 3° gestellt und die Suspension der Diazosulfanilsäure in dünnem Strahle dazugegeben. Dabei soll die Temperatur unter 8° bleiben. Erst nach einer Stunde erwärmt man den gebildeten Farbstoff in einer Porzellanschale über freier Flamme zum Kochen und versetzt die kochende Lösung portionenweise mit 100 g Kochsalz. Der Niederschlag, der nicht ganz in Lösung gegangen war, scheidet sich nun vollkommen aus und kann bei 50° auf einer großen Nutsche leicht filtriert werden. Man trocknet nach dem Abpressen unter der Spindelpresse bei 100° . Die Ausbeute beträgt ca. 50 g, sie kann aber nur durch eine Vergleichsfärbung richtig ermittelt werden.

14,4 g β -Naphthol
15 g NaOH
30 proz.
25 g Na_2CO_3
200 ccm H_2O
Eis

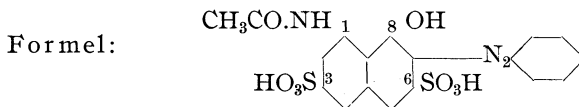
100 g NaCl

Technische Bemerkungen. Das Säureorange A ist wegen seiner Billigkeit und lebhaften Nuance einer der meist gebrauchten Monoazofarbstoffe. In der Technik kuppelt man in sehr großen Kufen aus Pitchpine von 15 000 und mehr Litern Inhalt oder sogar in Betonkufen, die mit Stein-

zeugklinkern ausgelegt sind, von Dimensionen bis zu 40 cbm. Die Abbildung auf der Tafel zeigt die allgemeine Einrichtung der Technik mit der Diazotier- und Kuppelungskufe, nebst dem Druckfaß (Monte-jus) und der Filterpresse. Der filtrierte Farbstoff wird nicht hydraulisch gepreßt, sondern in der Filterpresse mit Druckluft 1—3 Stunden ausgeblasen (gelüftet) und dann direkt auf Kupferblechen getrocknet. Dazu braucht man immer mehr die Vakuumtrockenschränke, welche nicht nur ein rasches Trocknen, sondern auch große Schonung der Farbstoffe ermöglichen. Die Berechnung dieses Farbstoffes ist weiter hinten ausführlich besprochen (s. d.).

Man kann in diesem besonderen Falle auch etwas anders kuppeln und dadurch Soda sparen. Gewöhnlich löst man das β -Naphthol in der nötigen Menge Natronlauge und vermischt diese Lösung mit der fast neutralen Diazosulfanilsäure. Das β -Naphthol fällt sehr fein aus. Sowie alles gründlich gemischt ist, gibt man bei 0° gerade so viel Natronlauge hinzu, daß das neutrale Natronsalz des Säureorange entsteht. Die Kuppelung verläuft augenblicklich und man filtriert kalt ab, ohne vorher zu erwärmen. Der so erhaltene Farbstoff ist sehr konzentriert und schmilzt auf den Trockenblechen. Diese einfache Methode wurde nicht gewählt, weil die meisten Farbstoffe sich nicht so fabrizieren lassen. Das gegebene Beispiel ist dagegen bei fast allen β -Naphtholkuppelungen anwendbar (Rocellin, Brillantorange usw. Siehe Schultz: Farbstofftabellen).

Acetyl-H-Säure und Amidonaphtholrot G.



34,1 g H-Säure
100 proz.
5,8 g Na₂CO₃
200 ccm H₂O
70°
17 g
CH₃CO
O
CH₃CO

Man löst 34,1 g 100 proz. H-Säure ($\frac{1}{10}$ Mol.) in 5,8 g Soda und 200 ccm Wasser bei 70°. Unter energischem Rühren gibt man innert 20 Sekunden 17 g Essigsäureanhydrid hinzu, wodurch die Amidogruppe der H-Säure vollständig acetyliert wird. Von der vollkommenen Acetylierung überzeugt man sich, indem man eine kleine Probe der Lösung mit Salzsäure ansäuert, mit einigen Tropfen Natriumnitritlösung versetzt und dann mit alkalischer H-Säurelösung vermischt. War keine unveränderte H-Säure vorhanden, dann entsteht gar keine Färbung, da ja auch keine diazotierbare Gruppe anwesend war.

Diese Verbindung läßt sich mit verschiedenen Diazokomponenten zu sehr lichtechten, schönen und ausgezeichnet egalisierenden Azofarbstoffen kombinieren. Man erhält z. B. mit diazotiertem Anilin das wichtige Amidonaphtholrot G. Da die Acetylgruppe ziemlich leicht wieder verseift wird, ist es nötig, die Kuppelung mit sehr wenig Soda vorzunehmen und dazu noch etwas Ammoniak zu verwenden, welches sich dann beim Trocknen des fertigen Farbstoffes verflüchtigt, ohne ihn zu verändern.

Man diazotiert 9,3 g Anilin ($\frac{1}{10}$ Mol.), wie angegeben, und vermischt die Diazoniumlösung mit der eiskalten Acetyl-H-Säure, der man zuvor 15 g Soda 100 proz. zugesetzt hat. Nach 1 Minute gibt man tropfenweise noch 20 ccm konzentriertes Ammoniak hinzu und salzt nach 12 Stunden mit 20 % Kochsalz (berechnet auf das Volumen der Flüssigkeit) kalt aus. Den abfiltrierten Farbstoff preßt man gut unter der Spindel ab und trocknet bei 50°. Ausbeute ca. 50 g.

9,3 g Anilin
diaz.
15 g Na₂CO₃
20 ccm NH₃
20 proz.
20% NaCl

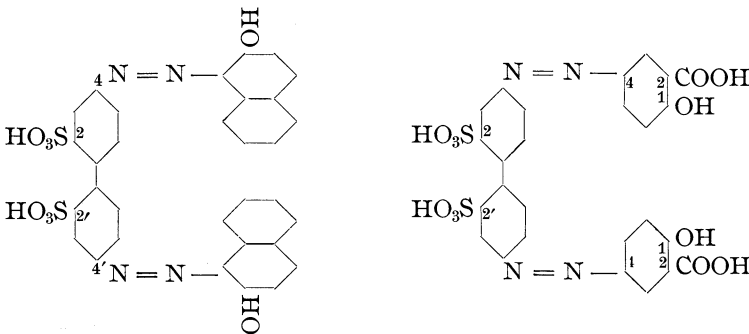
Verwendet man an Stelle des Anilins das auf Seite 77 beschriebene Amidoacetanilid, dann bekommt man das prächtige, blaustichige Amidonaphtholrot 6 B, welches noch lichtechter ist als die G-Marke.

Technische Bemerkungen. Die beschriebenen Farben haben die analogen aus Chromothropsäure (Dioxynaphthalindisulfosäure 1.8.3.6) stark in den Hintergrund gedrängt. Sie sind billiger und lichtechter.

Interessant ist es, daß die Acetylierung im Betriebe nicht in Holz ausgeführt werden kann. Ganz besonders das harzhaltige Pitchpine bewirkt, daß die Nuance des fertigen Produktes fast immer trübe ausfällt. Daher acetyliert man in Emaillegefäßen; auch braucht man in der Technik etwas weniger Essigsäureanhydrid. Um die Verseifung des Farbstoffes zu verhindern, preßt man ihn hydraulisch und trocknet im Vakuumtrockenschrank bei 60°. Nicht nur die niedrige Temperatur, sondern auch die möglichst rasche Trocknung ist in solchen Fällen günstig.

Säureanthracenrot G und Chromocitronin.

Formeln:



Säureanthracenrot G (A.G.F.A.) Chromocitronin (D.H.)

Die Benzidindisulfosäure ist so schwer löslich, daß man sie indirekt diazotieren muß. Man löst sie in Soda oder Natronlauge und läßt das Natronsalz, gemischt mit Natriumnitrit, in die Säure fließen.

Säureanthracenrot G. 32 g Benzidindisulfosäure (100 proz.) werden in 300 ccm Wasser und 11 g Soda warm gelöst und bei 20°

32 g 100 proz.
Benzidin-
disulfosäure

300 ccm H₂O
 11 g Na₂CO₃
 14 g NaNO₂
 100 Proz.
 60 ccm HCl
 30 Proz.
 30 g
 β-Naphthol
 30 g NaOH
 30 Proz.
 50 g Soda

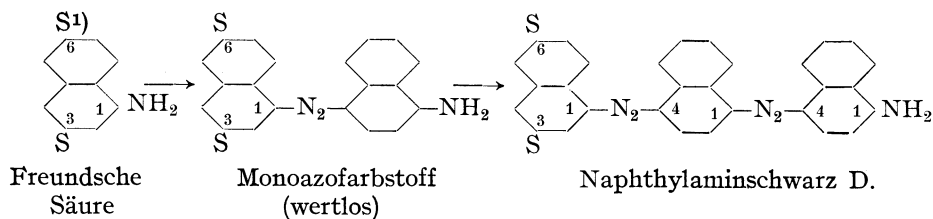
mit 14 g Natriumnitrit (100 Proz.) vermischt. Diese Lösung läßt man in 60 ccm Salzsäure von 30 %, 200 ccm Wasser und 100 g Eis einfließen. Dabei darf die Temperatur ohne Schaden auf 25° steigen. Die Diazotierung ist in wenigen Minuten vollendet. Die Tetrazoverbindung vermischt man mit 30 g β-Naphthol, welches man genau in den gleichen Mengenverhältnissen von Wasser, Natronlauge, Soda und Eis gelöst hat, wie beim Säureorange A angegeben wurde. Die Aufarbeitung schließt sich jener des Säureorange an. Es kann nun aber vorkommen, daß sich die Tetrazobenzidindisulfosäure als schwer löslicher, grob krystallisierter Niederschlag ausscheidet, welcher sich nicht mit der alkalischen Naphthollösung verbindet. Man ist in diesem Falle genötigt, die Tetrazoverbindung eiskalt mit so viel Natronlauge zu behandeln, bis sich das lösliche Natronsalz des Diazotates bildet. Dieses kuppelt augenblicklich mit dem β-Naphthol. Säureanthracenrot G ist ohne Beizen walkecht auf Wolle.

Chromocitronin (D. H.). Man vermischt die Tetrazolösung der Benzidindisulfosäure mit 32 g reiner Salicylsäure, welche in 80 g Soda und 200 ccm Wasser bei 5° gelöst ist. Der gebildete Farbstoff wird nach 12 Stunden kalt mit 20 % Kochsalz abgeschieden, stark gepreßt und bei 60° getrocknet.

In diesem Falle ist es unnötig, die sich unter Umständen ausscheidende Tetrazoverbindung aufzulösen, weil das Chromocitronin selbst sofort in Lösung geht. Dagegen ist es, besonders im Großen, sehr angezeigt, den fertigen Farbstoff vor dem Aussalzen zu filtrieren, damit er beim Kattundruck, in welchem er starke Verwendung findet, die Druckwalzen nicht verschmiert. Die Holzkufen splintern immer ziemlich viel Holz ab, was dem Drucker oft lästig wird. Chromocitronin ist ein schöner, gelber Farbstoff, dessen Chromlack sich durch Licht-, Wasch- und Chlorechtheit auszeichnet. Es dringt infolge seiner großen Löslichkeit tief in den Baumwollstoff ein, so daß dünne Stoffe als beidseitig bedruckt erscheinen.

Naphthylaminschwarz D (von Weinberg, Cassella 1888).

Formeln:



1) S = SO₂H

Man löst $\frac{1}{10}$ g Mol. Freundsche Säure vom Molekulargewicht 32,5 (saures Natronsalz $C_{10}H_8O_6S_2NNa$) in 300 ccm warmem Wasser und 5,6 g Soda. Der Prozentgehalt der Freund'schen Säure beträgt meist nur 75—80 %, da man sie wegen ihrer Leichtlöslichkeit mit viel Kochsalz ausscheiden muß. Man läßt auf ca. 30° erkalten, gibt so viel Eis zu, daß die Temperatur auf 0° fällt und versetzt mit 30 ccm konzentrierter Salzsäure. Ein Teil der Sulfosäure fällt meist aus. Unter gutem Rühren gibt man nun eine Auflösung von 7 g technischem Natriumnitrit innert 5—10 Minuten zu, wobei die Temperatur immer unter 6° bleiben soll. Wenn die Reaktion auf freie Mineralsäure (Kongopapier) und salpertige Säure (Jodkaliumstärkepapier) während 5 Minuten schwach, aber deutlich ist, dann ist die Diazotierung beendet¹⁾.

Nun löst man 14,3 g reines α -Naphthylamin in 12 ccm konzentrierter Salzsäure und 200 ccm kochendem Wasser und läßt unter stetem Rühren auf ca. 50° erkalten. Dabei scheidet sich meist eine kleine Menge des salzsauren Salzes aus. Nun gießt man diese Aminlösung in dünnem Strahle in die gutbewegte Diazoniumlösung, wobei man durch vorherigen Zusatz von fein zerschlagenem Eis dafür gesorgt hat, daß die Temperatur unter 5° C bleibt. Nach 3stündigem Rühren tropft man innert 2 Stunden eine Auflösung von 10 g Soda in die Kuppelungsflüssigkeit und läßt am besten über Nacht stehen. Am andern Tage gibt man 30 g konzentrierte Salzsäure hinzu, erniedrigt durch Zugabe von ca. 300 g Eis die Temperatur auf 0° und diazotiert den Monoazofarbstoff mit 6,8 g Natriumnitrit, das in 50 ccm Wasser gelöst ist. Die Dauer der Diazotierung betrage 15 Minuten bei 0—5°.

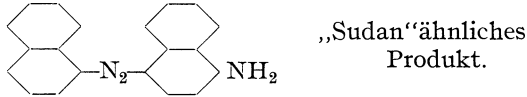
Man überzeugt sich von der vollständigen Diazotierung in der gleichen Weise wie sie weiter hinten beim Benzolichtblau FR angegeben ist. Dann versetzt man wieder genau wie vorstehend beschrieben mit 14,3 g Naphthylamin und gibt wieder nach 3 Stunden 10 g Soda hinzu. Nach weiteren 5 Stunden gibt man innert $\frac{1}{2}$ Stunde noch 35 g Soda in 100 ccm kaltem Wasser hinzu und wärmt nach einer Stunde langsam auf 80°, worauf man mit 18 % des Volumens mit Kochsalz versetzt. Das Naphthylaminschwarz fällt gut filtrierbar aus und wird zum Schlusse gepreßt. Der trockene Farbstoff wiegt rund 70 g. Eine 4proz. Färbung auf Wolle aus schwach schwefelsaurer Lösung ist tief Schwarz mit etwas braunem Stich (siehe z. B. Gnehm Taschenbuch).

Technische Bemerkungen. Die Darstellung des Naphthylaminschwarz D kann auf verschiedene Arten erfolgen. Viele Betriebschemiker

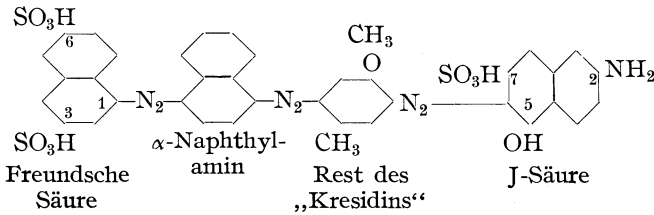
¹⁾ Die Freundsche Säure, sowie auch viele andere mit negativen Gruppen (NO_2 , SO_3H , Cl) substituierten Amine, geben auch bei unvollständiger Diazotierung nach kurzer Zeit die Jodreaktion, weshalb man beachten muß, daß bei fertiger Diazotierung die Reaktion innert $\frac{1}{10}$ Sekunde eintreten muß.

$\frac{1}{10}$ g Molekül Freundsche Säure Molekulargewicht 32,5
300 ccm Wasser
5,6 g Soda
30 ccm Salzsäure
7 g Natriumnitrit
12 ccm HCl
14,3 g α -Naphthylamin
200 ccm Wasser
10 g Soda
30 g Salzsäure
300 g Eis
6,8 g Natriumnitrit
50 ccm Wasser
14,3 g Naphthylamin
10 g Soda
35 g Soda
100 ccm Wasser
18 Vol. % Kochsalz

ziehen es vor, den Diazokörper des ersten Monoazofarbstoffes auszusalzen und ihn durch Filtration zu reinigen. Dies hat den Vorteil, daß auf diese Weise das unveränderte α -Naphthylamin entfernt wird, wodurch vermieden wird, daß sich im Endprodukt der unlösliche reibunechte Farbstoff:



befindet. Auch wird die Nuance bei dieser Arbeitsweise entschieden reiner und voller. Besonders wichtig ist die Abscheidung dieses Diazokörpers, wenn man daraus Baumwollfarbstoffe herstellen will, da jede Verunreinigung die Weiterverarbeitung stört. So stellt man z. B. aus diesem Diazokörper durch Kuppelung mit *m*-Amido-*p*-Kresoläther und nochmalige Kuppelung mit *J*-Säure einen sehr lichtechten Baumwollfarbstoff vom Typus des Benzolichblau FR dar:



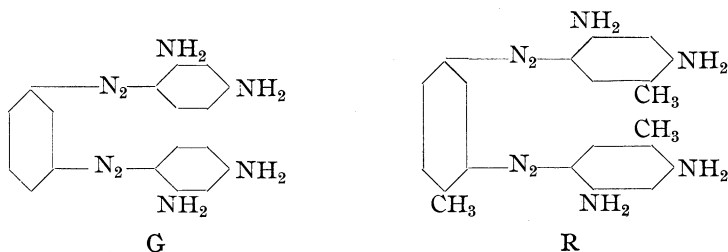
Direktechtviolett R, die RR-Marke entsteht, wenn man an Stelle des Kresidins (Amidokresoläther) das *m*-Toluidin verwendet.

Das Naphthylaminschwarz gehört zu den wichtigsten Azofarbstoffen, da es sehr ausgiebig und verhältnismäßig gut lichtecht ist, wie die meisten Farbstoffe des Biebricher-Scharlachtypus. Es ist nicht ganz kochecht, weshalb man die Lösungen, besonders wenn sie alkalisch sind, nicht unnötig kochen soll. Neben diesem Farbstoff gibt es noch eine große Anzahl ähnlicher Produkte, über welche die Lehrbücher Auskunft geben, sowie die ausgezeichneten Tabellen von Schultz (siehe z. B. dort die Nr. 261—278). In bezug auf die Fabrikation ist zu bemerken, daß man zur Lösung des α -Naphthylamins keine stark schwefelsäurehaltige Salzsäure verwenden darf, da das Naphthylaminsulfat sehr schwer löslich ist. An Stelle der Soda kann man zum Abstumpfen der freien Mineralsäure bei der Kuppelung vorteilhaft Natriumformiat verwenden (es ist billiger als Acetat).

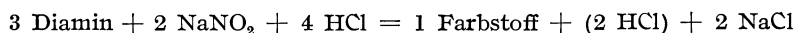
Bismarckbraun G und R.

Diese Farbstoffe stellen Gemische der verschiedensten Farbstoffe dar, in denen aber das Produkt, wie es oben angegeben ist, stark vorwiegt. Die in der Literatur zu findenden Rezepte sind wenig günstig, da dort immer eine saure Diaminlösung mit Natriumnitrit versetzt wird. Viel besser ist es aber, die neutrale Lösung des Diamins und Nitrits vorsichtig

Formel:



anzusäuern, oder auch die neutrale Mischung innert 12 Minuten in die nötige Menge Salzsäure fließen zu lassen. Wir wählen die erste Variante. Ferner zeigt es sich, daß man etwas mehr Nitrit braucht, als der Reaktionsgleichung entsprechen würde:



Der Überschuß beträgt beim m-Phenylendiamin ca. 24 %, beim Toluylendiamin ca. 20 %, d. h. man verwendet auf 3 Mol. Diamin 2 Mol. Nitrit + 20 % resp. 24 % davon. Während der Farbstoffbildung verschwindet dann in beiden Fällen die Diaminbase vollständig, wie man sich durch Aussalzen einer Probe überzeugen kann.

Bismarckbraun R (Vesuvium R usw.)

36,6 g reines Toluylendiamin werden in 1 l Wasser bei 40° gelöst und die Lösung nach dem Erkalten mit 16,5 g 100proz. Natriumnitrit vermischt. Darauf stellt man das Volumen mit Eis auf 1600 ccm und gibt unter stetem Rühren innert 20 Minuten 60 g konzentrierte Salzsäure, vermischt mit 60 ccm Wasser, unter das Niveau der Flüssigkeit zu. Die Lösung wird sofort tiefbraun und entwickelt ziemlich viel Stickstoff. Die Endtemperatur betrage ca. 10°. Nach 8 Stunden salzt man mit 300 g Salz aus, filtriert nach weiteren 3 Stunden und spült den außerordentlich leichtlöslichen Farbstoff mit seiner Mutterlauge auf das Filter. Er wird bei niedriger Temperatur getrocknet (Vakuum im Betriebe) und wiegt trocken ca. 50 g.

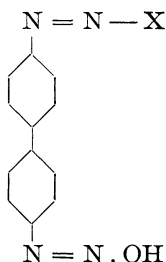
36,6 g
m-Toluylen-
diamin
16,5 g NaNO₂
1600 ccm H₂O
120 g HCl
15proz.

300 g NaCl

Die Färbungen auf tannierter Baumwolle sind waschecht, billig und voll, aber recht lichtunecht. Trotzdem verwendet man beide Braunmarken viel für Baumwolle, Seide und besonders Leder. Die Mischfarbe mit Azogelb gibt gut licht- und reibechte Brauntöne auf Möbelleder. Die G-Marke wird genau gleich fabriziert, nur fällt sie meistens nicht schön kristallisiert aus und ist daher unangenehm zum Filtrieren. Durch einen größeren Überschuß an Nitrit kann man diesen Nachteil zum Teil beheben.

Benzidinfarbstoffe.

Das Benzidin kann mit allen Phenolen und Aminen, die für die Herstellung von Azofarben verwendet werden, kombiniert werden. Dabei zeigt es sich, daß nur eine der beiden Azogruppen des Tetrazobenzidins energisch reagiert, wogegen die andere ziemlich träge ist. Dadurch ist man imstande, nicht nur Benzidinfarben, die eine einzige Phenol- oder Amidokomponente haben, sondern in vielen Fällen auch sogenannte „gemischte“ Benzidinfarbstoffe zu fabrizieren. Solche entstehen aber nur, wenn die erste Farbstoffkomponente nicht zu leicht reagiert, da sonst sofort neben der Zwischenverbindung:



Disazofarbstoff gebildet wird. Es würde viel zu weit führen, auch nur die wichtigsten Varianten dieser Zwischenverbindung zu erwähnen, ich beschränke mich daher auf ganz wenige Beispiele. Besonders wichtig ist die Zwischenverbindung, die aus der einmaligen Kombination von Salicylsäure mit Benzidin entsteht. Diese ist sehr einheitlich gebildet, da die zweite Salicylgruppe nur sehr schwer nach der Soda-kuppelung durch einen Überschuß von Natronlauge eingeführt werden kann. Ferner gelingt es ohne Schwierigkeit, das Benzidin recht einheitlich mit dem Monoazofarbstoff p-Nitranilin + H-Säure, wie auch einmal mit H-Säure in mineral-saurer Lösung zu verbinden. Beide Fälle finden sich weiter hinten eingehend behandelt.

Die Zwischenverbindung von Benzidin mit Salicylsäure (o-Tolidin + o-Kresotinsäure)¹⁾.

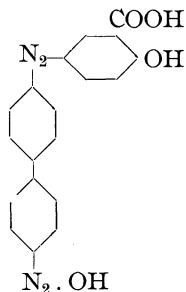
18,6 g Benzidin
tetrazotiert
15 g Salicyl-
säure
40 g Na₂CO₃

18,6 g ($\frac{1}{10}$ Mol.) technisches Benzidin werden, wie auf Seite 142 angegeben, tetrazotiert. Die klare Tetrazolösung gießt man rasch in eine Lösung von 15 g reiner Salicylsäure in 40 g calcinierter Soda und 300 ccm Wasser von 5°. Die orange gelbe Zwischenverbindung

¹⁾ Man stellt die Verbindung o-Tolidin + o-Kresotinsäure viel dar, kann dagegen die Salicylsäure nicht gut brauchen, weil Farbstoffe aus o-Tolidin + Salicylsäure sehr schwer löslich sind.

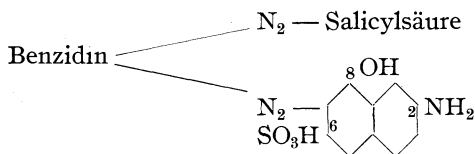
scheidet sich aus und das Ende der Reaktion erkennt man daran, daß ein Tropfen auf Filterpapier im farblosen Auslauf mit alkalischer H-Säurelösung keinen blauen Rand ergibt. Man rührt ruhig, bis die Reaktion auf Benzidin ganz verschwunden ist, was bei 12° in 1 Stunde der Fall ist.

Die Azoverbindung von der Formel:

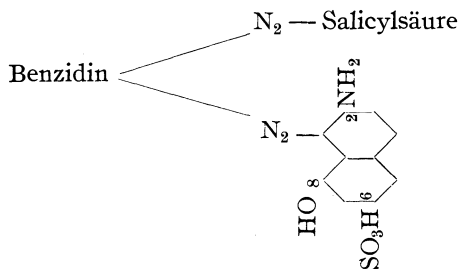


läßt sich mit vielen Aminen und Phenolen vereinigen. Einige der entstehenden Farbstoffe sind wichtig. Gibt man z. B. zu der Zwischenverbindung eine sodaalkalische Lösung von γ Säure, so bildet sich das Diaminbraun M von Cassella. Interessant ist, daß man nur 85 % der Theorie an γ -Säure braucht. Wenn man andererseits die Zwischenverbindung mit Essigsäure ansäuert und dann mit einer Lösung von γ -Säure versetzt, welche noch deutlich lackmussauer ist, so entsteht innert 12 Stunden (bei 12—28°) das wichtige Diaminechtrot F, welches sich infolge der vorhandenen Salicylsäuregruppe mit Chrombeizen walkecht auf Wolle färben läßt.

Formel des Diaminbraun M:



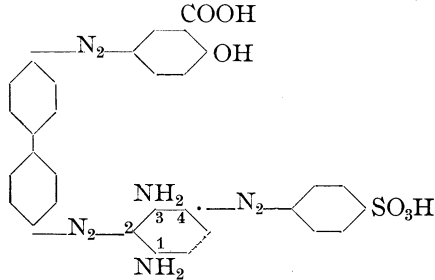
Formel des Diaminechtrot F:



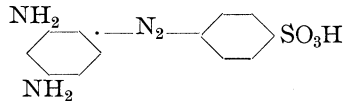
Die Azogruppe greift bei alkalischer Kuppelung in Orthostellung zur Hydroxylgruppe, bei essigsaurer Kuppelung in Orthostellung zum NH_2 ein.

Dianilbraun 3 G N.

Formel:



Dieser Farbstoff gehört zu den meistverwendeten direkten Azofarbstoffen, da er außerordentlich stark ist. Er ist säure- und lichtunecht. Man stellt sich zuerst den mono-Azofarbstoff, das Sulfochrysoidin G, dar:



$\frac{1}{10}$ Mol.
Sulfanilsäure
diazotiert
10,8 g
m-Phenylen-
diamin
5 ccm HCl

ca. 6 g Soda
5,5 g Soda
10 g Soda

Dieses bereitet man wie folgt: 17,3 g ($\frac{1}{10}$ Mol.) Sulfanilsäure werden wie angegeben diazotiert (s. S. 116) und die Suspension des Diazokörpers, die schwach mineralisauer sein muß, langsam in 10,8 g reinstes m-Phenylendiamin getropft. Vorteilhaft säuert man das Diamin mit 5 ccm konzentrierter Salzsäure an und stellt die Lösung auf 10 % Diamin. Mit alkalischer H-Säurelösung verfolgt man die Kuppelung auf dem Auslauf auf Filterpapier und gibt so lange Diazokörper zu, bis im Auslauf eine ganz schwache Rötung entsteht. Die Diaminbase verschwindet vollkommen, aber es ist noch kein richtiger Azofarbstoff entstanden. Nach 2 Stunden bei 5° tropft man nun sorgfältig unter stetem Rühren eine 10proz. Sodalösung hinzu, bis die Mineralsäure vollkommen abgestumpft ist. Man braucht dazu ca. 6 g Soda. Nach weiteren 3 Stunden gibt man, immer bei 5° , noch 5,5 g Soda innert 1 Stunde hinzu und läßt über Nacht stehen. Am andern Morgen versetzt man mit 10 g Soda, die man in wenig Wasser löst, und läßt wieder 3 Stunden stehen. Es ist unbedingt nötig, die Kuppelung von Sulfanilsäure und Diamin so vorsichtig vorzunehmen, da sonst der

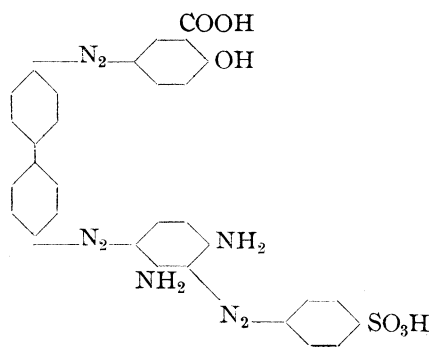
Endfarbstoff schwach wird. Das Natronsalz des Sulfochrysoidins scheidet sich zum großen Teil als hellrot-brauner, schön krystallisierter Niederschlag aus. Das Volumen der ganzen Lösung darf gegen 500 ccm betragen, soll aber nicht zu verdünnt sein. Diese Suspension vermischt man bei 10° mit der Zwischenverbindung Benzidin-Salicylsäure (s. S. 126) und rührt ruhig während 5 Stunden. Dann wärmt man vorsichtig auf 30° und läßt 12 Stunden stehen. Darauf kocht man auf und salzt den Farbstoff mit 200 g Kochsalz aus. Er soll rein braunrot und sehr gut filtrierbar ausfallen, die Mutterlauge enthält wenig Sulfochrysoidin. Die Ausbeute an trockenem Farbstoff beträgt ca. 95 g. Er färbt aber Baumwolle nur dann regelmäßig an, wenn er mit 10% seines eigenen Gewichtes mit calcinierter Soda vermischt wird. Zu wenig und zu viel Soda wirken ungünstig, es liegt hier genau der gleiche Fall vor wie beim Direkt-Tiefschwarz E.W. (s. S. 132).

$\frac{1}{10}$ Mol.
Benzidin-
Salicylsäure

200 g NaCl

Technische Bemerkungen. Wenn man statt m-Phenylendiamin das 1.2.4-Toluyldiamin verwendet, so erhält man einen ganz analogen Farbstoff, der aber etwas säureechter ist. Da bei diesem die eine p-Stelle zum Amidorest besetzt ist, so folgt daraus, daß die Formel des m-Phenylendiaminfarbstoffes durch obiges Schema richtig ausgedrückt ist, d. h. die zweite Azogruppe greift zwischen den beiden Amidogruppen ein, und nicht in Parastellung zum NH_2 .

Kuppelt man dagegen das Diamin zuerst mit der Zwischenverbindung Benzidin-Salicylsäure und dann mit der Sulfanilsäure, so erhält man einen isomeren Farbstoff von untenstehender Formel, der merkwürdigerweise ganz wertlos ist.

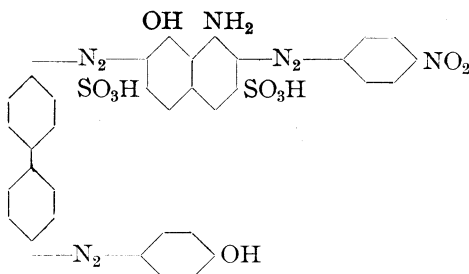


Sehr wichtig ist es, ganz reines Diamin zu verwenden, da Spuren von o- oder p-Phenylendiamin einen großen Teil der Diazosulfanilsäure und auch der Zwischenverbindung Benzidin-Salicylsäure zerstören. Die Lösung schäumt und der Farbstoff wird trübe und schwach. Bei der Verwendung reiner Materialien steigt die Ausbeute gegenüber unreiner technischer Diaminlösung um ca. 40%.

Beide Farbstoffe, sowohl jener aus Phenyl- als auch jener aus Toluyldiamin, werden zur Herstellung von Mischfarben in großer Menge verwendet.

Diamingrün B von Cassella.

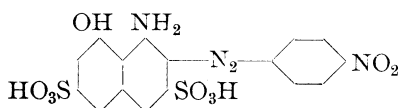
Formel:



14,5 g p-Nitranilin diazot.
31,4 g H-Säure 100 proz.
5,5 g Soda

Man diazotiert 14,5 g reines p-Nitranilin wie auf Seite 116 angegeben und tropft zu der eiskalten klaren Diazoniumlösung 34,1 g H-Säure (100 proz.), die in 200 ccm Wasser und 5,5 g Soda kalt gelöst ist. Die Dauer des Mischens beträgt $\frac{3}{4}$ Stunden und man sorgt durch gutes mechanisches Rühren dafür, daß keine Brocken entstehen. Die H-Säure verbindet sich in 4—5 Stunden mit dem Nitranilin, wobei ein äquivalenter Teil Salzsäure frei wird. Man läßt nun mindestens 12 Stunden stehen und versetzt am andern Tage nach vorhergegangenem Aufwärmen auf 50° mit 20 g Natronlauge von 30 % NaOH und 40 g Soda. Der Monoazofarbstoff von der Formel

20 g NaOH
30 proz.
40 g Soda

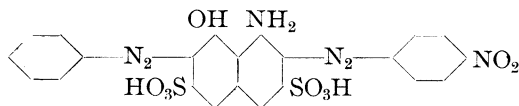


200—300 g
NaCl

geht mit schön blauer Farbe in Lösung und wird nun mit 200 g Kochsalz ausgefällt. Nach einigen Stunden scheidet sich das glänzende Natronsalz in leicht filtrierbarer Form aus, worauf es abgenutscht und gepreßt wird. Die Mutterlauge ist stark blau gefärbt, gibt aber auch beim Sättigen mit Kochsalz keinen brauchbaren Farbstoff mehr und wird darum weggeworfen.

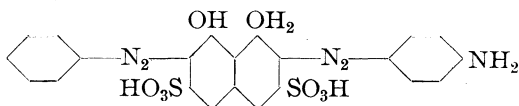
40 g Na₂CO₃
9,3 g Anilin diazotiert

Wenn man, statt den Farbstoff aus p-Nitranilin abzuschneiden, diesen mit der berechneten Menge an diazotiertem Anilin bei 5° kuppelt, dann erhält man das wichtige Naphtholblauschwarz B (C) von der Formel:



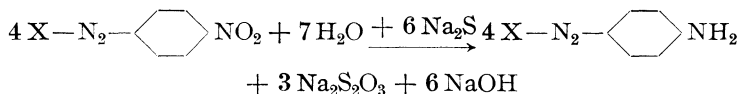
Man verzichtet in diesem Fall auf die Abscheidung des Monoazofarbstoffes, dagegen wirkt ein Überschuß an diazotiertem Anilin schädlich. Durch Aussalzen bei 90° mit 15% Kochsalz erhält man das Naphtholblauschwarz B schön bronze glänzend. Beiläufig sei erwähnt, daß man durch Reduktion des Naphtholblauschwarz B mit Na₂S bei 25° einen wertvollen dunkelgrünen Azofarbstoff erhält, das Azodunkelgrün, von nachstehender Formel:

25 g Na₂S
+ 9 H₂O
25° C



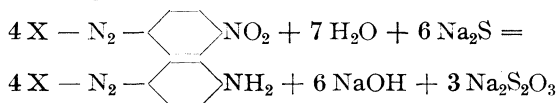
Der Farbstoff wird nach 3 Stunden bei 50° mit 15% Kochsalz und wenig Schwefelsäure ausgefällt. Er ist in Bicarbonat schwer löslich; die Mutterlauge ist stark gefärbt.

Ganz allgemein ist folgendes zu bemerken: Farbstoffe aus p-Nitranilin lassen sich mit der berechneten Menge Schwefelnatrium sozusagen quantitativ zum p-Phenylendiamin-Azofarbstoff reduzieren. Formulierung:



Dadurch erhält man neue Amidoazofarbstoffe, die man noch einmal diazotieren und mit andern Komponenten vereinigen kann. Die gleichen Amidoazofarbstoffe erhält man aber auch durch Verseifen der Acetyl-p-Phenylendiaminfarbstoffe¹⁾.

Formulierung:



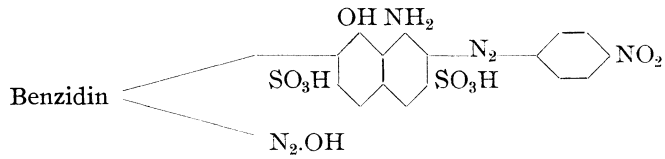
Das Natronsalz löst man in 500 ccm Wasser und 40 g Soda bei 80° auf und läßt unter fortwährendem Rühren auf 20° erkalten. Dann gibt man so viel Eis hinzu, daß die Temperatur auf 4° fällt. Ein Teil des Farbstoffes scheidet sich in feiner Verteilung wieder aus. Zu dieser Suspension tropft man eine Lösung von Tetrazobenzidin, die wie auf Seite 117 angegeben dargestellt wurde, und zwar wird so lange von der Benzidinlösung zugegeben, bis ein Tropfen auf Filterpapier im Auslaufe mit alkalischer H-Säurelösung einen schwachen, aber deutlichen blauen Rand ergibt. Diese Färbung verschwindet am Anfang immer wieder, so daß man noch mehr Tetrazolösung zugeben muß. Man braucht im ganzen gegen 18,6 g Benzidin, und die Bildung der Zwischenverbindung bedarf 1/2 Stunde.

500 ccm H₂O
40 g Soda

ca. 18,6 g
Benzidin,
tetrazotiert

¹⁾ Auch Formyl- und Oxalyl-p-Phenylendiamine werden verwendet.

Formel der Zwischenverbindung:



12 g Phenol Zu dieser Verbindung gibt man 12 g mit wenig Wasser geschmolzenem Phenol und beläßt 3 Stunden auf 10°, worauf man langsam auf 30° geht und über Nacht stehen läßt. Darauf erwärmt man auf 60° und gibt so viel Natronlauge von 30 % NaOH zu (ca. 40 g), daß alles glatt in Lösung geht¹⁾. Nun versetzt man mit 150 g Kochsalz und tropft so lange verdünnte Schwefelsäure zu, bis der Farbstoff ausgefallen ist (prüfen durch Tupfen auf Filterpapier). Man filtriert ab, preßt, und trocknet bei 90°. Die Ausbeute beträgt ca. 110 g starke Ware. Statt zum Abscheiden Natronlauge zu verwenden, kann man auch auf 90° erwärmen und heiß mit 300 g Kochsalz aussalzen, erhält aber keinen so starken Farbstoff.

ca. 40 g NaOH 30 proz.
150 g NaCl
ca. 50 g H₂SO₄ 50 proz.
300 g NaCl

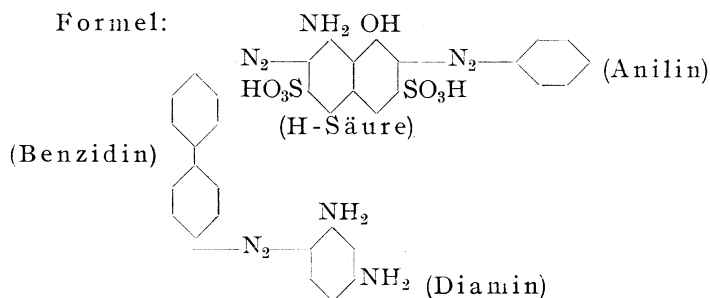
Technische Bemerkungen. Das Diamingrün B ist trotz seiner mäßigen Lichtechtheit einer der meistgebrauchten grünen Farbstoffe für Baumwolle. Es dient zum Färben der Isolierschicht der Kupferdrähte bei Telefon- und anderen Leitungen und zur Herstellung von Mischfarben. Wenn man an Stelle des Phenoles die Salicylsäure verwendet, so muß man diese an erster Stelle kuppeln, da sie sich in diesem Falle nicht gut mit Benzidin an zweiter Stelle kombinieren läßt. Es entsteht dann das Diamingrün G, das aber viel weniger gebraucht wird, denn die Bildung des Farbstoffes verläuft nicht so glatt, und der Preis ist infolgedessen bedeutend höher. Man heizt in der Technik immer durch Einblasen von Dampf und kann solche Farbstoffe nicht pressen, da sie einfach durch die Preßtücher hindurchgetrieben werden.

Beispiel einer mineralsauren Kuppelung eines energisch kuppelnden Amines mit einer schwierig kuppelnden Amidonaphtholsulfosäure:

Direkt-Tiefschwarz E.W. von Bayer.

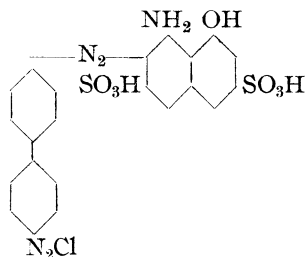
Beim Diamingrün B haben wir eine mineralsaure Kuppelung der H-Säure mit p-Nitranilin kennen gelernt und gesehen, daß sich diese Komponenten sehr leicht zu einem Monoazofarbstoff vereinigen, indem die Azogruppe in ortho-Stellung zur Amidogruppe eingreift. Das

¹⁾ In Gegenwart von Holz oder reduzierenden Substanzen darf man dagegen Nitro-Azofarbstoffe nicht mit Lauge behandeln!



Benzidin kuppelt nun bedeutend weniger energisch, und man ist genötigt, die freiwerdende Mineralsäure fortwährend abzustumpfen. Entgegen den Angaben der Patentliteratur ist es nicht möglich, diese Reaktion in essigsaurer Lösung vorzunehmen, weil die H-Säure in Gegenwart von Natriumacetat sofort in ortho-Stellung zum Hydroxyl kuppelt. Diese Tatsache hat Anlaß zu vielen Patentstreitigkeiten gegeben, die aber alle zugunsten des Patentinhabers der mineral-sauren Kuppelung entschieden wurden.

a) Die Zwischenverbindung:



Man diazotiert 19,2 g 100 proz. Benzidin, wie auf S. 117 angegeben, und stellt die Temperatur auf 10—12°. In diese Tetrazolösung tropft man innert 1 Stunde die filtrierte Lösung von 34,1 g H-Säure, gelöst in 5,5 g Soda und 300 ccm Wasser. Die H-Säurelösung soll deutlich lackmussauer reagieren. Man rührt, immer bei 12°, während 3 Stunden und tropft nun sehr vorsichtig eine Lösung von 5,5 g Soda in 60 ccm Wasser in 2 Stunden hinzu, wobei die mineral-saure Reaktion keinen Augenblick verschwinden darf. Nach weiteren 3 Stunden bei 12° tropft man, wenn nötig, noch so viel verdünnte Sodalösung hinzu, daß die Reaktion auf Kongopapier schwach, aber deutlich ist, und läßt über Nacht an einem kühlen Orte stehen. Die Reaktion auf Benzidin (mit H-Säurelösung) und ebenso jene auf H-Säure (mit diazotiertem

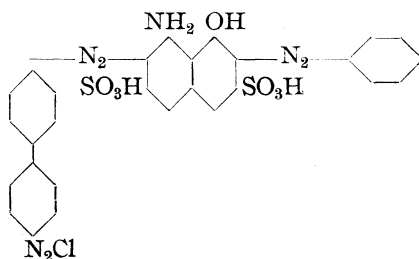
19,2 g Benzi-
din, 100 proz.
tetrazotiert

34,1 g
H-Säure
5,5 g Soda

evt. noch
0,3—0,5 g
Soda

Nitranilin) im Auslaufe auf Filterpapier ist nach 12 Stunden vollkommen verschwunden. Die Zwischenverbindung hat sich als pulveriger Niederschlag ausgeschieden.

b) Die Zwischenverbindung:



8,8 g Anilin
diazotiert

Man diazotiert 8,8 g reines Anilin, wie auf Seite 113 angegeben, und gibt die Diazoniumlösung bei 5° zu der ersten Zwischenverbindung. Wenn nötig, gibt man etwas Eis hinzu. Zu der gut bewegten Mischung stürzt man eine Lösung von 26 g Soda in 120 g kaltem Wasser. Man beobachtet, daß einen Augenblick alles in Lösung geht, worauf sich die neue Zwischenverbindung vollkommen ausscheidet. Man darf nicht zu viel Soda verwenden, weil sonst ein Teil der Zwischenverbindung in die H-Säure neben das Hydroxyl kuppelt. Die Kuppelung kann durch Tüpfelproben leicht im Auslauf auf Filterpapier verfolgt werden. Die Reaktion auf Diazoniumbenzol verschwindet manchmal nicht vollständig, so daß man nach 15 Minuten zur Darstellung des Farbstoffes schreitet.

26 g Soda

11 g
m-Phenylen-
diamin

Zu der zweiten Zwischenverbindung gibt man 11 g reinstes m-Phenylendiamin, gelöst in wenig Wasser, welches sehr rasch mit der Diazoverbindung kuppelt. Immer geht dabei ein Teil des gebildeten Farbstoffes in Lösung. Nach einer Stunde bei 14° wärmt man vorsichtig auf 50° und gibt noch 10 g Soda zu. Dann versetzt man mit 120 g Kochsalz und säuert unter stetem Rühren mit ca. 20 ccm konzentrierter Salzsäure an, bis der Farbstoff vollständig ausgefallen ist. Er ist bei 50° in 10 proz. Kochsalzlösung und Bikarbonat unlöslich, aber nur, wenn er nicht vorher aufgekocht wurde. Das Produkt läßt sich ausgezeichnet filtrieren und wird nach dem Pressen bei 100° getrocknet. Die Ausbeute beträgt ca. 100 g starken Farbstoff. Damit er richtig auf Baumwolle zieht, muß er mit 6% seines Gewichtes mit Soda gemischt werden.

10 g Soda
120 g NaCl
ca. 20 ccm
HCl

Mit m-Toluyldiamin statt Phenylendiamin erhält man das Tiefschwarz V, welches eine etwas rötere Nuance besitzt. Auch

hier ist es nötig, nach dem Aufwärmen etwas Soda zuzugeben, damit ein gut filtrierbares Produkt entstehe.

Technische Bemerkungen. Das beschriebene Baumwollschwarz ist das größte Direktschwarz der Farbtechnik. Es dient zum Färben von allen organischen Materialien, wie Baumwolle, Halbwole, Leder usw. Man stellt es in den größten Azoeinrichtungen dar und verwendet dazu nur reinste Ausgangsmaterialien. Durch Benutzung des aus Wasser umkrystallisierten *m*-Phenylendiamins von Read Holliday erhält man die höchsten Farbstoffausbeuten und Produkte, welche bis zum letzten Nachzuge rein schwarz ausziehen. Es gehörte in die sogenannte Schwarzkonvention, welche die großen Farbwerke schlossen, um die Preise auf einem erträglichen Niveau zu halten. Die Preise für höchst konzentrierte Ware, die häufig nur mit 3% Salz und 5% Soda verdünnt war, betragen 3 Fr., sogar oft weniger.

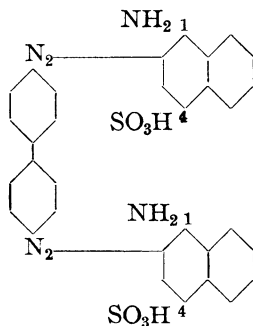
Kongorot.

Man diazotiert 18,6 g technisches Benzidin, wie auf Seite 117 angegeben, und vermischt diese Lösung mit 50 g 100 proz. Naphthionat und 50 g Natriumacetat, die in 200 ccm Wasser gelöst sind. Die Temperatur wird während 1 Stunde auf 5° belassen, dann steigert man langsam auf 20° und läßt 5 Stunden bei dieser Temperatur stehen. Darauf geht man auf 30°, rührt 24 Stunden lang und steigert am 3. Tage bis auf 55°. Wenn die Kuppelung 2 $\frac{1}{2}$ Tage gedauert hat, kocht man auf und versetzt mit 40 g gebrannter Magnesia, wodurch das schwer lösliche Magnesiumsalz des Kongorot gefällt wird. Dieses filtriert man und wäscht es gründlich aus. Die Verunreinigungen werden so vollkommen entfernt. Das gewaschene Magnesiumsalz teigt man mit 500 ccm kochendem Wasser an und versetzt es mit 15 g Soda, wodurch die Magnesia als Karbonat gefällt und der Farbstoff als Natronsalz gelöst wird. Die heiße Lösung wird filtriert, der Magnesit mit Wasser gewaschen und aus dem Filtrat das Kongorot mit 15 Volumprozent Kochsalz gefällt. Der Farbstoff fällt hellrot aus und ergibt nach dem Trocknen eine Ausbeute von ca. 70 g.

18,6 g Benzidin, tetrazotiert
50 g Naphthionat
50 g Na-acetat

40 g MgO

Formel:



Technische Bemerkungen. Das Kongorot, der erste Benzidinfarbstoff überhaupt, wird trotz seiner großen Säureempfindlichkeit viel gebraucht, denn es wird an Schönheit von keinem Direktfarbstoff übertroffen. Es wurde nur noch von zwei oder drei Fabriken erzeugt, da die Preise keinen Gewinn mehr erlaubten. Man bezahlte für Handelsware, welche ca. 60% Salz enthielt, nur 70 Cts. pro Kilogramm.

Im Großen verfährt man bei der Kuppelung oft etwas anders als im Laboratorium. Man kann die Kuppelung außerordentlich beschleunigen, wenn man das Naphthionat bei 85° mit der Tetrazolösung des Benzidins mischt, wobei sehr gutes Rühren unerlässlich ist. Man fabriziert in diesem Falle kleine Fabrikationsansätze, kann dafür aber 8—10 mal im Tage ansetzen. Das überschüssige Naphthionat wird oft regeneriert.

Neben dem Kongorot spielt das Benzopurpurin 4 B aus o-Tolidin und Naphthionsäure eine große Rolle. Hier kann man nicht heiß kuppeln, da die Tetrazoverbindung des o-Tolidins zu leicht zersetzlich ist. Dieser Farbstoff ist etwas weniger säureempfindlich als Kongorot und wurde, wie jenes, besonders im Orient viel gebraucht. Es zeigt sich, daß in den industrie-armen Ländern des Mittelmeeres, mit ihrer Atmosphäre, die frei ist von schwefeliger und Schwefelsäure, derartige Färbungen viel solider sind als bei uns.

Verschiedene Azofarbstoffe:

Tropäolin oder Orange IV

(Azogelb)

aus Sulfanilsäure und Diphenylamin.

Die Kuppelung der Sulfanilsäure mit dem Diphenylamin ist ein interessantes Beispiel einer mineralsauren Kuppelung. Es ist hier nicht möglich, in neutraler oder gar alkalischer Lösung zu arbeiten, weil die Diazosulfanilsäure durch Soda sofort zersetzt wird und sie in neutraler Lösung überraschenderweise gar nicht reagiert. Ferner ist das Diphenylamin in Wasser ganz unlöslich, so daß man in wässrig-alkoholischer Lösung kuppeln muß. Zwar kann man unter gewissen Bedingungen auch ohne Alkohol arbeiten, aber in diesem Falle bleibt immer so viel Diphenylamin übrig, daß die Nitrierung des Farbstoffes erschwert wird. Außer dem Orange IV sind aber auch seine Nitroderivate sehr wertvoll. Ich ziehe daher die alkoholische Kuppelung der wässrigen vor, besonders weil die Ausbeute besser ist und dadurch der kleine Spritverlust ausgeglichen wird.

Ich habe erwähnt, daß Diphenylamin der Nitrierung hinderlich ist, in erhöhtem Maße sind es noch andere Verunreinigungen, welche das Orange IV begleiten. Will man Tropäolin in Azogelb überführen, so ist die absolute Reinheit der Tropäolinsäure unerlässlich, geringe Verunreinigungen erniedrigen die Ausbeute um 30—50%. Hat man eine reine Farbstoffsäure zur Verfügung, dann ist die Art der Nitrierung

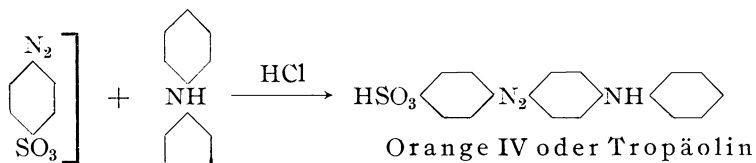
ziemlich Nebensache. Diese Operation ist dadurch interessant, daß über das Nitrosamin und Nitramin zum Nitrokörper gelangt wird. Man nitrosiert das Tropäolin mit salpetriger Säure und oxydiert mit sehr verdünnter Salpetersäure. Es bildet sich intermediär das Nitramin, welches sich unter dem Einfluß der Mineralsäure sofort in den Nitrokörper umlagert, genau wie sich das *Bamberger'sche* Phenylnitramin in ortho-Nitranilin umlagert. Die gleichen Verhältnisse treffen wir beim Methylengrün (s. d.).

Das Tropäolin wird wegen seiner reinen Nuance und der genügenden Licht- und Waschechtheit oft für Wolle gebraucht. In Mischungen mit vielen Farbstoffen erhöht es deren Stärke beträchtlich. Besonders wichtig ist diese Eigenschaft in dem vielgebrauchten Säureschwarz 4 B, einer Mischung aus je ca. 45 % Naphtholblauschwarz B und Naphthylaminschwarz D zusammen mit je 5 % Tropäolin und Echtorot A V. Versuche, das Tropäolin hier durch andere gelbe Farbstoffe zu ersetzen, haben gezeigt, daß nur noch das Metanilgelb, welches aus Metanilsäure und Diphenylamin entsteht, die gleiche Wirkung hat. Die Verstärkung beträgt gegen 30 %.

Für Seide braucht man die säureechten Azogelb, die auf mit Zinnphosphat beschwerte Seide gut ziehen. Zur Erzeugung von wasser-echten Gelb- und Brauntönen sind die Azogelb unentbehrlich geworden.

a) Tropäolin oder Orange IV.

Formulierung:



Diazo-
sulfanilsäure

Diphenylamin

Man löst 52 g ($\frac{3}{10}$ Mol.) 100proz. Sulfanilsäure in 16 g Soda und 300 ccm Wasser und kocht das überschüssige Anilin mit den Wasserdämpfen weg. Darauf filtriert man von Verunreinigungen ab und säuert mit 35 g konz. Schwefelsäure an. Durch Außenkühlung erniedrigt man die Temperatur auf 12° und diazotiert mit 22 g Natriumnitrit, das in wenig Wasser gelöst ist. Nach 1 Stunde filtriert man die schwerlösliche Diazosulfanilsäure¹⁾ ab, spült mit der Mutterlauge auf die

52 g 100proz.
Sulfanilsäure
16 g Soda
300 ccm H₂O
35 g H₂SO₄
66° Bé
22 g NaNO₂

¹⁾ Diazosulfanilsäure ist in feuchtem Zustande harmlos, aber, wenn sie ganz trocken ist, außerordentlich explosiv.

250 ccm Alkohol, 90 proz.
38 g Diphenylamin

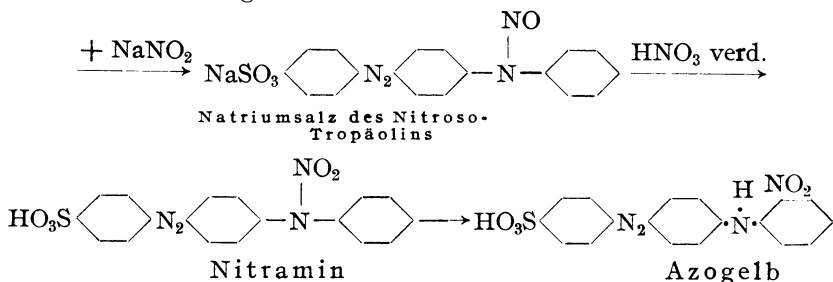
12 g HCl
30 proz.

Nutsche und teigt die Krystalle mit 250 ccm Alkohol von 90 % an¹⁾. Man kühlt auf 12° und vermischt mit 38 g feinpulverisiertem Diphenylamin, wobei keine Farbstoffbildung eintritt. Dann bedeckt man das Gefäß mit einem Deckel aus Pappe oder einem Bleiblech und gibt unter gutem Rühren 12 g konzentrierte Salzsäure zu. Die Temperatur wird 1 Stunde auf 12° gehalten, 2 auf 14° und 2 auf 18°, zum Schlusse steigert man das Wasserbad auf 35°. Der Farbstoff, der an die Wandungen des Bechers gespritzt wird, muß mit wenig Alkohol heruntergespült werden. Während der ganzen Reaktion soll gar keine Gasentwicklung bemerkbar sein. Wenn möglich, rührt man noch 6 Stunden und verdünnt am andern Tage mit 1 l Wasser von 50°. Die unlösliche Tropäolinsäure wird abfiltriert und sehr gut mit Wasser ausgewaschen, bis die Waschflüssigkeit rein gelb abläuft. Dann nimmt man sie aus der Nutsche, wobei man die merkwürdige Beobachtung macht, daß die anscheinend ganz feste Masse, sowie sie bearbeitet wird, vollkommen flüssig wird. In der Technik ist sogar diese Erscheinung ein sicheres Kriterium für die Reinheit der Säure. Je flüssiger der aus dem festen Preßkuchen entstehende Brei ist, desto reiner ist das Tropäolin. Man teigt nun den glänzenden, graublauen Teig mit 200 ccm Wasser an, kocht auf und versetzt mit 30 g Pottasche. Das prächtig krystallisierte Kaliumsalz des Farbstoffes fällt innert 24 Stunden vollkommen aus, wird abfiltriert und bei 100° getrocknet. Man erhält rund 75 g konzentrierte Ware. (Das Natriumsalz ist schwerlöslich und unscheinbar, weshalb es von den Färbern nicht gern verwendet wird.)

200 ccm H₂O
30 g K₂CO₃

b) Azogelb (Indischgelb, Helianthin usw.).

Formulierung:



300 ccm H₂O
16 g NaNO₂
100 proz.

Man verrührt die frische, sehr gut ausgewaschene Tropäolinsäure mit 300 ccm Wasser und versetzt bei 5° mit 16 g 100 proz. Natriumnitrit. Dabei soll man sehr langsam rühren, weil kein Schaum entstehen

¹⁾ Der Alkohol darf nicht mit Pyridinbasen denaturiert sein, Benzol dagegen ist unschädlich.

darf, der die nachfolgende Nitrierung hindert. Nach 2 Stunden ist das blaßgelbe Nitrosamin ausgefallen, und man gibt nun 40 g Salpetersäure von 60 % HNO_3 hinzu, worauf man wieder 2 Stunden rührt. Dann steigert man die Temperatur vorsichtig auf 68°. Die Masse beginnt zu schäumen, wird allmählich dunkler, und in 25 Minuten ist alles in Lösung gegangen. Man erwärmt noch 10 Minuten auf 71°, verdünnt mit 500 ccm Wasser, neutralisiert mit 25 g Soda und fällt das Azogelb mit 200 g Kochsalz. Es scheidet sich im Laufe eines Tages als orange-roter krümeliger Niederschlag aus, der nach 24 Stunden filtriert und gepreßt wird. Man trocknet bei 60°, da sonst Zersetzung eintritt. Die Ausbeute beträgt ca. 100 g.

40 g HNO_3
60 Proz. =
40° B \acute{e}

500 ccm H_2O
25 g Na_2CO_3
200 g NaCl

Die Mutterlauge ist immer stark gefärbt, denn die Nitrierung verläuft niemals glatt, sondern es bildet sich unter dem Einfluß der Salpetersäure aus dem Tropäolin zum Teil Nitro-Diphenylamin neben Diazosulfanilsäure. Die Bildung des Diazokörpers kann man leicht erkennen, wenn man einen Tropfen des Nitrierungsgemisches ganz am Anfange auf Filterpapier bringt und in den hellgelben Auslauf mit alkalischer H-Säurelösung tupft. Dabei bildet sich sofort der rote Azofarbstoff aus Sulfanilsäure und H-Säure. In einigen Fabriken fabriziert man sogar aus der sauren Mutterlauge ein unreines Orange II (s. S. 119).

Das so erzeugte Azogelb ist gegen verdünnte Mineralsäure unempfindlich, genügt aber für gewisse Zwecke des Seidenfärbers noch nicht. Durch energischere Einwirkung von mehr Salpetersäure erhält man grünstichigere und vollkommen säureechte Marken.

Will man die G-Marke fabrizieren, so verfährt man etwas anders als beim gewöhnlichen Azogelb. Statt 40 g Salpetersäure von 60 % nimmt man 90 g und beginnt die Nitrierung bei 40°. Innert 2 Stunden steigert man bis 70° und beläßt darauf während 2 Stunden, worauf der Farbstoff säureecht geworden ist. Trotzdem darf man ihn nicht ohne weiteres aufarbeiten, da er schleimig ausfällt und unfiltrierbar ist. Man gibt daher in die Nitrierflüssigkeit 100 g Kochsalz, verdünnt auf 1 l und rührt bei 70°, bis die ausgefallenen Flocken hellorange und pulverig geworden sind, was in 1—2 Stunden der Fall ist. Nun erst verdünnt man mit 500 ccm Wasser und verfährt wie beim Azogelb angegeben. Die Ausbeute an Azogelb G beträgt ca. 95 g.

90 g HNO_3
60 Proz.

100 g NaCl

500 ccm H_2O
30 g Na_2CO_3

Die nitrierten Tropäoline spalten beim Lösen in heißem Wasser salpetrige Säure ab, wodurch die Kupfergeräte des Färbers angegriffen werden. Daher verlangen einige Färber salpetrigsäurefreie Azogelb, die man auf folgende Weise darstellt. Das frischfiltrierte Azogelb wird mit dem vierfachen Gewicht Wasser auf 90° erwärmt, wodurch der größte Teil der salpetrigen und Salpetersäure abgespalten wird. Nach ca. 3 Stunden gibt man noch 5% Natriumbisulfit zu, wodurch die letzten Spuren der Salpetersäure entfernt

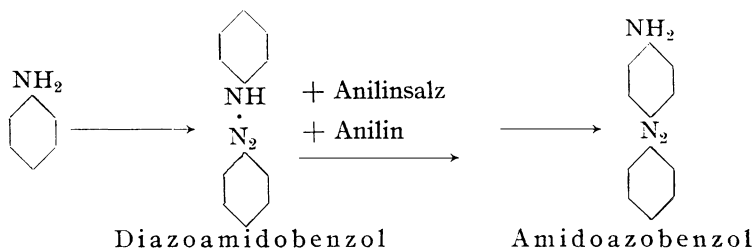
werden. Die Masse stößt rote Gase aus und schäumt ziemlich stark, weshalb man große Kufen verwenden muß. Immer geht bei dieser Behandlung 15—20% an Farbstoff verloren (s. auch Azoflavin FF).

Technische Bemerkungen. Die Diazotierung und Kuppelung der Sulfanilsäure erfolgt in großen, emaillierten Gefäßen. Als Rührer verwendet man oft dicke Glasstäbe, welche in einen Holzbalken eingespannt sind, der aber die Flüssigkeit nicht berührt. Die Diazosulfanilsäure wird abgenutscht (s. Abb. 14 S. 68). Statt eines emaillierten Thermometerrohres verwende ich eines aus Bambus, das sehr lange hält. Eine richtige Tropäolin-säure muß ganz dünnflüssig sein und sich mit Leichtigkeit aus dem Kuppelungsgefäße herausdrücken lassen. Nach dem Auswaschen und kräftigen Ausblasen in der Filterpresse wiegt die feuchte Tropäolinsäure aus 38 kg Diphenylamin ziemlich genau 200 kg. Eine Abweichung von 10 kg mehr oder weniger zeigt, daß Verunreinigungen vorhanden sind. Der Alkohol wird aufgefangen und nach der Neutralisation mit Soda rektifiziert. Man verliert ca. 15% bei einer Operation.

Die Nitrierung erfolgt in Pitchpinekufen von ca. 2500 l Inhalt. Sie haben einen guten Abzug (s. Tafel) und halten über ein Jahr. Die Stelle, wo man den Dampf zum Aufheizen einbläst, muß durch ein mit Holzbolzen befestigtes Brett vor dem Dampfstrahl geschützt werden.

Amidoazobenzol aus Anilin.

Formulierung:



In einem Becher aus Porzellan oder Glas, mit Rührer, werden
 279 g Anilin 3 g-Mol. (279 g) Anilin mit $2\frac{1}{2}$ Mol. Anilinsalz (330 g) gemischt und
 330 g Anilinsalz innert 1 Stunde mit 70 g Natriumnitrit, gelöst in möglichst wenig
 70 g Natrium- Wasser tropfenweise vermischt (man braucht ca. 40 g Wasser). Die
 nitrit Temperatur kann ohne Schaden bis 30° steigen. Wenn alles zusammen-
 40 g Wasser gegeben, rührt man 1 Stunde bei 30° und steigert unter stetem
 Rühren die Temperatur durch Einstellen in warmes Wasser auf 43° ,
 wo man, immer unter Rühren, 6 Stunden beläßt. Dann läßt man über
 Nacht stehen (eventuell muß man, wenn die Zeit nicht gereicht hat,
 am andern Tage noch 5 Stunden erwärmen). Das ölige Gemisch gibt
 man nun in eine große Schale und versetzt so lange mit 15 proz. Salzsäure,

bis die Reaktion stark mineralsauer ist (Verbrauch ca. 400 ccm HCl von 30 %). Das salzsaure Amidoazobenzol fällt aus, wird bei 20° abfiltriert und gut mit 10proz. Salzwasser ausgewaschen, dem man 2 % Salzsäure zugesetzt hat¹⁾. Das erhaltene Amidoazobenzol wird vorteilhaft aus heißem Wasser umkrystallisiert. Man braucht fast die 100fache Menge, oder auf unsern Ansatz rund 18 l. Aus dieser Wassermenge erhält man aber das salzsaure Amidoazobenzol in der Form schöner feiner stahl-graphit-blauer Nadelchen, so daß sich diese Reinigungsart sehr empfiehlt. Zur Ausführung dieser Umkrystallisierung kocht man das unreine Salz mit 1proz. Salzsäure in einer großen Schale auf und schöpft die Lösung durch ein Rahmenfilter in das große Krystallisiergefäß (Emailltopf von 20 l oder kleines Holzfäßchen). Aus der Mutterlauge kann man nach dem Abfiltrieren ungefähr 6 % der Menge mit Soda ausfällen und noch einmal als salzsaures Salz umkrystallisieren. Die Ausbeute an ganz reinem Salz beträgt rund 83 % der theoretisch möglichen, kann aber bei sorgfältiger Arbeit gegen 90 % steigen (= 170 — 190 g). Der Filtrierückstand ist wenig wertloses Harz.

400 ccm HCl
30 %

Die Darstellung des Amidoazotoluols verläuft nach dem gleichen Schema mit noch besserer Ausbeute. Wenn es sich darum handelt, das Produkt in Safranin überzuführen, dann arbeitet man nach der unter dieser Überschrift angegebenen Methode.

Echtgelb. Das Echtgelb ist die Disulfosäure des Amidoazobenzols. Die erste Sulfogruppe tritt in para-Stellung zur Azogruppe ein, und es entsteht ein gelber Wollfarbstoff, der in bezug auf Echtheit nur bescheidenen Ansprüchen genügt. Erst wenn man eine zweite Sulfogruppe einführt, die gezwungen ist, in ortho-Stellung zur Amidogruppe (oder Azogruppe) zu treten, erhöht sich die Lichtechtheit außerordentlich.

Diese Sulfurierung gestaltet sich sehr einfach. Man trägt einen Teil salzsaures Amidoazobenzol in die dreifache Menge Oleum von 25 % SO₃ und rührt bei 25°, bis sich eine Probe in Soda glatt löst. Dann erhöht man die Temperatur immer unter gutem Rühren auf 40° und erwärmt so lange, bis eine Probe in viel Wasser vollkommen löslich ist, was ungefähr 5 Stunden dauert. Dann gießt man die fertige Sulfurierung in die sechsfache Menge Eis und salzt mit 200 g Kochsalz pro Liter das Mononatriumsalz der Disulfosäure aus. Der fleischfarbige Niederschlag wird filtriert, mit 15proz. Salzwasser gründlich gewaschen und der Filterkuchen dann in wenig Wasser angerührt. Bei 50° versetzt man mit so viel Soda, daß die Farbe rein gelb wird, wozu man je nach dem Auswaschen mehr oder weniger braucht. Man kann das Echtgelb nicht aussalzen, sondern verdampft es unter 90° direkt zur Trockne. Die Ausbeute beträgt ca. 200% des Ausgangsmaterials.

Das Amidoazobenzol wird in der Technik in großen Emaillkesseln von 300—400 l Inhalt dargestellt. Das Aussäuern erfolgt in den gewöhn-

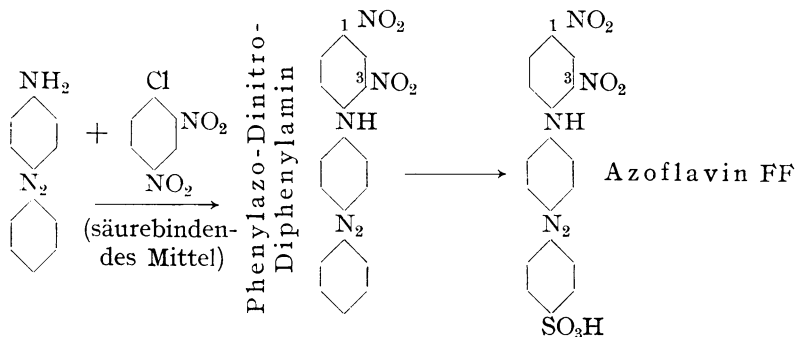
¹⁾ Die anilinhaltige Mutterlauge wird nach dem Alkalischemachen mit Ca(OH₂) durch Wasserdampfdestillation regeneriert (s. unter Anilin S. 60).

lichen Holzkufen und die anilinhaltige Mutterlauge wird mit Kalk und Wasserdampf auf Anilin verarbeitet, der Verlust beträgt gegen 15%.

Das Echtgelb ist trotz gegenteiliger Behauptung nicht so lichtecht wie Tartrazin und sehr viel weniger echt als die Pyrazolonfarbstoffe, welche eine Sulfogruppe in ortho-Stellung zur Azogruppe besitzen. Das Amidoazobenzol ist ein wichtiges Ausgangsmaterial für viele Diazofarbstoffe. Wenn man es diazotiert und auf Phenole und andere Kuppelungskomponenten einwirken läßt, so entstehen sekundäre Diazofarbstoffe, deren erster (die Kombination: Amidoazobenzolsulfosäure + β -Naphthol) der sog. Biebricher Scharlach ist. Daher nennt man diese Klasse von sekundären Disazofarbstoffen allgemein Farbstoffe vom Typus des Biebricher Scharlach. Die Diazotierung des Amidoazobenzoles dauert mehrere Stunden. Man suspendiert das frisch dargestellte salzsaure Amidoazobenzol in der fünffachen Menge Wasser und gibt auf ein Molekül salzsaures Salz noch 150 g Salzsäure zu. Es ist also nötig, sich vor der eigentlichen Diazotierung durch Verarbeitung einer kleinen Probe bei großer Verdünnung Klarheit zu verschaffen, wieviel Natriumnitrit voraussichtlich verbraucht wird. Die Diazotierung des Amidoazobenzoles erfolgt bei 10–14° und dauert im Großen oft einen ganzen Tag. Die fertig diazotierte Masse soll entweder sofort verarbeitet oder dann mit Eis auf 0° gestellt werden.

Das Amidoazobenzol kann sich infolge der Amidogruppe genau wie Anilin mit Dinitrochlorbenzol kondensieren. Dabei entsteht das Phenylazo-Dinitro-Diphenylamin, eine fast unlösliche, schön kristallisierte Substanz. Diese läßt sich nun mit Schwefelsäure-Monohydrat leicht in die Mono-sulfosäure überführen, wodurch ein Nitroazofarbstoff entsteht, der genau gleich zusammengesetzt ist, wie das auf S. 138 beschriebene Azogelb von Weiler-ter-Meer. Er zeichnet sich aber vor diesem durch seine vollkommene Einheitlichkeit aus und spaltet beim Kochen keine salpetrige Säure ab. Aus diesem Grunde ziehen es gewisse Seidenfärber den gewöhnlichen Azogelb vor, trotzdem der Preis etwas höher ist.

Azoflavin FF (B.A.S.F.). Formulierung:



100 g salzs.
Amidoazo-
benzol
100 g Dinitro-
chlorbenzol
250 g Na-azetat
600 g Alkohol,
90 Proz.

a) Kondensation von Amidoazobenzol mit Dinitrochlorbenzol. Man erhitzt 100 g 100 Proz., aber noch feuchtes, salzsaures Amidoazobenzol, 100 g Dinitrochlorbenzol und 250 g kristallisiertes Natriumazetat unter Rühren und Rückfluß mit 600 g Alkohol von ca. 90% während

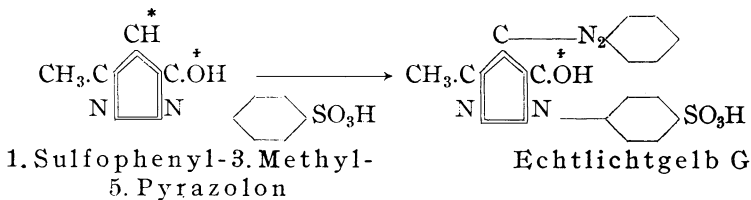
6 Stunden. Das Kondensationsprodukt scheidet sich in der Form von rotbraunen, glänzenden Krystallen aus, die heiß abfiltriert und mit etwas Alkohol gewaschen werden. Die Krystalle werden bei 100° getrocknet und wiegen dann ca. 115 g.

b) Sulfuration. Ein Teil des Kondensationsproduktes wird in 3 Teile Monohydrat eingetragen und bei 30° eine Stunde verrührt, worauf man vorsichtig auf 45° steigert. Nach 1—2 Stunden löst sich eine Probe klar in verdünnter Sodalösung auf. Nun gießt man in die sechsfache Wassermenge und salzt den Farbstoff aus. Er wird sauer abfiltriert, mit 15proz. Kochsalzlösung gewaschen und dann in wenig heißem Wasser mit der nötigen Menge Soda klar gelöst. Man salzt mit 15 Volumprozent Kochsalz aus und erhält zuerst eine gelatinöse Fällung des Natriumsalzes, welche aber rasch schön krystallinisch und leicht filtrierbar wird. Die Ausbeute aus 100 g Kondensationsprodukt beträgt ca. 125 g starken Farbstoff. Das Azoflavin FF hat die Nuance der niedrig nitrierten Tropäoline und die große Säurebeständigkeit der höchst nitrierten Azogelb.

Echtlichtgelb G von Bayer.

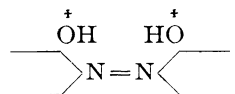
Das Echtlichtgelb G von Bayer ist der einfachste Vertreter der Pyrazolonfarbstoffe. Diese werden auf zwei verschiedene Arten gewonnen, einmal aus Dioxyweinsäure und Phenylhydrazinen, und andererseits aus Phenylmethylpyrazolonen durch Kuppelung mit Diazokomponenten. Der zweite Weg ist ein einfacher und hat daher die alte Methode in den Hintergrund gedrängt. Man stellt aus einem gegebenen Phenylhydrazin, z. B. aus der auf Seite 70 beschriebenen Phenylhydrazinsulfosäure und Azetessigester, das Pyrazolon dar und kuppelt dieses mit Anilin.

Formel:

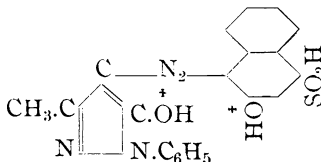


In der Formel für die Phenylmethylpyrazolonsulfosäure ist das Wasserstoffatom, welches bei der Kuppelung durch die Azogruppe ersetzt wird, mit einem* bezeichnet. Dieses Wasserstoffatom ist in o-Stellung zu einer Hydroxylgruppe †, welche die Bildung von Kuppelungsprodukten ermöglicht. Sie wirkt genau wie die Hydroxylgruppe in Phenolen und Naphtholen und kann in Azofarbstoffen aus o-Amidc-

phenolen oder o-Amidonaphtholen lackbildend wirken. Es entstehen Farbstoffe vom Typus:



So entsteht z. B. aus der auf Seite 55 beschriebenen 1.2.4-Amidonaphtholsulfosäure und dem Phenylmethylpyrazolon (aus Phenylhydrazin und Acetessigester) das Eriochromrot B von Geigy, ein sehr echter Chrom-Wollfarbstoff.



Eriochromrot B (H. Hagenbach)

19,7 g Phenylhydrazinsulfosäure 100 proz.
80 g Essigsäure, 40 proz.
13 g Acetessigester

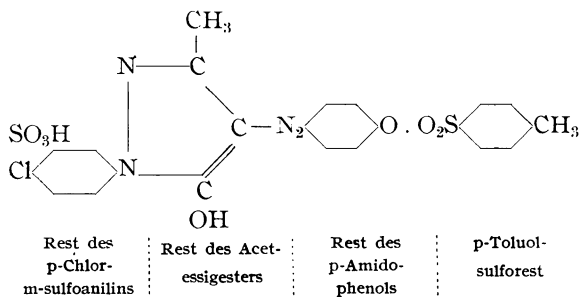
a) 1. Sulfophenyl-3. Methyl-5. Pyrazolon. Man suspendiert 19,7 g 100 proz. Phenylhydrazinsulfosäure in 80 g Essigsäure von 40 % und gibt 13 g Acetessigester hinzu. Darauf kocht man unter Rückfluß 1 Stunde lang, kühlt unter stetem Rühren auf 15° und filtriert den dicken Krystallbrei ab. Die Ausbeute an trockener Substanz ist 27 g 90 proz. Pyrazolon. Die Bestimmung erfolgt mit diazotiertem Anilin in essigsaurer Lösung (s. analytische Vorschriften).

26 g «Pyrazolon»
6 g Na₂CO₃
120 ccm H₂O
9,3 g diaz. Anilin
100 g NaCl

b) Echtlichtgelb G. Man löst 26 g (1/10 Mol.) 100 proz. Sulfophenylmethylpyrazolon in 6 g Soda und 120 ccm Wasser und gibt darauf 30 g Natriumacetat hinzu. Bei 0° vermischt man mit einer Phenyl Diazoniumlösung, bereitet aus 9,3 g Anilin, und rührt so lange, bis eine kleine, mit Salz gefällte Probe mit alkalischer Resorcinlösung keine rote Färbung mehr ergibt, was in 4—6 Stunden der Fall ist. Nun kocht man auf und salzt mit 100 g Kochsalz aus. Die Ausbeute beträgt ca. 40 g starken Farbstoff.

Diese Pyrazolonfarben, besonders die komplizierteren, sind viel echter als das Echtgelb (s. S. 141). Farbstoffe aus o-Sulfoaminen, wie z. B. p-Toluidin-o-Sulfosäure oder p-Chloranilin-o-Sulfosäure, gehören zu den lichtechtesten gelben Farbstoffen, welche überhaupt bekannt sind. Man kann aber die Lichtechtheit noch weiter erhöhen, wenn man an Stelle von Sulfophenylpyrazolon chlorierte Phenylpyrazolone zum Aufbau der Azofarbstoffe verwendet. Die Xylengelb von Sandoz sind derartige Chloride, die trotz ihres ziemlich hohen Preises, gerade wegen der unerreichten Lichtechtheit, immer mehr gebraucht werden. Die Variationsmöglichkeiten sind fast unbegrenzt, und ich will nur einen Farbstoff im Formelbilde

wiedergeben, das Polargelb 5 G von Geigy. Dieses hat untenstehende Zusammensetzung:



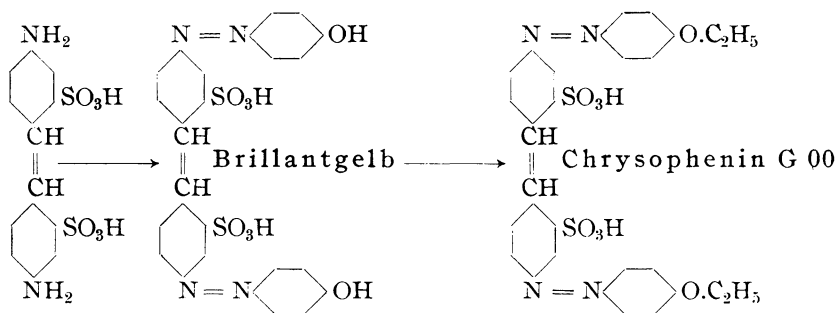
Polargelb 5 G (Richard), Schweiz. Kavalleriegelb.

Man kondensiert p-Chlor-m-Sulfophenylhydrazin mit Acetessigester und kuppelt das entstandene Pyrazolon mit Diazo-p-Amidophenol in essigsaurer Lösung. Den gebildeten, alkaliempfindlichen Azofarbstoff behandelt man bei 70° in Gegenwart von Soda und einem Molekül Natronlauge mit p-Toluolsulfochlorid, wodurch die Hydroxylgruppe verestert wird. Durch diese Esterbildung wird der Farbstoff gegen Alkalien gänzlich unempfindlich und gleichzeitig walkecht auf Wolle.

Technische Bemerkungen. Die Fabrikation der Pyrazolonfarbstoffe ist einfach und man kondensiert das Arylhydrazin meistens in Emailgefäßen, damit man möglichst wenig von der teuren Substanz verliert. Die Kuppelung und Diazotierung bietet nichts Neues.

Chrysophenin G 00.

Formulierung:



Man löst 34 g ($\frac{1}{10}$ Molekül) Diamidostilbendisulfosäure (100 proz.) in 11 g Soda und 200 ccm Wasser und fällt nach dem Erkalten die Säure mit 50 ccm (ca. 60 g) konzentrierter Salzsäure von 30 proz. HCl aus.

34 g Diamidostilbendisulfosäure
11 g Soda
60 g HCl
30 proz.

Durch Zusatz von Eis erniedrigt man die Temperatur auf 5° und diazotiert innert 2 Stunden mit 14 g 100 proz. Natriumnitrit. Es soll zum Schlusse ein kleiner, aber deutlicher Überschuß an salpetriger Säure nachweisbar sein. Nun fügt man so viel Eis hinzu, daß die Temperatur auf 0° fällt, und dann 20 g Phenol, das man mit wenig Wasser verflüssigt hat. In die gut bewegte Suspension von Tetrazokörper und Phenol stürzt man auf einmal 50 g Soda, welche in 200 g Wasser gelöst sind¹⁾. Der Eiszusatz sei so berechnet, daß die Temperatur nach dem Zusammengeben ca. 8° betrage. Es geht alles in Lösung, und nach einiger Zeit fällt ein Teil des Brillantgelb aus. Nach 2 Stunden erwärmt man auf 70° und gibt 100 g Kochsalz und so viel Salzsäure zu, daß der Farbstoff vollkommen ausgefällt ist, ohne daß aber ein Farbenumschlag von gelb nach blau eintritt. Nach dem Erkalten filtriert man ab und saugt den Niederschlag an der Pumpe möglichst trocken. Er wiegt ca. 180 g.

Preßkuchen
200 g
50 g Na_2CO_3
30 g NaOH
30 proz.
250 g Alkohol
ca. 40 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$

Äthylierung. Der feuchte Preßkuchen wird mit Wasser auf 200 g gestellt und mit 50 g fester, calcinierter Soda und 30 g Natronlauge von 35 % versetzt. Die teigige Mischung füllt man in den Rühr- oder Rotierautoklaven und gibt noch 250 g Alkohol von 90 % zu. Der Autoklav wird, wie ich es auf Seite 79 angegeben habe, mit 40 g Chloräthyl beschickt und dann unter stetem Rühren 10 Stunden lang auf 100° erhitzt (Druck im Maximum 6 Atm.). Nach dem Erkalten und Öffnen verdünnt man den Inhalt mit dem doppelten Volumen 10 proz. Salzlösung und filtriert den schön krystallisierten Farbstoff ab. Er ist, vorausgesetzt, daß die Diamidostilbendisulfosäure frei von Diamidodibenzylidisulfosäure war, ca. 20 % stärker als die stärkste Handelsware. Die Ausbeute beträgt rund 70 g trockenem konzentrierten Farbstoff.

ca. 1 Liter
10 proz.
NaCl-Lösung

Technische Bemerkungen. Das Chrysophenin ist der wichtigste gelbe Direktfarbstoff. Durch seine Lichtechtheit auf Wolle, Seide und Baumwolle, wie auch durch den billigen Einstandspreis ist er sozusagen konkurrenzlos. Neben der Alkylierung mit wässrigem Alkohol spielt die Kalkmethode eine Rolle. Statt mit Alkohol kann man auch in wässriger Lösung in Gegenwart von Kalk äthylieren. In beiden Fällen ist das wesentliche, daß das gebildete Alkylderivat sofort ausfällt. Welches der beiden Verfahren besser ist, entscheidet der jeweilige Preis des Alkohols. Ich ziehe die Alkoholmethode deswegen vor, weil sie unmittelbar ein fertiges, klarlösliches

¹⁾ Phenol kuppelt entgegen vielfacher Annahme gar nicht leicht mit Diazokomponenten. Es bilden sich oft Diazoäther, was den Eindruck erweckt, daß ein richtiger Azokörper vorliege. Wenn man aber so verfährt, wie ich es bei der Kuppelung des Brillantgelbes angegeben habe, also zuerst den mineralischen Diazoniumkörper mit dem Phenol (auch Kresol) vermischt, und dann Soda und keine Natronlauge zugibt, so erhält man den Azofarbstoff in viel besserer Ausbeute.

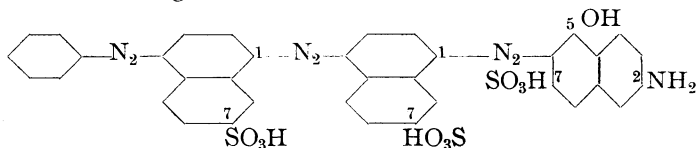
Produkt von großer Stärke ergibt und weil der Druck nicht über 6 Atmosphären steigt, wogegen bei der Kalkäthylierung Drucke von 25 und mehr Atmosphären entstehen.

Chrysophenin zeigt eine charakteristische Reaktion mit Mineralsäuren, die es schön blau färben. Es ist wissenschaftlich dadurch bemerkenswert, daß es, obschon keine Auxochrome im Sinne der Wittschen Farbentheorie in ihm vorhanden sind, nichtsdestoweniger ein außerordentlich starker Farbstoff ist.

Man erkennt den Endpunkt der Alkylierung des Brillantgelbes in folgender Weise: Eine kleine Probe wird in Wasser gelöst und mit einigen Tropfen Essigsäure versetzt. Von der schwach essigsäuren Lösung bringt man einen Tropfen auf Filterpapier und betupft den gelben Fleck mit 10 proz. Sodalösung. Wenn die Alkylierung fertig ist, soll sich kein Farbenumschlag nach rotgelb oder gar rot zeigen. Im Großen zieht man von Zeit zu Zeit Muster durch einen Probekahn, auch pumpt man niemals alles Chloräthyl auf einmal in den Rührkessel, sondern nur Portionen von 10—15 kg. Die Erwärmung erfolgt mit Dampfmantel; der Kessel ist ein liegender Walzenkessel mit horizontalem Rührwerk, dessen Stopfbüchsen gut gekühlt sind, weil sonst der Alkohol das Schmiermittel sofort weglöst. Der Verbrauch an Chloräthyl beträgt 180% der Theorie.

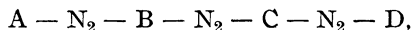
Benzolichtblau F R (von Bayer)
aus Anilin, Clevesäure und J-Säure.

Formulierung:



Die Darstellung hochmolekularer Azofarben gehört zum Schwierigsten in der Azochemie. Es ist nicht möglich, allgemein gültige Regeln anzugeben, und die folgende Vorschrift dient lediglich als Wegleitung im allgemeinen. Es ist unerlässlich, reine Zwischenprodukte zu verwenden, und auch die Zwischenstufen dürfen nur nach vorhergegangener Reinigung weiter verarbeitet werden. Die Verdünnung ist oft wesentlich, und die Alkaliempfindlichkeit wächst mit steigendem Molekulargewicht, währenddem die Kuppelungsenergie rasch abnimmt.

Fast alle Azofarbstoffe der Gruppierung:



z. B. Naphthogenblau 4 R, die Kombination Naphthylamindisulfosäure 2.4.8-Clevesäure 1.7-Kresidin-p-Xylidin, ziehen ohne Beizen mehr oder weniger gut auf Baumwolle.

Wenn A ein Amin der Benzolreihe ist, dann ist der Farbstoff besonders lichteht, wenn die para-Stellung durch eine Acetylamidogruppe¹⁾ ersetzt ist. Z. B. gibt p-Amidoacetanilid sehr lichtechte Produkte. Aber auch die H-Säure ist dadurch ausgezeichnet, daß die daraus erstellten Azofarben sehr lichteht und besonders rein sind (Benzollichtblau FF). Daneben kommen viele Naphthylamindisulfosäuren in Frage.

B und C lassen sich weitgehend variieren. Man verwendet Clevesäure 1.6 und 1.7, ferner m-Toluidin, welches sich im Gegensatz zum Anilin leicht mit Azokomponenten vereinigt. Dann wird der m-Amidop-Kresolmethyläther viel gebraucht, das sogenannte Kresidin, weil Farbstoffe mit dieser Komponente sich durch Reinheit und große Stärke auszeichnen.

Für D kommen in erster Linie 2 Verbindungen in Betracht, 1. die Amidonaphtholsulfosäure 2.5.7 und 2. das p-Xylidin. p-Xylidinfarbstoffe lassen sich auf der Faser weiter diazotieren und mit Naphtholen und Aminen zu wasch- und lichtehten Produkten vereinigen.

Die Möglichkeiten sind, wie man aus diesen Darlegungen ersehen kann, geradezu unbegrenzt. Es kommen über 100 Farbstoffe dieser Art in den Handel, jede Farbenfabrik bringt patentierte und freie Produkte auf den Markt.

a) Anilin-Clevesäure 1.7.

Man diazotiert 9,4 g reines Anilin, wie auf Seite 113 angegeben, und neutralisiert die Diazoniumlösung mit Natriumformiat (Acetat ist teurer!), bis sie eben noch mineralsauer ist. Die neutralisierte Lösung vermischt man mit 22,3 g Clevesäure 1.7, gelöst in 300 ccm Wasser, die man als reines Natronsalz anwendet. Wenn Diazoniumlösung und Clevesäure gemischt ist, gibt man noch 25 g Natriumformiat als konzentrierte Lösung hinzu, welche vorerst mit Ameisen- oder Essigsäure schwach lackmussauer gemacht wurde. Innert 5 Stunden bei 8° vereinigt sich das Anilin mit der Clevesäure, aber es ist angezeigt, die Kuppelung über Nacht stehen zu lassen, weil nur dann Gewähr geboten ist, daß ein einheitlicher Farbstoff entsteht. Am andern Tag versetzt man mit 20 g Natronlauge von 30 % NaOH und läßt noch mindestens 4 Stunden bei 20° stehen. Es ist ein großer Fehler, wenn man solche Kuppelungen zu rasch weiterverarbeitet. Es entsteht ein wertloser Azofarbstoff, der nun auf besondere Art weiterdiazotiert wird.

¹⁾ Auch die Oxalylamidogruppe: $\text{NH}(\text{CO} \cdot \text{COOH})$.

b) Anilin-Clevesäure 1.7-Clevesäure 1.7.

Man versetzt die Suspension des orange gelben Monoazofarbstoffes mit 60 g Kochsalz und 7,5 g Natriumnitrit. Dann gibt man so viel Eis zu, daß die Temperatur auf 0° fällt, und nachher auf einmal 50 g konzentrierte Salzsäure. Die Reaktion soll deutlich mineralsauer sein. Die Diazotierung kann in diesem Falle nur in Gegenwart von Salz erfolgen, und zwar ist es nötig, das Natronsalz des Farbstoffes in Gegenwart des Salzes und des Nitrites auszufällen, ansonst die Diazotierung fast unmöglich ist. Einen ähnlichen Fall lernten wir bei der Diazotierung des α -Naphthylamins kennen (s. S. 116).

60 g NaCl
7,5 g NaNO₂
100 proz.
Eis, 0°
50 g HCl
30 proz.

Die Temperatur darf bis 12° steigen und, wenn nach 2 Stunden deutlich salpetrige Säure vorhanden ist, kann man die Diazotierung als beendet ansehen¹⁾. Wenn nötig, gibt man etwas Natriumnitrit zu. Man läßt über Nacht bei 10—12° stehen und filtriert den braunen Diazokörper auf einer großen Nutsche rasch ab. Obschon er recht beständig ist, muß man ihn vor Wärme und Licht schützen. Die Mutterlauge ist dunkel gefärbt und wird weggeworfen.

Den Diazokörper teigt man nun mit 400 g Eiswasser zu einem dünnen Brei an und vermischt diesen mit 22,3 g Clevesäure und 20 g ameisensaurem Natron, genau wie bei der ersten Kuppelung angegeben wurde. Man rührt bei 5—7° während 6 Stunden und läßt wieder über Nacht stehen. Dann erwärmt man auf 50° und beläßt 1 Stunde auf dieser Temperatur. Innert 1 Stunde tropft man nun 25 g Natronlauge von 30 % NaOH hinzu, wobei der Farbstoff mit blauvioletter Farbe in Lösung geht. Es ist nun leider nicht möglich, den Farbstoff alkalisch auszusalzen, sondern man muß ihn aussäuern. Dadurch fallen aber auch verschiedene Verunreinigungen aus, die mitgeführt werden und das Endprodukt begleiten. Nach Zusatz von 100 g Kochsalz säuert man nun den Farbstoff mit ca. 50 ccm Salzsäure von 15 % HCl aus, dann filtriert man ab, teigt den Farbstoff mit 200 ccm Wasser und 25 g Natronlauge an und löst bei 90° vollkommen auf. Zu der Lösung gibt man 7 g 100 proz. Natriumnitrit und läßt die klare Lösung bei ca. 60° innert 1/2 Stunde in 60 g Salzsäure (30 proz.), 400 g Eis und 300 ccm Wasser einlaufen. Das Eis gibt man so rasch zu, daß die Temperatur immer um 8° herum bleibt. Das Gesamtvolumen beträgt

22,3 g Cleve-
säure 1.7
100 proz.
20 g NaCO₃H

25 g NaOH
30 proz.

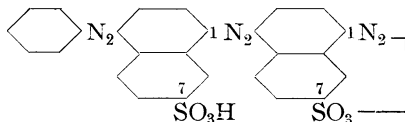
100 g NaCl
50 g HCl
15 proz.
200 ccm H₂O
25 g NaOH
7 g NaNO₂
100 proz.
60 g HCl
30 proz.
400 g Eis
300 ccm H₂O

¹⁾ Solche Diazokörper sind dunkel gefärbt und es ist meistens nicht möglich, direkt mit Nitritpapier auf salpetrige Säure zu prüfen. Man bringt daher einen Tropfen der zu untersuchenden Lösung oder Suspension auf ein kleines Häufchen Salz, das auf dünnem Filterpapier liegt. Durch das Salz wird die farbige Substanz ausgefällt und, wenn man das Reagenspapier gegen die Rückseite des Filters drückt, kann man leicht sehen, ob Mineralsäure und salpetrige Säure im Überschuß vorhanden sind.

zum Schlusse rund $1\frac{1}{2}$ l und, wenn man reine Clevesäure 1.7 anwandte, entsteht eine vollkommen klare Lösung des Diazokörpers. Auch dieser kann nicht abgeschieden werden, weil er zersetzlich ist.

c) Anilin-Clevesäure-Clevesäure-2.5.7-Säure.

Die klare, dunkle Lösung des Diazokörpers von der Formel:



20 g
2.5.7-Säure
100 proz.
60 g Na₂CO₃

150 g NaCl

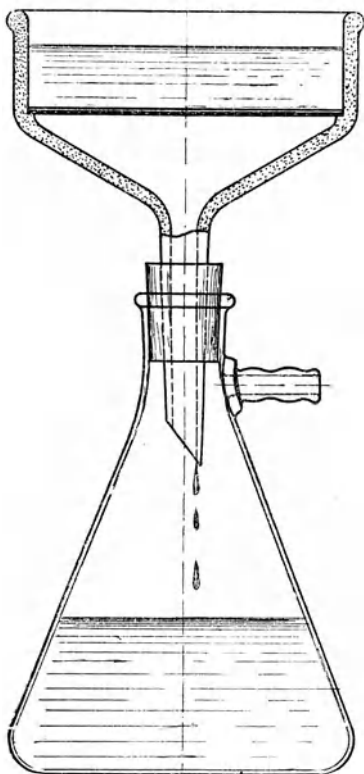


Abb. 23. Laboratoriumsnutsche.

tropft man innert 1 Stunde in eine Lösung von 20 g 100 proz. J-Säure (Amidonaphtholsulfosäure 2.5.7), 60 g Soda und 300 ccm Wasser. Die Temperatur darf 0° nicht übersteigen und wird mit Eis reguliert. Man rührt noch eine Stunde und kocht tags darauf in einer Porzellanschale auf. Dann versetzt man mit 150 g Kochsalz und filtriert bei 80° ab. Die Mutterlauge ist sehr stark gefärbt und enthält immer etwas J-Säure. Es ist nicht möglich, den Überschuß an J-Säure zu vermindern, weil dadurch die Farbstoffausbeute proportional fällt. Der Niederschlag filtriert langsam, wird aber zuletzt fast salzfrei, da er gut krystallinisch ist. Man deckt ihn noch mit etwas 5 proz. Salzlösung und trocknet bei 100°. Er wird als prächtig bronze glänzendes Pulver erhalten

und wiegt ca. 40 g. Das Benzolichtblau F R färbt Baumwolle in lichtechten blauen Tönen, die Indigo überlegen sind. Die Chlor-echtheit ist dagegen sehr gering und die Waschechtheit mäßig. Man kann den guten Verlauf der Darstellung nicht nur an der Ausbeute, sondern auch an den Nachzügen beurteilen. Ein richtig fabrizierter Farbstoff gibt Nachzüge von gleicher Nuance wie der Hauptzug, nur entsprechend schwächer.

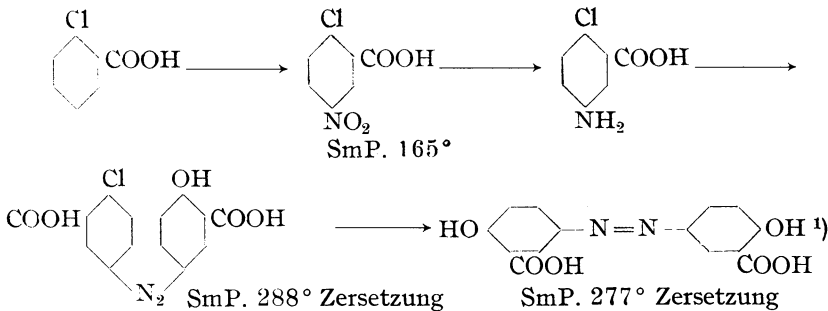
Technische Bemerkungen. Farbstoffe dieser Klasse fabriziert man in gewöhnlichen Azofarbeneinrichtungen, wie eine auf der Tafel schematisch dargestellt ist. Wegen der Unbeständigkeit der Diazokörper ist es nötig, so große Filterpressen zu verwenden, daß der ganze Ansatz auf einmal hineingedrückt werden kann. Es ist dann möglich, sofort nach dem Leeren der Filterpresse den Diazokörper zu verarbeiten. Auch ist es vorsichtig, diese Farbstoffe in der kalten Jahreszeit zu fabrizieren und nur ganz zuverlässige Leute mit der Arbeit zu betrauen. Ferner soll man, wenn immer möglich, mit einem kleinen Teil der Zwischenstufen ($1/1000$ z. B.) die nächstfolgende Operation im Laboratorium vor der eigentlichen Fabrikation ausführen. Dadurch erspart man sich viele Enttäuschungen. Man hat auch immer die einzelnen Zwischenglieder rein als Muster im Vorrat und kann durch sorgfältigen Vergleich sofort sehen, ob die Fabrikation normal verläuft.

Chloramidobenzoessäure und Eriochrom Flavin A

nach dem

Deutschen Reichspatent Nr. 278 613.

Formeln:



Man verwendet zu dieser Reaktion z. B. die o-Chlorbenzoessäure, welche bei der Darstellung von o-Chlorbenzaldehyd abfällt. Vorteilhaft ist es jedenfalls, das technische Produkt vor der Verarbeitung in verdünnter Natronlauge zu lösen, abzufiltrieren und wieder zu fällen.

16 g reine o-Chlorbenzoessäure werden in einem Porzellan- oder Eisengefäß in 80 g Schwefelsäure Monohydrat unter Rühren gelöst und durch Kochsalz-Eiskühlung die Temperatur unter 0° gehalten. Dazu tropft man innert ca. 1 Stunde eine Mischung von 8 g 80 proz. Salpetersäure vermischt mit 20 g 100 proz. Schwefelsäure. Die Temperatur soll unter 0° bleiben, da sonst unerwünschte Nebenprodukte entstehen. Gegen das Ende der Reaktion scheidet sich ein Teil des Nitrokörpers aus und man läßt 10—12 Stunden im Zimmer stehen.

16 g o-Chlorbenzoessäure
80 g Monohydrat

8 g 80 proz. Salpetersäure
20 g 100 proz. Schwefelsäure

1) Dissertation E. Kern, Zürich 1921.

Am andern Tage wärmt man langsam auf 60° und gießt das Gemisch auf 200 g Eis. Dann wird die Nitrochlorbezoessäure abfiltriert und am besten 2 mal aus 500 ccm kochendem Wasser umkrystallisiert, wodurch etwas unveränderte Chlorbezoessäure entfernt wird. In der Technik hat man auf die Operation verzichtet, sie ist aber im Laboratorium zu empfehlen. Man erhält so ein Produkt vom Schmelzpunkte 164—165°. Die Ausbeute an ganz reinem Produkte erreicht gegen 92 % der Theorie, oder ca. 16 g.

Reduktion: 17 g ($\frac{1}{10}$ Mol.) Chlornitrobenzoessäure werden in 11 g Soda und 70 ccm Wasser gelöst und mit 10 ccm 40 proz. Essigsäure angesäuert. Diese Lösung tropft man zu einer Suspension von 100 g Zinkstaub in 250 ccm siedenden Wassers, zu der man 4 ccm Essigsäure von 40 % gegeben hat. Unter stetem Rühren kocht man ununterbrochen, wobei die Masse oft stark schäumt, so daß man ein großes Gefäß verwenden muß (Emailletopf von 3 l).

Man arbeite langsam, so daß die ganze Reduktion gegen 2 Stunden dauert. Darauf streut man 5 g Soda in die Lösung und filtriert ab. Durch Eindampfen auf 200 ccm erhält man direkt eine Lösung, die verwendet werden kann, so daß man die Chloramidobenzoessäure nicht abzuschneiden braucht. Die Ausbeute an titrierbarer Substanz beträgt gegen 92 % der Theorie.

Kuppelung zum Salicylsäure-azo-Farbstoff und Darstellung der Azosalicylsäure.

Eine Lösung von z. B. 17 g 100 proz. Chloramidobenzoessäure wird mit 30 ccm Salzsäure von 30 % HCl angesäuert und mit Eis auf ungefähr -2° gekühlt. Dazu fließen innert einiger Minuten 7 g Natriumnitrit (35 ccm 20 proz. Lösung). Die Diazoniumlösung bleibt bei richtiger Reduktion farblos und klar. Man vermischt sie mit einer Lösung von 15 g Salicylsäure (10 % Überschuß) in 15 ccm Natronlauge von 30 % und 40 g Soda und 300 ccm Wasser. Nach 2 Stunden ist die Kuppelung beendet, worauf man auf 80° erhitzt und mit 15 % des Volumens mit Kochsalz und so viel Salzsäure versetzt, daß der Farbstoff ausfällt. Man filtriert ab und preßt unter der Spindelpresse.

Der so erhaltene Farbstoff ist wertlos und wird direkt weiter verarbeitet. Man füllt den zerkleinerten Kuchen in den Rotierautoklaven (s. hinten), gibt 50 ccm Natronlauge von 30 % und 200 g Wasser hinzu, sowie 1 g Kupfersulfat. Darauf erhitzt man den wohlverschlossenen Autoklaven unter stetem Drehen während 10 Stunden auf 140° (Druck 4 Atm.).

Nach dieser Zeit ist die Chlorgruppe durch die Hydroxylgruppe ersetzt. Man filtriert nun die rein rotbraune Lösung vom Kupferoxyd ab und fällt bei 80° die Azosalicylsäure mit 15 proz. Salzsäure aus.

Sie ist in Wasser unlöslich. Die Ausbeute beträgt ca. 90—95% der theoretisch möglichen, also rund 30 g Azosalicylsäure. Es können leicht aus 156 g reiner Chlorbenzoesäure 230 g reine Azosalicylsäure erhalten werden, wogegen bei unreinem Ausgangsmaterial und unrichtiger Reduktion die Ausbeute auf weniger als die Hälfte fallen kann.

Man färbt die in Wasser unlösliche Substanz auf Wolle, indem man 1 g in Ammoniak löst und darauf mit Essigsäure deutlich ansäuert. Die Färbung wird mit Natriumbichromat nachchromiert, wodurch sie voller und vollkommen kochecht wird.

Technische Bemerkungen. Die Azosalicylsäure ist ein typisches „Verlegenheits“-produkt, indem dem Chemiker die Aufgabe gestellt war, die großen Mengen an Abfall-o-Chlorbenzoesäure zu verwerten, die bei der Fabrikation des o-Sulfobenzaldehydes entstanden. Die Firma Geigy hatte gegen 30 000 kg dieses Produktes auf Lager, bevor es C. Mettler gelang, das Problem zu lösen. Die Azosalicylsäure ist der echtste gelbe Chromazofarbstoff der Salicylsäure und erreicht das vorher beschriebene Chromocitronin, welches aber auf Wolle nicht egalisiert. Der o-Kresotinsäurefarbstoff ist gegenüber dem Salicylsäurederivat gegen 25% stärker auf Wolle.

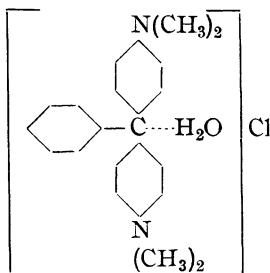
Man kann Benzoesäurederivate im allgemeinen nicht nach der Béchamp'schen Methode reduzieren, da sie Eisensalze bilden. In manchen Fällen kann man diese mit Natriumsulfid wieder zersetzen, oder man arbeitet mit Sulfiden als Reduktionsmitteln. Die Methode versagt bei der Chlornitrobenzoesäure, da deren Chloratom zu leicht vorzeitig durch Hydroxyl ersetzt werden kann.

Die Substitution des Chloratoms durch Hydroxyl erfolgt unter katalytischer Mitwirkung des Kupferoxydes. Statt des Oxydes kann man ebensogut „Zementkupfer“ oder feinverteiltes „Blattkupfer“, sog. „Naturkupfer“, verwenden.

7. Triphenylmethanfarbstoffe.

Malachitgrün.

Formel: ¹⁾



¹⁾ Die Formel des Malachitgrün ist schematisch gegeben, entsprechend dem Vorschlag in Helvetica Chimica Acta (1918) S. 210.

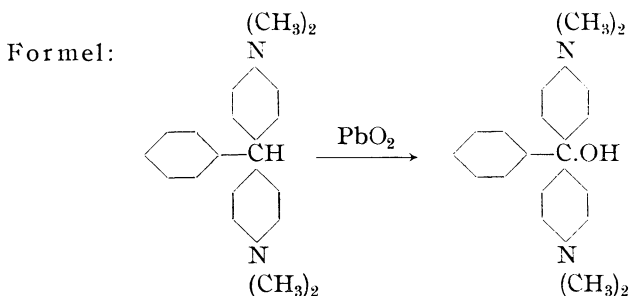
b) Leukomalachitgrün.

37,8 g Dimethylanilin
24 g HCl
30 Proz. Benzaldehyd

12 g Na₂CO₃

In einem Kolben von 300 ccm erhitzt man 37,8 g ($\frac{3}{10}$ Mol.) Dimethylanilin mit 24 g ($\frac{2}{10}$ Mol.) Salzsäure von 30 % und 10,6 g ($\frac{1}{10}$ Mol.) Benzaldehyd während 12 Stunden unter Rückfluß. Damit nicht zu viel Aldehyd oxydiert wird, verschließt man den Kühler mit einem Wattebausch. Es ist nötig, während der ganzen Reaktion kräftig zu rühren. Nach dieser Zeit ist der Benzaldehyd fast ganz verschwunden, und man versetzt mit 12 g calcinierter Soda und treibt das überschüssige Dimethylanilin ab. Es kann leicht regeneriert werden. Die zurückbleibende Leukobase des Malachitgrün wird nach dem Erkalten von dem Wasser abgegossen, pulverisiert und noch einmal gewaschen. Die Ausbeute an Trockenware beträgt ca. 24 g.

b) Oxydation der Leukobase zum Farbstoff.



Man oxydiert in verdünnt wässriger Lösung mit der genau berechneten Menge Bleisuperoxyd (über die Bestimmung desselben s. d.). Man kann sich aber, auch ohne Analyse, für den Gebrauch des Laboratoriums eine Bleisuperoxydpaste von genau bekanntem Gehalt darstellen, wenn man eine abgewogene Probe Bleinitrat in Wasser löst und so lange mit Chlorkalklösung¹⁾ versetzt, bis alles Blei ausgefällt ist. Das gefällte Superoxyd wird dann mit viel Wasser ausgewaschen und als feuchte Paste verwendet.

16,5 g Leukobase
300 ccm H₂O
20 g HCl
30 Proz. + Eis
11,9 g PbO₂
25 g Na₂SO₄
oder
10 g H₂SO₄
66° Bé
15 g Na₂CO₃

16,5 g ($\frac{1}{20}$ Mol.) reine Leukobase werden in 300 ccm Wasser und 20 g konzentrierter Salzsäure gelöst und mit Eis auf 400 ccm und 0° gestellt. Zu der stark bewegten Lösung gibt man auf einmal eine Superoxydpaste aus genau $\frac{1}{20}$ Mol. Bleinitrat (= 15,5 g). Nach 2 Stunden versetzt man mit einer Lösung von 25 g Glaubersalz, wodurch das Blei als unlösliches Sulfat gefällt wird, und filtriert ab. Die Farbstoffbase wird nun mit ca. 15 g calcinierter Soda ausgefällt und abfiltriert.

¹⁾ Chlorkalk ist sehr löslich, wie CaCl₂; der unlösliche Rückstand beim Behandeln mit Wasser ist Kalk und Kreide. Man soll nicht kochen!

Sie fällt meistens harzig aus. Die Ausbeute an Trockenware beträgt ca. 16 g oder gegen 100% der Theorie.

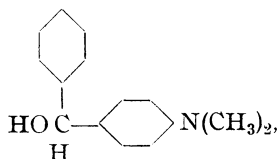
Krystallisation des Malachitgrün.

Die Krystallisation gelingt im Laboratorium nicht leicht, da zur Erzeugung schöner Krystalle große Mengen benötigt werden. Man löst 120 g Base (oder besser ein Vielfaches davon) in 72 g krystallisierte Oxalsäure und 300 g destilliertem Wasser und filtriert kochend von Unreinigkeiten ab. Darauf fügt man zu der heißen Lösung eine möglichst konzentrierte Lösung von 7 g Ammoniumoxalat und läßt vor Zug geschützt stehen. Am besten ist es, wenn man die Flüssigkeit zur Krystallisation in ein großes Gefäß mit heißem Wasser stellt, damit sie sich langsam abkühle. Man läßt nun innert eines Tages die Temperatur auf 70° fallen und filtriert die schönen Krystalle ab. Die Mutterlauge scheidet beim Abkühlen eine weitere Menge unreineren Farbstoff aus, Malachitgrün II des Handels. Die Ausbeute beträgt aus 1 Teil Leukobase bis zu 1,45 Teile Oxalat oder 145% des Ausgangsmaterials.

120 g «Base»
72 g kryst.
Oxalsäure
300 ccm H₂O
7 g
(NH₄)₂C₂O₄

Technische Bemerkungen. Das Malachitgrün ist noch heute ein sehr großes Produkt und dient zum Färben von zinnbeschwerter Seide, von Wolle und von Papier. Mit anderen Farbstoffen zusammen gefärbt, erhält man reine Mischöne von großer Billigkeit, aber mäßiger Echtheit. Es wird auch im Seiden- und Baumwolldruck verwendet, aber hier genügen die Echtheitseigenschaften modernen Ansprüchen nicht mehr, so daß der Verbrauch zurückgeht.

Die Kondensation erfolgt nur noch mit Mineralsäure, und das alte Chlorzinkverfahren ist seit langem verlassen. Auch das Doebnersche Verfahren, das von Benzotrichlorid ausgeht, wird nicht mehr ausgeübt. Die Kondensation wird mit Salz- oder Schwefelsäure vorgenommen. Salzsäure soll rascher kondensieren, erfordert aber Emailleapparate, während die schwefelsaure Kondensation in homogen verbleiten Gefäßen ausgeführt werden kann. Wichtig ist ferner, daß man nicht zu viel Säure verwende, weil die Kondensation dadurch zum Teil in anderer Richtung verläuft. Es entsteht als Nebenprodukt das Benzhydrol von der Formel:



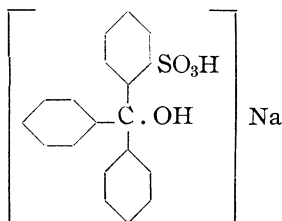
welches natürlich keinen Farbstoff geben kann.

Immer werden im Großen verschiedene Fraktionen gewonnen, da die Kunden ganz verschiedene Ansprüche an die äußere Form (Aspekt) stellen. Das Oxalat des Malachitgrün hat die Formel $2 \times \text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{N}_2 + 3 \times \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$.

Die Krystallisation dauert bei Mengen von 1—6 cbm mehrere Tage, und es werden oft Krystalle von großer Schönheit erhalten. Der Zusatz von Ammoniumoxalat als Krystallisationsbeförderer erinnert an ähnliche Verhältnisse der Alkaloidchemie und ist rein empirisch gefunden worden. Weitere Angaben siehe unter Xylenblau.

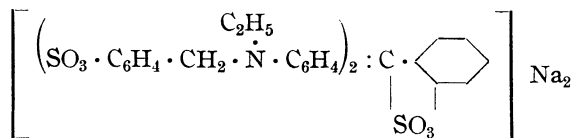
Xylenblau VS (von Sandoz).

Das Xylenblau gehört zu der Gruppe der sogenannten Patentblau, das sind sulfurierte Triphenylmethanfarbstoffe, welche gegen Alkali echt sind. Diese Produkte haben alle das charakteristische Merkmal, daß die Sulfogruppe in ortho-Stellung zum Zentralkohlenstoffatom steht. Die allgemeine Formel ist also:



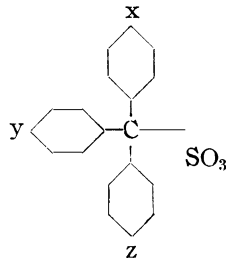
T. Sandmeyer hat zuerst den Zusammenhang zwischen Konstitution und Alkalibeständigkeit klar erkannt, und sein Erioglaucin von untenstehender Formel ist der erste Farbstoff, der in Erkenntnis dieser wichtigen Tatsache hergestellt wurde.

Erioglaucin von T. Sandmeyer



aus Äthylbenzylanilinsulfosäure und 1.2-Benzaldehydsulfosäure.

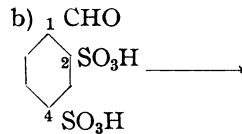
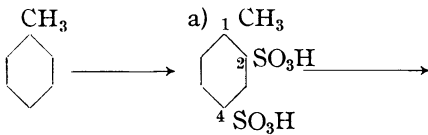
Jedenfalls bildet sich zwischen dem Carbinolhydroxyl und der Sulfogruppe ein inneres Anhydrid, und dieses bedingt die gänzliche Beständigkeit gegen Soda und Natronlauge. Diese Annahme ist nicht aus der Luft gegriffen, sondern dadurch wahrscheinlich, weil Farbstoffe von der Formel



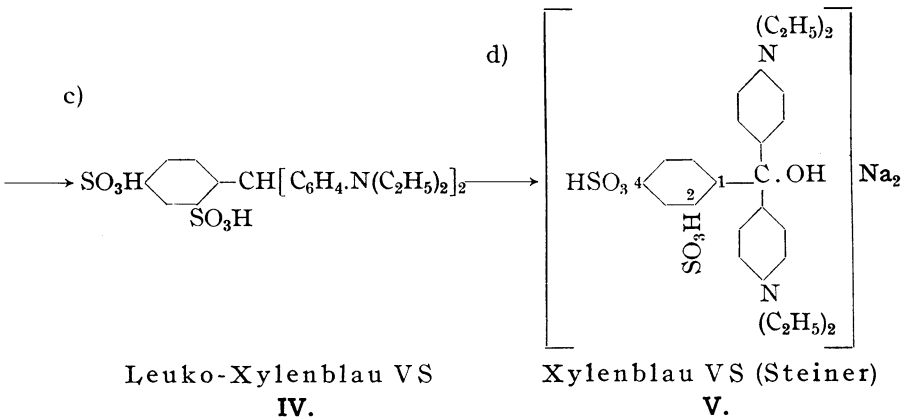
ganz unlöslich sind.

* * *

Formulierung:



I. Toluol **II.** 1.2.4-Toluoldisulfosäure **III.** 1.2.4-Benzaldehyddisulfosäure



a) Toluoldisulfosäure. II.

Man vermischt 46 g ($\frac{1}{2}$ Mol.) reines Toluol mit 80 g Schwefelsäuremonohydrat in der Weise, daß man zu dem siedenden Toluol innert $\frac{1}{4}$ Stunde die Säure zutropft und dann noch 1 Stunde auf 125°

46 g Toluol
80 g H₂SO₄
100 Proz.

erhitzt. Das Toluol ist nun vollständig verschwunden, und man kühlt auf 30° ab, worauf man innert $\frac{1}{2}$ Stunde unter sehr gutem Rühren 220 g Oleum von 66 % SO_3 hinzutropft. Dann erwärmt man 4 Stunden auf 125° , wodurch alles Toluol in die Disulfosäure übergeführt wird. Darauf verdünnt man die Mischung mit 400 g Schwefelsäure von 66° Bé und bringt die Flüssigkeit in einen Porzellanbecher mit gutem Eisenrührwerk.

b) Benzaldehyddisulfosäure. III.

Unter stetem Rühren versetzt man in kleinen Portionen mit 125 g 80 proz. Manganschlamm¹⁾. Die Dauer der Zugabe betrage 2—3 Stunden und die Mischtemperatur ca. 25° . Sowie alles gemischt ist, rührt man noch 3 Stunden bei 30° und erwärmt dann langsam auf 120° . Bei dieser Temperatur wird die Masse so dick, daß man meistens nicht mehr rühren kann. Die dunkle Farbe des Mangandioxydes macht allmählich einer hellgrauen Platz. Im Laboratorium gelingt es selten, die Oxydation vollständig bis zum Verschwinden des Dioxydes fortzusetzen, und man muß abbrechen. Nach 12stündigem Stehen verdünnt man mit 2 l Wasser und versetzt so lange mit gelöschtem Kalk, bis die mineralsaure Reaktion vollkommen verschwunden ist. Dagegen darf Lackmus nicht stark gebläut werden, weil das überschüssige Alkali die Aldehydsulfosäure zerstört. Den Gipsbrei versetzt man nun mit so viel konzentrierter Sodalösung, bis eine abfiltrierte Probe keinen Niederschlag auf weiteren Zusatz von Soda gibt. Darauf filtriert man vom Gips und Manganoxyd ab, wäscht gut aus und teigt, wenn möglich, den Gips noch 1 mal an und filtriert zum 2. Male. Die ganz schwach alkalisch reagierende geklärte Brühe dampft man im Vakuum auf 250 ccm ein und filtriert, wenn nötig, von etwas ausgeschiedenem Gips und Manganoxyd ab. Die Ausbeutebestimmung kann in der Weise erfolgen, daß man eine abgemessene Probe in Gegenwart von Natriumacetat so lange mit einer essigsauren Phenylhydrazinlösung von bekanntem Gehalt versetzt, bis eine ausgesalzene Probe nicht mehr auf weiteren Zusatz von „Hydrazin“ reagiert. Es entsteht mit diesem Reagens sofort eine intensive Gelbfärbung. Die Bestimmung ist nicht sehr genau.

c) Kondensation zum Leukokörper. IV.

Die gesamte Lösung wird mit 45 g Schwefelsäure und 100 g reinem Diäthylanilin während 2 Tagen unter Rückfluß gekocht, darauf macht

¹⁾ Der Manganschlamm wird auf MnO_2 berechnet, d. h. man verwendet genau 100 g MnO_2 in der Form von sog. Manganschlamm, dem Abfallprodukt der Saccharinfabrikation, das die ungefähre Formel Mn_3O_4 besitzt. Über die Bestimmung siehe im analytischen Teil.

man mit ca. 100 g 30 proz. Natronlauge stark laugenalkalisch und treibt das überschüssige Amin mit Wasserdampf ab. Die alkalische Lösung wird nötigenfalls filtriert und dann mit ca. 50 g konzentrierter Schwefelsäure deutlich angesäuert. Im Verlaufe von 24 Stunden fällt das innere Anhydrid des Leukokörpers in der Form von feinen, weißen Nadeln aus, die abfiltriert und mit Wasser gründlich gewaschen werden. Sie werden bei 80° vollkommen getrocknet und wiegen ca. 70 g.

100 g NaOH
30 proz.
ca. 50 g
H₂SO₄ konz.

d) Oxydation zum Farbstoff. V.

Diese Oxydation schließt sich eng an jene des Malachitgrün an. Man löst 50 g Leukokörper in 8 g calcinierter Soda bei Siedehitze, weil sich die schwer lösliche Leukoverbindung in kalter Soda fast nicht löst. Die Reaktion soll genau neutral auf Lackmus sein. Man stellt die Lösung auf 1800 ccm und 0°, worauf man unter sehr kräftigem mechanischen Rühren auf einmal eine Mischung von 15 g konzentrierter Schwefelsäure und genau 22 g 100 proz. Bleisuperoxydpaste beifügt (s. Malachitgrün). Man beläßt 1 Stunde bei 0—5°, wärmt dann auf 80° und filtriert vom Bleisulfat ab. Die Lösung verdampft man auf 150 ccm, vorteilhaft im Vakuum, und gibt 50 g Kochsalz zu. Im Verlaufe eines Tages fällt der Farbstoff schön krystallisiert aus, er wird abfiltriert und mit wenig gesättigter Kochsalzlösung gedeckt. Man trocknet ihn in einer kleinen Porzellanschale, nachdem man zu den Krystallen einige Tropfen konzentrierten Ammoniak gegeben hat, um die Reste der Mineralsäure abzustumpfen. Die Ausbeute an konzentriertem Farbstoff ist ca. 32 g.

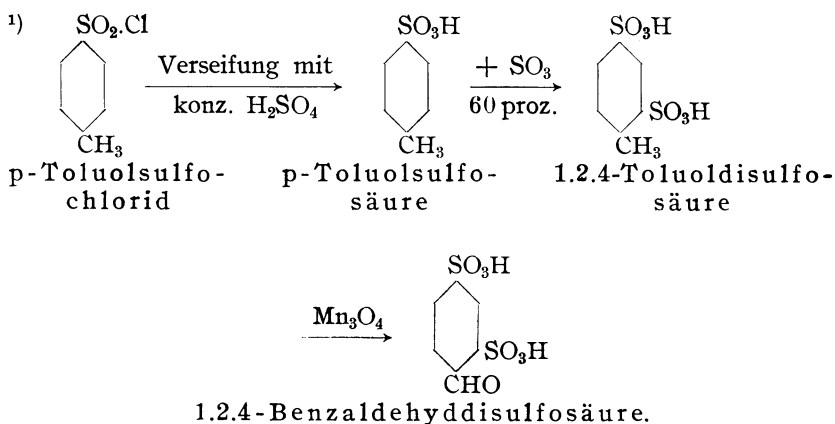
50 g Leuko-
körper
8 g Na₂CO₃

15 g
H₂SO₄ konz.
22 g PbO₂
100 proz.

50 g NaCl

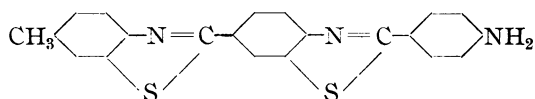
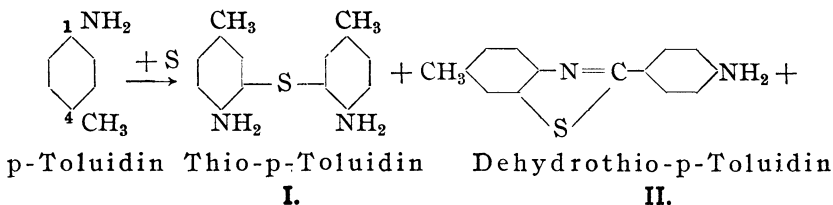
Technische Bemerkungen. Die Benzaldehyddisulfosäure ist so leicht löslich, daß ihre Abscheidung nicht möglich ist. Die Oxydation erfolgt in großen Knetkesseln mit ineinandergreifenden Knetarmen, wie sie zuerst die Firma Werner & Pfleiderer baute. Die Apparate sind mit Dampfmantel heizbar und erlauben infolge der kräftigen Konstruktion, bis zum Schlusse durchzumischen. Man kommt auch mit etwas weniger Schwefelsäure als Verdünnungsmittel aus. Kalken und Eindampfen erfolgt nach bekannten Methoden, nur zeigt sich ein Übelstand. Die Heizröhren inkrustieren sich nämlich sehr rasch mit Gips, und man kann wegen der Empfindlichkeit der Aldehyddisulfosäure keinen Überschuß an Soda verwenden, um diesen vollkommen auszufällen. Die Kondensation nimmt man in homogen verbleiten Rührkesseln vor, die Oxydation in Holzkufen mit einem Propellerrührer aus Eschenholz. Das Eindampfen geschieht im Vakuum und die Abscheidung immer durch Zentrifugieren des gut krystallisierten Farbstoffes. Die Mutterlauge gibt, mit Anilin versetzt, eine Fällung eines unreineren Farbstoffes, der als Marke II gehandelt wird.

Neuerdings geht man vielfach, statt vom Toluol, vom p-Toluolsulfochlorid aus behufs Gewinnung der 1.2.4-Benzaldehydsulfosäure. Durch diese und auch andere Verwendungsarten ist das vorher fast wertlose p-Toluolsulfochlorid im Preise beträchtlich gestiegen.



8. Schwefelschmelzen.

Primulin (von Green),
Chloramingelb FF (Naphthamingelb NN) und Thiazolgelb aus p-Toluidin.



«Bis»-Dehydrothio-p-Toluidin oder Primulinbase
III.

Schwefel wirkt auf aromatische Amine im allgemeinen substituierend ein. Dabei werden durch ein Schwefelatom 2 aromatische Kerne zu einem Thiokörper verknüpft. Es entstehen dabei aber immer

¹⁾ Man kann statt das p-Toluolsulfochlorid zu verseifen dieses erst sulfurieren. Die Verseifung erfolgt dabei unter Bildung von Chlorsulfonsäure und bei Zugabe von wenig Wasser nach der Sulfuration entweicht die Salzsäure fast momentan.

verschiedene Verbindungen, und es ist ganz unmöglich, einheitliche Reaktionsprodukte zu erhalten. Auch bei der Einwirkung von Schwefel auf p-Toluidin erhält man, trotz verschiedener anderslautender Angaben, 4 Produkte, die man leicht erkennt. Diese sind erstens etwas unverändertes p-Toluidin, dann Thiotoluidin, Dehydrothiotoluidin und Bis-Dehydrothiotoluidin. Die untenstehenden Formelbilder erläutern das Gesagte.

Man erhitzt in dem auf (Abb. 12) abgebildeten Rührkessel mit Rückflußkühler 214 g (2 Mol.) p-Toluidin mit 140 g Schwefelpulver (keine Schwefelblumen!) und 2 g calcinierter Soda¹⁾ auf 180°. Es entweicht Schwefelwasserstoff, den man in Natronlauge oder in einem, mit feuchten Atznatronstücken gefüllten Turm absorbiert. Nach ungefähr 8 Stunden läßt die Schwefelwasserstoffentwicklung nach, man steigert die Temperatur langsam auf 220° und beläßt während 5 Stunden darauf. Es entweicht nun fast gar kein Schwefelwasserstoff mehr, und man schöpft die Schmelze auf ein flaches Blech mit Rand, wo sie zu einem hellgelben krystallinischen Kuchen erstarrt. Ausbeute 325 g.

214 g p-Toluidin
140 g S
2 g Na₂CO₃

Trennung der Schmelze.

1. Methode. Die erkaltete, harte Schmelze wird fein pulverisiert und mit 1% ihres Gewichtes mit calcinierter Soda innig vermischt, was den Zweck hat, die Klumpenbildung beim Sulfurieren zu verhindern. Man trägt nun 100 g Schmelze in 300 g Monohydrat ein, wobei die Temperatur beliebig steigen darf. Wenn alles gelöst ist, was ungefähr 1 Stunde dauert, kühlt man unter stetem Rühren auf 25° und tropft innert ca. 1 Stunde unter bester Kühlung und Rühren 200 g Oleum von 66% SO₃ hinzu, wobei die Temperatur unter 30° bleiben soll. Nach 5stündigem Rühren bei 30° erhöht man die Temperatur auf 40° und erwärmt so lange, bis sich eine kleine Probe der Sulfurationsmasse glatt in verdünntem Ammoniak auflöst. Vollkommene Lösung wird meistens in 10 Stunden erreicht, aber ich empfehle, die Operation dann noch nicht abzubrechen, da für die spätere Filtration die Masse vollkommen „aussulfuriert“ sein muß (s. auch Sulfurierung des β-Naphthylamins auf S. 41). Man gießt nun auf 500 g Eis und 500 ccm Wasser und filtriert nach 12 Stunden ab. Die Sulfosäure wird sehr gut mit kaltem Wasser ausgewaschen, wobei der größte Teil der vorhandenen Toluidinsulfosäure und der Thiotoluidinsulfosäure weggewaschen wird. Wenn das Waschwasser nur noch schwach mineralisierende Reaktion zeigt,

100 g Schmelze
1 g Na₂CO₃
300 g H₂SO₄
100 Proz.
200 g Oleum
66 Proz.

¹⁾ Der Zusatz der Soda geschieht, um Spuren von sauren Bestandteilen, die sich immer im Schwefel befinden, zu neutralisieren. Unterläßt man dies, so entstehen fast immer dunkle bis schwarze Primulinschmelzen.

ca. 50 g
NH₃ 20 Proz.

löst man den Kuchen in ca. 50 g Ammoniak von 20% NH₃ und ca. 800 ccm Wasser, und stellt das ganze auf 80° und 1200 ccm. Das schwerlösliche Ammoniumsals der Dehydrothiitoluidinsulfosäure scheidet sich innert 2 Tagen vollständig aus, es wird dann filtriert und mit wenig 5 Proz. Ammoniak gedeckt. Die Mutterlauge enthält das Primulin, welches kochend mit 15% Kochsalz gefällt wird. Die Ausbeute an trockenem Ammoniaksalz beträgt ca. 25 g, jene an Primulin ca. 80 g konzentrierte Ware.

2. Methode. Man extrahiert die fein pulverisierte Gesamtschmelze mit Alkohol von mindestens 90%. Dabei geht nur das Toluidin, Thiitoluidin und das eigentliche Dehydrothiitoluidin in Lösung, während eine reine Primulinbase zurückbleibt. Den alkoholischen Extrakt verdampft man zur Trockene und treibt schließlich durch trockenes Erhitzen das Toluidin und einen Teil des Thiitoluidins bei 250° ab. Die Sulfuration der so erhaltenen Produkte erfolgt mit 25 Proz. Oleum.

3. Methode. Man sulfuriert genau wie zuerst angegeben. Die gewaschene Sulfosäure löst man in dem 20fachen Volumen Wasser und der nötigen Menge Natronlauge bei 80°, versetzt mit so viel Kochsalz, daß eine 8 Proz. Salzlösung entsteht, und filtriert bei 75° ab. Das Primulin bleibt zurück, während das Dehydrothiitoluidin in der Form des leichtlöslichen Natronsalzes der Sulfosäure in Lösung bleibt und nachträglich ausgesalzen wird.

Das Primulin, von Green erfunden, war der erste künstliche gelbe Direktfarbstoff, der sich auf der Faser diazotieren und mit Phenolen und Aminen zu waschechten Farben entwickeln ließ. Mit β -Naphthol entsteht das Primulinrot, ein Farbstoff, der einst in enormen Mengen verbraucht wurde. Die Waschechtheit ist gut, aber die Lichtechtheit ungenügend, auch läßt es sich nicht weiß ätzen, nur gelb, da die Primulinbase jedem Ätzmittel widersteht.

Naphthamingelb NN (auch FF) und Thiazolgelb.

Das Dehydrothiitoluidin war zuerst ein Nebenprodukt und wurde zu Beginn der Primulinfabrikation mit Schwefel auf Primulinbase verschmolzen. Heute hat sich dieses Verhältnis ganz verschoben, indem das früher wertlose Dehydrothiitoluidin zum Hauptprodukt geworden ist. Leider ist es unmöglich, die Schmelze so zu leiten, daß nur das einfache Dehydrothiitoluidin entsteht; gegenteilige Behauptungen sind unrichtig. Das Primulin ist heute Nebenprodukt geworden und wird zu jedem Preis verkauft. Die Farbstoffe, welche man aus dem Dehydrothiitoluidin fabriziert, sind verschiedener Art. Man diazotiert die freie Base oder auch deren Sulfosäure, und kombiniert diese mit verschiedenen Naphtholsulfosäuren, z. B. mit der sog. ϵ -Säure, der Naphtholdisulfosäure 1.3.8. Dieser Farbstoff zeichnet sich durch große Reinheit aus und läßt sich vollkommen weiß ätzen. Derartige rote

Direktfarbstoffe kommen unter verschiedenen Namen in den Handel, und man bezeichnet sie meist als Farbstoffe vom Typus des Erikarotes¹⁾. Neben eigentlichen Azofarbstoffen aus Dehydrothiitoluidin fabriziert man noch 2 Produkte, welche bedeutende gelbe Farbstoffe sind. Der eine dieser Farbstoffe ist das Naphthamingelb NN (auch Chloramingelb) von Kalle, entstanden aus der Dehydrothiitoluidinsulfosäure durch Oxydation mit Natriumhypochlorit, der andere ist das Thiazolgelb oder Clayton yellow, welches durch Kombination der Diazoverbindung der Dehydrothiitoluidinsulfosäure mit einem weiteren Molekül der gleichen Verbindung entsteht. Es bildet sich dabei eine Diazoamidverbindung, welche weiter unten beschrieben ist.

Nebenbei sei erwähnt, daß man durch Alkylierung der „Primuline“ schöne gelbe basische und auch saure Farbstoffe erzeugt, die aber keine große Bedeutung haben (Thioflavin T und S).

Naphthamingelb NN.

Formel:

Dehydrothiitoluidinsulfosäure — N = N — Dehydrothiitoluidinsulfosäure

Man löst 67,4 g ($\frac{2}{10}$ Mol.) reines 100proz. Ammoniaksalz vom Molekulargewicht 337, entsprechend 14 g Natriumnitrit, in genau 8,2 g 100proz. Ätznatron und 300 ccm Wasser und kocht das Ammoniak weg. Spuren von Ammoniak stören die Oxydation. Wenn der Geruch des Ammoniaks nach 1 Stunde verschwunden ist, so stellt man die Lösung auf 500 ccm und 20° und vermischt mit 10,5 g HOCl in der Form einer ca. 5proz. Natriumhypochloritlösung. Sowohl das Ammoniaksalz als auch das Hypochlorit müssen titrimetrisch genau bestimmt werden. Die Temperatur steigt um etwa 4° und man erwärmt nach 1 Stunde eine kleine Probe im Reagensglase und salzt aus. Der Niederschlag muß rein orange sein und Jodkaliumstärkepapier deutlich unterchlorige Säure anzeigen. Sollte das nicht der Fall sein, dann gibt man noch etwas Hypochlorit zu. Nach 5 Stunden kocht man auf, fällt mit 15% Kochsalz und filtriert ab. Die Ausbeute beträgt ca. 75 g starken Farbstoff.

67,4 g NH₄
Salz 100 proz.
8,2 g NaOH
ca. 300 ccm
H₂O

10,5 g HOCl
100 proz.

Das Naphthamingelb NN ist das lichteueste Gelb für Baumwolle und gegen Chlor vollkommen beständig. Es wird daher, besonders in den

¹⁾ Das Erika Z der A.G.F.A. ist die Kombination: Dehydrothioxyldin + ε-Säure. Mit der Naphtholsulfosäure 1.3.6 erhält man ganz ähnliche Farbstoffe.

Vereinigten Staaten, wo die Wäsche immer mit Bleichmitteln behandelt wird, in großen Mengen verbraucht. Es ist nicht so rein wie Chrysophenin und in bezug auf Stärke unterlegen.

Thiazolgelb oder Claytonyellow.

Formel:

Dehydrothiotoluidinsulfosäure — N₂ — NH — Dehydrothiotoluidinsulfosäure

14 g Nitrit
Dehydro-
thiotoluidin-
sulfosäure
25 g NaOH
50 proz.
25 ccm HCl
30 proz.
7 g NaNO₂
25 g Na₂CO₃
25 ccm NH₃
20 proz.

Man löst z. B. eine Menge Dehydrothiotoluidinsulfosäure, welche 14 g Natriumnitrit entspricht, in 25 g 30 proz. Ätznatron, halbiert die Lösung und säuert die eine Hälfte mit 25 ccm konz. Salzsäure an. Bei 10° diazotiert man innert 2 Stunden mit 7 g 100 proz. Natriumnitrit. Die orangegelbe Diazoverbindung vermischt man darauf mit der andern Hälfte der Sulfosäure, zu welcher man noch 25 g calcinierte Soda in wenig Wasser und 25 ccm konz. Ammoniak gegeben hat. Die Kuppelungstemperatur betrage 4—5°, und es ist gut, die Lösungen möglichst konzentriert zu halten. Nach 2 Stunden erwärmt man auf 30° und läßt über Nacht stehen. Dann wärmt man auf 80° und salzt mit 20% Kochsalz aus. Die Ausbeute an starkem Farbstoff beträgt ca. 85 g.

Das Thiazolgelb (Claytonyellow, Mimosa usw.) ist, im Gegensatz zum Chloramingelb, das unechtste Gelb der ganzen Farbenindustrie, und es ist eigentlich erstaunlich, daß ein derartiges Produkt überhaupt verwendet wird.

Das Thiazolgelb wird durch Natronlauge von rein gelb in lebhaft rot verändert und wird deshalb als Reagens auf fixes Alkali verwendet (s. Thiazolpapier). Es ist, wie oben erwähnt, außerordentlich unecht, aber von großer Reinheit und Stärke, so daß es für billige, auf den ersten Anblick gefärbte Textilwaren leider gebraucht wird.

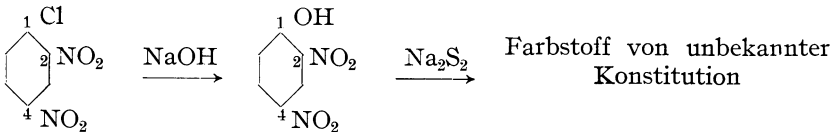
Durch Sulfuration primulinartiger Farbbasen nach dem „Backverfahren“ erhält man Sulfosäuren, deren Azofarbstoffe lichtechter sind als jene, welche aus den gewöhnlichen Sulfosäuren dargestellt werden. Man nimmt an, daß beim „Backen“ die Sulfogruppe in o-Stellung zur Amidogruppe eintritt, wodurch die Lichtechtheit bedeutend erhöht wird. Ich habe schon einmal bei den Pyrazolonfarbstoffen auf diesen Zusammenhang hingewiesen.

Technische Bemerkungen. Die Darstellung der Primulinschmelze erfolgt in Ölbadkesseln, die einen Rückflußkühler besitzen, welcher mit warmem Wasser geheizt wird, damit das hinaufsublimierende p-Toluidin die Röhren nicht verstopft. Der Schwefelwasserstoff wird in Natronlauge aufgefangen und zu Reduktionen gebraucht. Nur ganz am Anfang der Fabrication verbrannte man ihn unter dem Kessel, ein Vorgehen, das in jeder Hinsicht unrationell und für die Nachbarschaft belästigend war. Die Extraktion mit Alkohol erfolgt in eisernen Kesseln mit feinem Siebboden, wobei der Alkohol ähnlich wie im „Soxhlet“ immer wieder zurückdestilliert wird. Nach dem Verdampfen des Alkohols aus dem Extrakt erhitzt man die Masse wieder im Ölbadkessel auf 240°, bis kein Toluidin mehr entweicht.

Man kann aus dem eigentlichen Primulin die analogen Produkte (Chloramingelb, Thiazolgelb usw.) darstellen, aber diese Farben sind viel trüber in der Nuance, röter und schwächer, so daß sie keinen Anklang finden.

Schwefelschwarz T aus Dinitrochlorbenzol.

Formel:



In einem Glas- oder Eisengefaß erhitzt man unter Rühren 120 ccm Wasser und 70 g Dinitrochlorbenzol auf 90°, und tropft innert 2 Stunden 80 g Natronlauge von 35 % hinzu, wobei die Reaktion nie stark alkalisch werden soll. Man erwärmt so lange, bis sich eine Probe in Wasser klar auflöst, und gibt, wenn nötig, Natronlauge nach. Die Suspension des Dinitrophenolnatriums kühlt man auf 45° und vermischt damit eine Auflösung von 50 g Schwefel in 125 g Wasser und 125 g krystallisiertem Schwefelnatrium. Dann erhöht man die Temperatur auf 60°, wobei das Gesamtvolumen 600 ccm betragen soll. Auf dem Wasserbade erwärmt man vorsichtig auf 80° und dann innert 2½ Stunden auf 105°, wozu man ein Ölbad benötigt. Unter Rückfluß kocht man nun, ohne zu rühren, 30 Stunden und verdünnt darauf mit 600 ccm Wasser. Bei einer Temperatur von 60° bläst man so lange Luft in die Flüssigkeit, bis der Farbstoff ausgefallen ist, filtriert und trocknet bei 70°. Die Ausbeute beträgt ca. 70 g. Man färbt mit dem 4fachen Gewicht, bezogen auf den Farbstoff, von krystallisiertem Schwefelnatrium kochend auf Baumwolle unter Zusatz von 100 % Kochsalz des Gewichtes der Baumwolle.

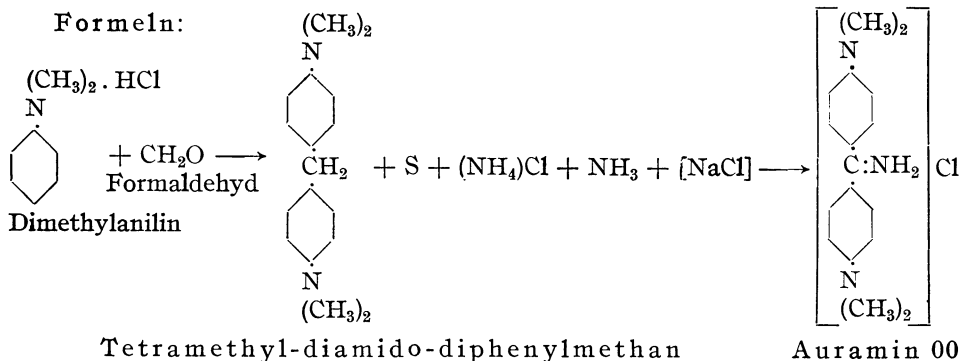
120 ccm Wasser
70 g Dinitrochlorbenzol
80 g Natronlauge, 35 proz.

50 g Schwefel
125 g Wasser
125 g Schwefelnatrium krystallisiert

600 ccm Wasser

Technische Bemerkungen. Das Schwefelschwarz T ist das größte Schwefelschwarz des Handels und an Wasch- und Lichtechtheit wird es nicht übertroffen. Man stellt es in Fabrikationsansätzen von 500—1500 kg Dinitrochlorbenzol dar. Die Schmelzkessel halten bis 12 000 l und die Oxydationskessel gegen 30 000 l. Bei so großen Ansätzen ist es nicht nötig, zu erwärmen, da die Reaktionswärme genügt. Die Kessel bestehen aus Gußeisen und werden rasch zerfressen. Aus der Mutterlauge gewinnt man vor allem Natriumthiosulfat, das in der Photographie und im Textilgewerbe Verwendung findet. Einen Teil braucht man in den Farbenfabriken zur Fabrikation des Methylenblau. Die Preise von Schwefelschwarz T für ca. 35 proz. Ware betragen 80—90 Rappen, so daß nur solche Farbenfabriken erfolgreich arbeiteten, welche alle Nebenprodukte restlos gewannen. Ferner können Farbenfabriken, welche kein Chlorbenzol und Dinitrochlorbenzol fabrizieren, von vornherein nicht mitkommen. Das Dinitrochlorbenzol soll frei sein vom 2.6.1-Isomeren.

Auramin 00
(nach Traugott Sandmeyer)¹⁾.



a) Tetramethyl-diamido-diphenylmethan.

242 g Di-
methylanilin
260 g HCl
30 proz.
140 g H₂O
82 g CH₂O
40 proz.

Man vermischt 242 g reines Dimethylanilin mit 140 ccm Wasser und 260 g Salzsäure von 30 % HCl und gibt dazu bei 30° 82 g 40 proz. Formaldehyd, dessen Gehalt vorher genau titrimetrisch bestimmt wurde. Das Verhältnis von Formaldehyd und Dimethylanilin ist 1,1 : 2 Mol.

Darauf erwärmt man unter zeitweiligem Umrühren 5 Stunden auf 85° und fällt die Base mit ca. 120 g Soda, die man in wenig Wasser löst. Bei 20° filtriert man ab und wäscht den Niederschlag gründlich mit Wasser aus. Die Trocknungstemperatur soll 60° nicht übersteigen, weil das Produkt bei 90° schmilzt. Die Ausbeute beträgt ca. 255 g, ist also quantitativ²⁾.

b) Auramin 00.

Man erhitzt in dem auf (Abb. 12) dargestellten Rührkessel 127 g Base, 32 g S, 70 g NH₄Cl, 1000 g NaCl, 127 g Diamidobase, 32 g Schwefel, 70 g Chlorammonium und 1000 g reines Kochsalz auf 110°. Es ist unerlässlich, daß alle Substanzen sehr fein gemahlen sind und kein Wasser enthalten. Man steigert die

¹⁾ Das Auramin trägt in der Patentliteratur den nichtssagenden Namen Feer. Der wirkliche Erfinder ist Sandmeyer, dessen Namen zurücktreten mußte, weil sich um den Besitz des Farbstoffes wilde Kämpfe abspielten.

²⁾ Man kann die „Diamidobase“ vorteilhaft im Vakuum destillieren. S. P. 239° bei 20 mm Quecksilberdruck.

Temperatur innert 2 Stunden auf $130^{\circ 1)}$, wobei man einen raschen Strom trockenen Ammoniakgases aus einer Bombe in den Apparat $+ \text{NH}_3$ leitet. Durch das Gas wird der Rest der Feuchtigkeit weggeführt und bei ca. 140° beginnt eine lebhafte Schwefelwasserstoffentwicklung, die je nach dem Tempo des Ammoniakstromes 5—7 Stunden dauert. Man steigert die Temperatur unter stetem Rühren innert 5 Stunden auf 170° und absorbiert den Schwefelwasserstoff mit einer konz. Natronlauge.

Auch ist es

vorteilhaft,
durch Drosselung des entströmenden

Gases einen kleinen Überdruck von ca. $\frac{1}{5}$ Atm. zu erzeugen (Manometer!). Das Tempo des Ammoniakstromes

entspreche ca. 5 Blasen pro Sekunde. Das Ammoniak

muß vor der Verwendung durch eine Waschflasche mit 50 proz.

Kali und durch 2 Türme geschickt werden, welche mit Ätznatronstücken gefüllt sind.²⁾

Wenn die Schwefelwasserstoffentwicklung aufgehört hat, öffnet man den Kessel und schöpft die braungelbe, pulverige Masse in eine große Porzellanschale. Man übergießt das Pulver mit 3 l Wasser um das Kochsalz herauszulösen. Nun filtriert man den Farbstoff ab und löst ihn in ca. 1,5 l Wasser von 60° . Höher darf man nicht gehen, weil sich das Auramin leicht zersetzt. Die geklärte Lösung, deren Rückstand aus wenig Schwefel und etwas Michler'schem Keton besteht, fällt man nun mit 1 l der durch das Auslaugen erhaltenen Kochsalz-

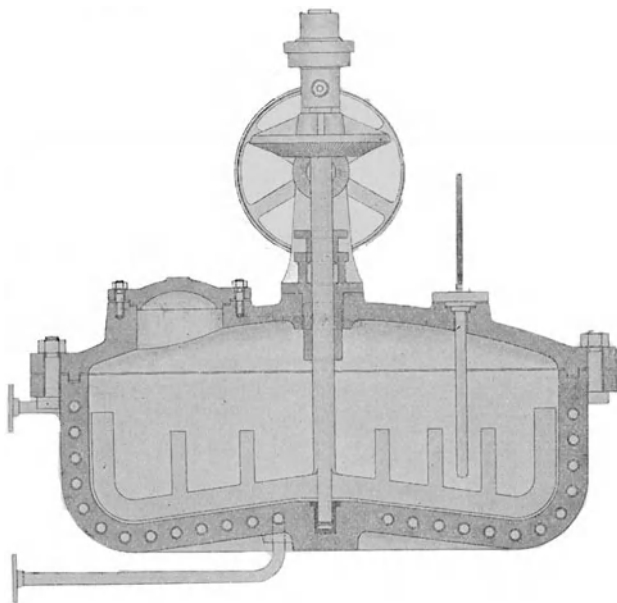


Abb. 24. Kessel mit Dampf- resp. Heißwasserheizung System Frederking.

¹⁾ Ölbad ca. 25° höher.

²⁾ Ammoniak kann nicht mit Chlorcalcium getrocknet werden, alle Amine verbinden sich damit.

lösung, wobei das Auramin in schönen goldglänzenden Blättern erhalten wird. Die Ausbeute an reinem, trockenem Farbstoff kann bis 175 g betragen. Er färbt Baumwolle, die mit Tannin und Brechweinstein gebeizt ist, rein gelb an.

Technische Bemerkungen. Das Auramin ist das wichtigste basische Gelb und wegen seiner außerordentlich reinen Nuance sehr geschätzt. Die Fabrikation erfolgt in Ölbadkesseln, die sehr genau geheizt

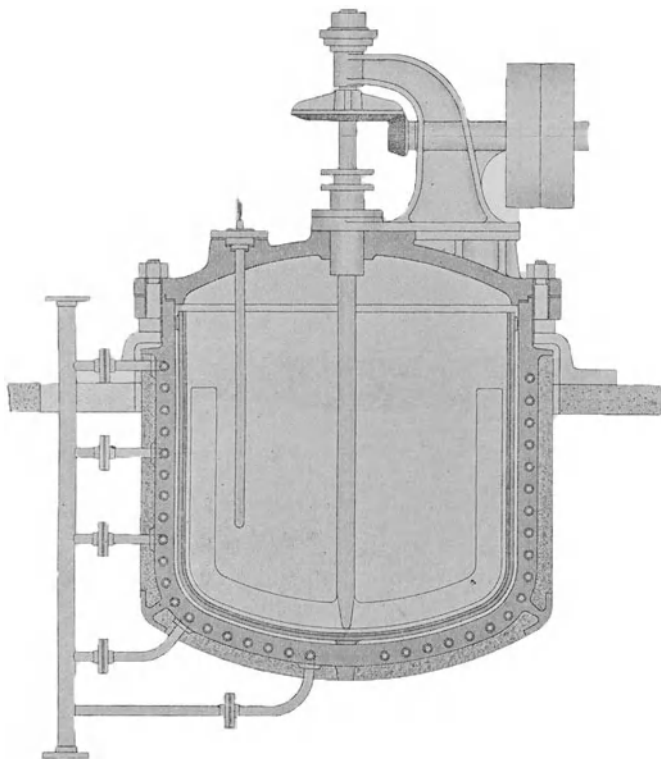


Abb. 25. Kessel mit Dampf- resp. Heißwasserheizung System Frederking.

werden müssen, da die kleinste Abweichung die Ausbeute erniedrigt. Man arbeitet auch mit Frederkingkesseln, welche eine sehr genaue Regulierung gestatten. (Abb. 24) zeigt einen solchen flachen Auraminkessel für moderne Dampfheizung. Eine sehr große Rolle spielt die Reinheit des Kochsalzes. Spuren von Chlorcalcium oder Chlormagnesium, wie sie in jedem Siedesalz vorhanden sind, wirken schädlich. Das beste Salz ist das galizische Steinsalz, das sozusagen chemisch rein ist. Die Trocknung des Ammoniaks erfolgt in Türmchen, die mit Ätznatron gefüllt sind. Man leitet nur so viel Ammoniak ein, daß ein Überdruck von $\frac{1}{2}$ Atmosphäre entsteht,

und pumpt mit einer Zirkulationspumpe das Ammoniak im Kreislaufe über das bewegte Salzgemisch. Der Schwefelwasserstoff wird absorbiert und kommt als Schwefelnatrium in den Reduktionsbetrieb. Die Ausbeuten steigen bei richtig geleitetem Betrieb bis auf 132%, d. h. man erhält aus 100 kg Tetramethyl-diamido-diphenylmethan bis zu 132 kg reines, 100 proz. Auramin. Die Ausbeutebestimmung ist hier sehr schwer, da nur ganz wenige Personen imstande sind, die Ausfärbungen auf tannierter Baumwolle exakt zu beurteilen. Daher ist man dazu übergegangen, diesen Farbstoff nicht zu färben, sondern ihn mit Titanchlorür von bekannter Stärke zu titrieren, bis eine gewogene Probe farblos wird.

Neben dem Auramin 00 fabriziert man nur noch das Auramin G, welches aus Monomethyl-ortho-Toluidin erhalten wird. Es ist noch reiner und grünstichiger als die Marke 00. Das Produkt aus Diäthylanilin wird nicht fabriziert, weil es beim Aussalzen so harzig ausfällt, daß die Aufarbeitung unmöglich ist.

Auramin dient im größten Maßstabe zum Färben von Baumwolle und vor allem für Papier. Die schwedischen Zündholzfabriken verbrauchen allein gegen 8 Waggons pro Jahr zum Färben der gelben Zündholzschachteln.

9. Verschiedene Farbstoffe.

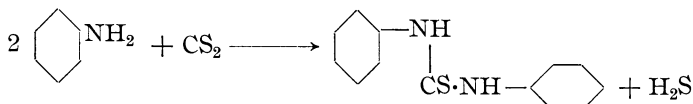
Indigo

(nach Traugott Sandmeyer¹⁾).

Obschon die Indigosynthese nach Sandmeyer heute nicht mehr ausgeübt wird, ist sie doch ein so klassisches Beispiel der Zusammenarbeit von Wissenschaft und Technik, daß sie in diesem Buche ihren Platz finden soll. Diese Synthese ist die bedeutendste Leistung auf dem ganzen Farbengebiete und kann ohne weiteres mit der Fabrikation der Soda nach dem Verfahren von Leblanc in Parallele gestellt werden. Wie diese hat auch sie auf das ganze Gebiet befruchtend gewirkt, und ein Teil der Reaktion dient noch jetzt zur Gewinnung des Isatins und dessen Derivaten. Diese Verhältnisse sind an ihrem Orte besprochen.

Bevor ich die einzelnen Operationen beschreibe, soll der Chemismus erläutert werden.

a) Man verwandelt Anilin durch Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff in das Thiocarbanilid von A. W. Hoffmann:

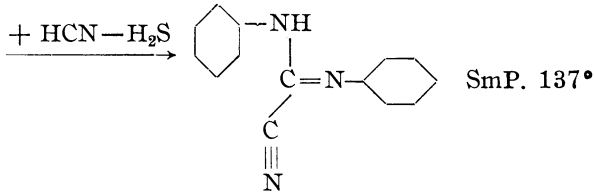


Thiocarbanilid

von A. W. Hoffmann, SmP. 151°

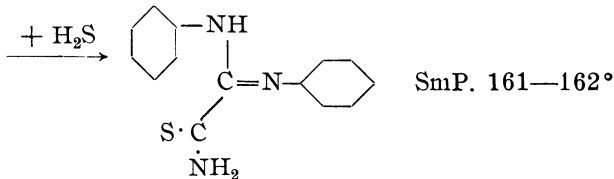
¹⁾ Siehe auch Sandmeyer: Zeitschrift für Farben- und Textilchemie 1903, Heft 7, S. 129. Ferner: Helvetica Chimica Acta, Vol. II (1919), Heft II, pag. 234.

b) Das Thiocarbanilid wird mit basischem Bleicarbonat entschwefelt und gleichzeitig Blausäure angelagert unter Bildung des Hydrocyanarobodiphenylimides von Laubenheimer:

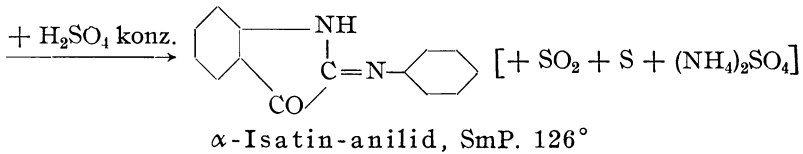


Hydrocyanarobodiphenylimid von Laubenheimer

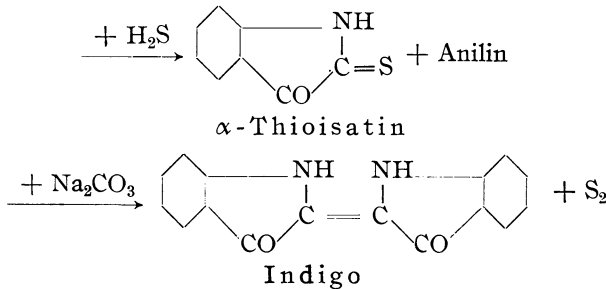
c) Das Hydrocyanarobodiphenylimid wird mit gelbem Schwefelammonium in das Thiooxamin-diphenyl-amidin, oder einfacher „Thioamid“, übergeführt:



d) Dieses Thioamid bildet unter dem Einfluß von konzentrierter Schwefelsäure glatt das α -Isatin-anilid:



e) Das α -Isatin-anilid kann auf verschiedene Weise in Indigo übergeführt werden. Entweder reduziert man es in alkoholischer Lösung mit verdünnter Schwefelammoniumlösung, oder man führt es in das α -Thioisatin über, das mit Alkalien sofort Indigo bildet. Ich habe den letzteren Weg gewählt, weil er in der Technik ausgeführt wurde:



a) Thiocarbanilid.

Man kocht 186 g reines Anilin mit 100 g reinem Schwefelkohlenstoff so lange unter Rückfluß, bis die Schwefelwasserstoffentwicklung aufhört, was rund 2 Tage dauert. Darauf erhöht man die Temperatur des Ölbades auf 160° und destilliert den überschüssigen Schwefelkohlenstoff ab. Das geschmolzene Thiocarbanilid gießt man auf ein flaches Blech und pulverisiert es nach dem Erkalten. Man krystallisiert das Rohprodukt vorteilhaft aus Alkohol um und erhält es in der Form von glänzenden Krystallen vom Schmelzpunkte 151°. Die Ausbeute beträgt gegen 200 g gereinigtes Produkt. (Man hat in der Technik meist darauf verzichtet, das Thiocarbanilid zu krystallisieren, erhielt dann aber bei der weiteren Verarbeitung immer eine kleine Menge öligere Nebenprodukte, die man durch die Reinigung vermeiden kann.)

186 g Anilin
100 g CS₂

b) Hydrocyanarbodiphenylimid.

Man fällt 350 g Bleinitrat, das in 1 l heißem Wasser gelöst ist, bei 95° vorsichtig mit ca. 120 g calcinierter Soda und wäscht den Niederschlag gründlich mit Wasser aus. Das feuchte, basische Bleicarbonat wird in einem Zweiliterkolben mit Rührer und Rückflußkühler (Abb. 18 oder 19a) mit 600 g Alkohol von 90%_v vermischt und zu einem vollkommen homogenen Teig verrührt. Dann gibt man rasch 228 g (1 Mol.) staubfein pulverisiertes Thiocarbanilid zu und bei 25° ca. 60 g technisches Cyannatrium (= 1,3 Mol.)¹⁾. Unter heftigem Rühren steigert man die Temperatur innert 1 Stunde auf 70° und filtriert dann eine kleine Probe ab. Die farblose Lösung darf eine Messerspitze basisches Bleicarbonat nicht mehr schwarz färben. Sollte dies dennoch der Fall sein, so erwärmt man eine weitere Stunde und nimmt wieder eine Probe. Ist dann noch keine vollkommene Entschwefelung eingetreten, so setzt man noch etwas Bleicarbonat und Cyannatrium zu. Wenn die Reagenzien aber richtig berechnet waren, ist dann ein Zusatz nicht mehr nötig.

350 g
Pb(NO₃)₂
ca. 120 g
Na₂CO₃

600 g Alkohol
228 g Thiocarbanilid
60 g NaCN

Man erhitzt, sowie die Schwefelreaktion verschwunden ist, zum Kochen und filtriert die heiße Lösung ab. Den Rückstand extrahiert man noch 2 mal mit 1/2 l Alkohol und läßt das Hydrocyanarbodiphenylimid auskrystallisieren. Die erste Fraktion ist ganz rein und wiegt ca. 160 g. Die Mutterlauge scheidet nach dem Einengen noch ca. 40 g fast reines Produkt aus. Die Ausbeute beträgt gegen 98%. Das Hydrocyanarbodiphenylimid krystallisiert in schönen, gelblichen Prismen vom Schmelzpunkte 137°. Die Mutterlauge sind blausäurehaltig und müssen sorgfältig behandelt werden.

¹⁾ Der Gehalt des Cyannatriums an HCN muß ermittelt werden!

c) „Thioamid“.

Die Anlagerung von Schwefelwasserstoff an das Hydrocyanarbo-
diphenylimid erfolgt sehr leicht, wenn es staubfein pulverisiert ist,
weshalb man das Produkt auf einer Walzenmühle oder durch Beuteln
in die gewünschte Form überführen muß. 200 g Hydrocyanarbo-
diphenylimid werden mit 500 g gelber Schwefelammoniumlösung bei 35°
durch energisches Rühren emulgiert. Die Schwefelammoniumlösung
bereitet man sich durch Einleiten von 35 g Schwefelwasserstoff in
460 g 20 proz. Salmiakgeist und 25 g pulverisierten Schwefel. Wenn
das Hydrocyanarbo-diphenylimid genügend fein verteilt ist, lagert sich
der Schwefelwasserstoff innert 12 Stunden quantitativ an, was man
daran erkennt, daß sich eine gewaschene Probe in verdünnter Salzsäure
auflöst. Man filtriert ab und wäscht gründlich mit Wasser aus. Das
Produkt ist rein genug zur Weiterverarbeitung. Ausbeute ca. 220 g.
Aus Alkohol krystallisiert es in gelben Prismen vom Schmelzpunkte 162°.

200 g Hydro-
cyanarbo-
diphenylimid

35 g H₂S

460 g NH₄
20 proz.

25 g S

d) α -Isatinanilid.

Die Ringbildung zum Isatinderivat erfolgt nur unter genau be-
stimmten Bedingungen. Wichtig ist es, daß man mit heißer Schwefel-
säure arbeitet.

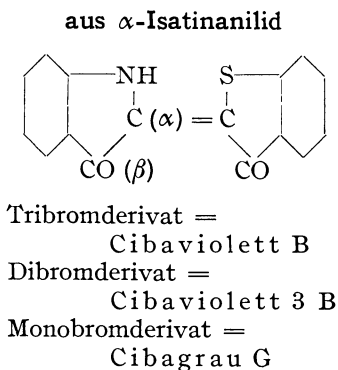
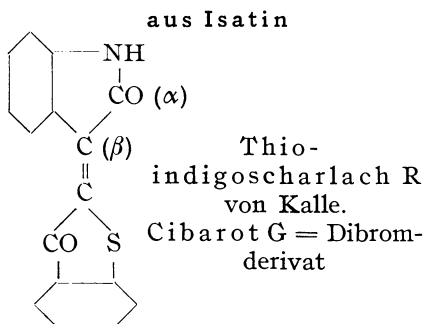
Man trägt innert $\frac{1}{4}$ Stunde 200 g reines, fein verteiltes trockenes
Thioamid in 800 g Schwefelsäure von 94 % H₂SO₄ (66° B \acute{e}) bei einer Tem-
peratur von genau 94° ein. Die Mischung erwärmt sich ziemlich stark
und muß gekühlt werden. Wenn alles eingetragen ist, wärmt man
noch 1 Stunde auf 106—108°, nach welcher Zeit die SO₂-Entwicklung
aufgehört hat. Die Lösung wird auf 20° abgekühlt und direkt in das
Chlorhydrat des α -Isatinanilides übergeführt, indem man sie in dünnem
Strahle auf eine Mischung von 1 l Wasser, 2 kg Eis und 500 g Kochsalz
gießt. Dabei muß man ununterbrochen rühren. Das salzsaure Salz des
Isatinanilides scheidet sich als hellrotbrauner Niederschlag aus, ver-
mischt mit feinverteiltem Schwefel.

200 g Thioamid
800 g H₂SO₄
66° B \acute{e}

Will man das Anilid rein gewinnen, so filtriert man es ab und
wäscht es mit 20 proz. Kochsalzlösung gründlich aus. Dann verrührt
man das von der Säure befreite Salz mit Wasser und verdünnter
Sodalösung, bis die Reaktion schwach alkalisch ist. Den Niederschlag
von Anilid und Schwefel filtriert man ab, wäscht ihn gründlich aus und
extrahiert das trockene Gemisch mit kaltem Schwefelkohlenstoff.
Zum Schlusse krystallisiert man das Anilid aus heißem Alkohol um.
Man erhält es in der Form von dunkeln Nadeln vom Schmelzpunkt
126°, und die Ausbeute aus 200 g Thioamid beträgt bis 150 g
reine Substanz. Beim Kochen mit einem kleinen Überschuß an ver-

dünnter Salzsäure wird die Anilingruppe als Anilin abgespalten, und reines Isatin fällt direkt aus. SmP. 200—201°. Es wird aus heißem Wasser, in dem es leicht löslich ist, umkrystallisiert. Man verwendet das Isatin als solches zum Aufbau von wertvollen Küpenfarbstoffen.

Noch wichtiger sind solche Küpenfarben, die man direkt aus dem α -Isatinanilid durch Kondensation mit β -Oxythionaphthen erhält. G. Engi hat als erster beobachtet, daß sich bei der Kondensation von Isatin einerseits und dessen Anilid andererseits ganz verschiedene Farbstoffe bilden. Das Isatin kondensiert sich, indem die β -Gruppe ihr Sauerstoffatom austauscht, während das Anilid merkwürdigerweise das Anilin abspaltet und α -Kondensationsfarbstoffe bildet. Die α -Kondensationsprodukte sind viel wertvoller als die Isomeren.



e) α -Thioisatin und Indigo.

Um aus der schwefelsauren Lösung des Isatinanilides Indigo zu gewinnen, ist es nicht nötig, das reine Isatinanilid oder das salzsaure Salz zu isolieren, sondern man kann direkt aus der Lösung das Thioisatin erhalten. Man bereitet sich durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von 45 g Ätznatron, gelöst in 150 ccm Wasser, eine Natriumsulphydratlösung. Diese vermischt man mit der schwefelsauren Lösung des Isatinanilides, erhalten aus 200 g Thioamid, in der Weise, daß man beide gleichzeitig in 6 l Eiswasser einfließen läßt. Dabei soll immer ein deutlicher, aber schwacher Überschuß an Schwefelwasserstoff vorhanden sein. Die Reduktion dauert etwa $\frac{1}{2}$ Stunde, und das Thioisatin scheidet sich als voluminöser, brauner Niederschlag aus. In der Lösung bleibt das Anilinsulfat zurück. Man filtriert das Thioisatin erst ab, wenn eine abfiltrierte Probe der Flüssigkeit mit mehr Schwefelnatrium keine Fällung mehr gibt, was in ca. 1 Stunde der Fall ist. Dann wäscht man so lange aus, bis die Mutterlauge nur noch ein spezifisches Gewicht von 1,007 zeigt (1° Bé). Den so gewasche-

45 g NaOH
+ H₂S

6 Liter H₂O
+ Eis

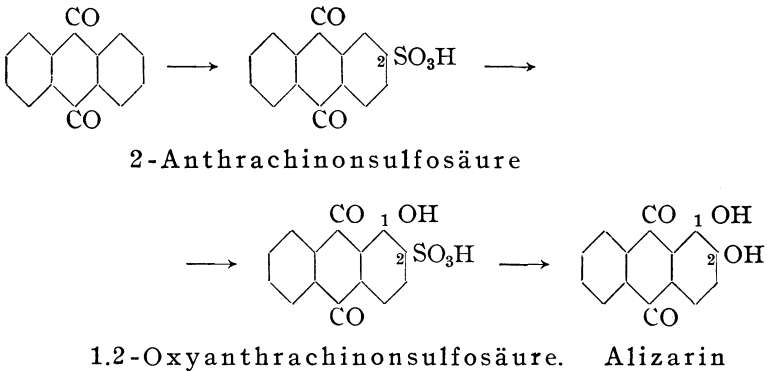
ca. 30 g
Na₂CO₃

nen Niederschlag verrührt man mit 3 l Wasser und gibt nun so lange eine konzentrierte Sodalösung zu, bis die Reaktion bleibend stark alkalisch ist. Man braucht rund 30 g Soda. Die Bildung des Indigo erfolgt sehr rasch, man erwärmt vorteilhaft nach 1 Stunde auf 60° und läßt über Nacht weiterrühren. Am andern Tage filtriert man Indigo und Schwefel ab, wäscht gut aus und trocknet bei 80°. Den trockenen Farbstoff extrahiert man mit dem doppelten Gewicht an Schwefelkohlenstoff und erhält 80 g reinen Indigo.

Technische Bemerkungen. Die Reaktionen der Sandmeyerschen Indigosynthese verlaufen überraschend glatt. Man erhält vom Anilin aus berechnet ca. 80% der theoretisch überhaupt möglichen Farbstoffmenge. Das Verfahren wurde kurze Zeit bei J. R. Geigy ausgeführt und der Einstandspreis betrug 10,80 Franken pro kg, 100 proz. Ware. Der Sandmeyersche Indigo verküpte sich besser als irgendein anderes künstliches Produkt, und er fand bei den Färbern sofort Aufnahme. Esgelang, die ganze Fabrikation ohne einen Tropfen Alkohol auszuüben, da alle Substanzen bei genügender Verteilung leicht in wässriger Lösung reagieren. Die Hauptschwierigkeit bereitete nicht die Blausäure, sondern der Schwefelwasserstoff, der ein gefährliches industrielles Gift ist, weil man ihn nach kurzer Zeit nicht mehr riecht. Das Bleisulfid ließ sich mit konzentrierter Salzsäure in PbCl₂ + H₂S spalten, welche in den Betrieb zurückgingen. Das Verfahren der deutschen Gold- und Silberscheideanstalt verdrängte dann bald nach Beginn die vielversprechende Fabrikation. Die Ausbeuten stiegen bei diesem durch die neuesten Verbesserungen auch gegen 85%, so daß es nicht mehr möglich war, dagegen zu konkurrieren. Immerhin ist es denkbar, daß unter günstigen Umständen das Sandmeyersche Verfahren wieder zu Ehren gezogen wird. Seit der Erschließung der großen Schwefellager durch Frasch in Louisiana und der Darstellung des elektro-thermischen Cyannatriums und Schwefelkohlenstoffes ist diese Möglichkeit nicht ganz von der Hand zu weisen.

Alizarin aus Reinanthrachinon.

Formulierung:



a) 2-Anthrachinonmonosulfosaures Natron (Silbersalz).

Bei der Behandlung des Anthrachinons mit rauchender Schwefelsäure treten sehr leicht 2 Sulfogruppen in den Anthrachinonkern ein. Man ist daher gezwungen, die Menge des SO_3 so stark zu verringern, daß ein ziemlich großer Teil des Ausgangsmateriales unverändert bleibt.

100 g trockenes, feinverteiltes Anthrachinon trägt man vorsichtig in 150 g Oleum von 25% SO_3 -Gehalt ein. Dabei darf die Temperatur nicht über 30° steigen, und es soll ununterbrochen gerührt werden, damit lokale Überhitzung vermieden wird. Innert 4 Stunden steigert man im Ölbad die Temperatur auf 120° und nach weiteren 2 Stunden auf 140° . Das Gefäß soll dabei wohlverschlossen bleiben, damit kein SO_3 abdestilliert (s. Abb. 13). Nach dem Erkalten gießt man das Gemisch in 3 l Wasser und filtriert vom unveränderten Anthrachinon ab. Je nach Verlauf der Sulfuration erhält man 25—40 g zurück. Die schwefelsaure Lösung wird nun genau wie auf Seite 16 angegeben mit Kreide oder Kalkstein vollkommen neutralisiert und vom Gips abfiltriert. Dann fällt man den Kalk mit einer verdünnten Sodalösung, bis eine filtrierte Probe gar keine Fällung mehr mit Soda ergibt. Nun dampft man die geklärte Lösung auf einem Gasofen über freier Flamme auf 400 ccm ein und läßt erkalten. Das Natronsalz der 2-Anthrachinonsulfosäure fällt im Verlaufe von 2 Tagen als silberglänzender Niederschlag aus. Er wird abfiltriert und mit wenig Wasser gedeckt. Die Ausbeute an trockener Substanz beträgt 60—90 g. Aus der Mutterlauge können noch einige Gramm unreinere Substanz erhalten werden, die aber, trotz der sorgfältigen Sulfuration, immer etwas Disulfosäure enthalten.

100 g Anthra-
chinon
150 g Oleum
25 Proz.

ca. 180 g
 CaCO_3
ca. 20 g
 Na_2CO_3

Man kann aber auch ohne Kalken arbeiten, wie es in der Technik meistens geschieht, indem man die Sulfurationsmasse in 1 l Wasser gießt, nach einer Stunde vom unveränderten Anthrachinon abfiltriert, mit 40 g Soda partiell abstumpft und dann mit 20% Kochsalz aussalzt. Das gefällte Natronsalz wird filtriert, mit wenig konzentrierter Kochsalzlösung gewaschen und gepreßt. Es ist für die Schmelze rein genug. Die Mutterlaugen enthalten bei richtiger Arbeit nur 2—2½% Disulfosäuren, die man weglaufen läßt. Man verwendet in der Technik meistens etwas konzentrierteres Oleum, ca. 40 Proz., da hier die Gefahr des Übersulfurierens geringer ist.

b) Die Alizarinschmelze.

Die Alizarinschmelze wurde zuerst von Caro in die Technik eingeführt, und der Zusatz eines Oxydationsmittels, nämlich Salpeter, von der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel zuerst benützt. Anfangs der 70er Jahre ging man dann nach dem Vorschlage von Koch zur Verwendung von Chlorat über, und zwar verwendet man heute nur noch das billige elektrolytische Natriumchlorat.

100 g
Silbersalz
100 Proz.
260 g NaOH
23 g NaClO₃

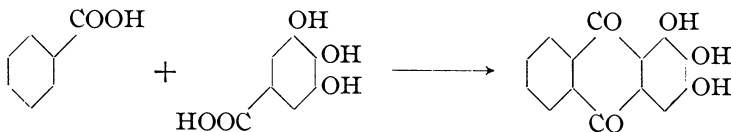
Man erhitzt 100 g 100proz. „Silbersalz“ mit 260 g 100proz. Ätznatron, 28 g Natriumchlorat und so viel Wasser, daß das Gesamtvolumen 670 ccm beträgt, unter stetem Rühren auf 185° im Rührautoklaven. Der Druck steigt auf 5—6 Atmosphären. Nach 48 Stunden läßt man erkalten und untersucht, ob die Schmelze fertig ist. Zu diesem Zwecke nimmt man 2 ccm der Schmelze, fällt das Alizarin mit der nötigen Menge konzentrierter Salzsäure und extrahiert das Filtrat 2 mal mit wenig Äther. Die vom Alizarin vollkommen befreite Lösung verdünnt man auf 15 ccm und beobachtet die Fluoreszenz, die durch unverändertes Silbersalz resp. mono-Oxyanthrachinonsulfosäure verursacht wird. Es soll nur eine ganz schwache oder gar keine Fluoreszenz auftreten und, wenn nötig, erhitzt man noch einmal 24 Stunden auf 190°. Dann verdünnt man die Schmelze mit 2 l Wasser und fällt das Alizarin kochend mit 50proz. Schwefelsäure. Dann filtriert man bei 50° und wäscht das Alizarin so lange aus, bis die Mutterlauge salzfrei ist. Das Alizarin wird nicht getrocknet, da es, einmal trocken, nicht mehr gut färbt. Die Ausbeutebestimmung erfolgt durch die Bestimmung des Trockengehaltes und Probefärben. Man stellt ganz allgemein auf einen Farbstoffgehalt von 20%.

Man erhält aus 100 g reinem Silbersalz ca. 70 g reines Alizarin.

Technische Bemerkungen. Das Alizarin ist neben dem Indigo das wichtigste Produkt der Farbentechnik. Man fabriziert es wegen der niedrigen Preise nur noch in wenigen Werken, dafür aber im größten Maßstabe. Die Sulfuration erfolgt in bekannten Einrichtungen, die Schmelze immer mehr in Frederkingapparaten, wie einer (Abb. 25) gezeigt wird. Da die Chloratschmelze die Apparate stark angreift, arbeitet man immer mit Einsatz aus alkalibeständigem Guß, der leicht ersetzt werden kann. Es gibt viele Varianten derartiger Apparate. Die Ansätze der Technik sind sehr groß, es werden im Großbetriebe auf einmal aus einem Kessel 2000—2500 kg 100proz. Alizarin erhalten, die auf 20proz. oder 16proz. Paste gestellt werden. Die Einstellung erfolgt durch Bestimmung des Trockengehaltes und Probefärbungen. Ferner ist es in der Technik möglich, mit viel weniger Ätznatron auszukommen, nämlich mit nur 110% der theoretisch nötigen Menge (in unserem Falle also nur ca. 40 g statt 260 g!). Einmal getrocknetes Alizarin wird durch Lösen in Borax und Wiederausfällen mit Essigsäure oder Schwefelsäure wieder leichtfärbend gemacht. Farbstoffe vom Typus des Alizarins müssen wegen ihrer Schwerlöslichkeit kochend gefällt werden, da nur so die feine Verteilung erhalten wird (siehe auch Anthracenbraun). Die Weltproduktion an 100proz. Alizarin beträgt rund 2 800 000 kg, wovon die Badische Anilin- und Sodafabrik allein 2 000 000 kg erzeugte. Für den Orient stellt man auch ein festes Präparat dar, indem man zu dem Farbstoff so viel Stärke gibt, daß trockene Brocken entstehen, die sich beim Kochen in Wasser verkleistern und leicht färben. Über das Färben des Alizarins siehe die Musterkarten der Fabriken und Gnehm, „Taschenbuch“.

Anthracenbraun FF aus Benzoesäure und Gallussäure.

Formel:



= 1.2.3-Trioxyanthrachinon, Anthracenbraun oder Anthragalloi

Man löst in einem Becher aus Glas, Porzellan oder Eisen 36,6 g (3/10 Mol.) reine Benzoesäure in 300 g Schwefelsäuremonohydrat und rührt so lange, bis vollständige Lösung eingetreten ist. Dann erwärmt man langsam auf 90°, worauf man 50 g bei 110° getrocknete reinste Gallussäure in kleinen Portionen in 1 Stunde einträgt. Die Temperatur wird darauf während 6 Stunden auf 118° gehalten, worauf die Schmelze sehr vorsichtig in 1 l kochendes Wasser unter stetem Rühren getropft wird. Dann filtriert man unverzüglich kochend heiß in einen gut vorgewärmten Filterstutzen und wäscht den Farbstoff gründlich mit heißem Wasser aus. Aus der Mutterlauge krystallisiert in kurzer Zeit die überschüssige Benzoesäure in reinem Zustande aus. Der Farbstoff wird mit Wasser zu einem Teig von 20% Trockengehalt angerührt und ist gebrauchsfertig. Die Ausfärbung erfolgt auf vorchromierte Wolle, Fluorchrom gibt die schönsten und vollsten Töne.

36,6 g Benzoesäure
300 g H₂SO₄
100 proz.
50 g Gallussäure

Technische Bemerkungen. Bei dieser Fabrikation spielt die absolute Reinheit der verwendeten Gallussäure die wichtigste Rolle. Man kann keine II. Krystallisationen gebrauchen, da diese wahrscheinlich homologe der Gallussäure enthalten, die bei der Kondensation sehr lästiges Schäumen verursachen und besonders die Ausbeute bis zu 50% heruntersetzen. Man filtriert auch im Betriebe kochend heiß durch Filterpressen aus Pitchpine, die mit Nitrofiltern (s. d.) beschickt sind. Diese halten gegen 50 Operationen aus, müssen aber für eine derartig kräftige Inanspruchnahme sehr sorgfältig fabriziert werden.

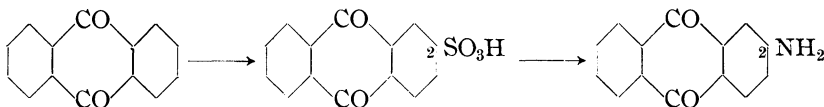
Zur Darstellung des Anthracenbrauns für Druck (F. D.) verfährt man sehr ähnlich. Dagegen kondensiert man nicht bei 118°, sondern bei 130—140°. Der durch Ausfällen mit kochendem Wasser erhaltene Farbstoff ist nicht fein genug verteilt, er pikotiert beim Drucken. Daher ist man genötigt, ihn nach dem Auswaschen vorerst mit 10 proz. Suspension bei 80—90° mit Soda in das Natronsalz umzuwandeln und dann mit Salzsäure vorsichtig auszufällen. Dann wird noch einmal abfiltriert und das Produkt im Knetkessel nach Werner und Pfeleiderer auf die gewünschte Stärke gestellt. Bei diesem Produkt gilt das in bezug auf die Reinheit der Gallussäure Gesagte in noch erhöhtem Maße.

Man kann sich eine gute Gallussäure leicht durch Verseifen von Tannin in möglichst konzentrierter Lösung bei 70° mit einer Natronlauge von

mindestens 40% darstellen¹⁾. Um die Gallussäure vor Oxydation zu schützen, gibt man ein wenig Natriumbisulfit zu. Man fällt die Gallussäure mit konzentrierter Salzsäure (Schwefelsäure ist nicht zu gebrauchen) und kristallisiert sie aus kochendem Wasser um.

β -Amidoanthrachinon aus Anthrachinon.

Formeln:



Man kann die mono-Sulfuration des Anthrachinons natürlich auf ganz verschiedenen Wegen bewerkstelligen. Ich habe bei der Darstellung des Alizarins eine Methode beschrieben, wie sie in manchen Werken (mit 40proz. Oleum) seit vielen Jahren erfolgreich ausgeübt wird. Nachfolgend ist eine Variante gegeben, die ebenfalls ein befriedigendes Resultat ergibt, allerdings entsteht ein klein wenig mehr Disulfosäure.

100 g Anthrachinon
125 g Oleum
18% SO₃

80 g 66proz.
Oleum

100 g möglichst reines Anthrachinon werden unter Rühren eingetragen in 125 g Oleum von 18% SO₃²⁾ und nach dem vollkommenen Mischen erwärmt man 3 Stunden unter langsamem Rühren auf 135°. Nun läßt man auf 50° abkühlen und tropft bei dieser Temperatur innert 5 Minuten noch 80 g 66proz. Oleum hinzu, worauf man noch 4 Stunden auf 110° erwärmt. Man gießt nun, wie beim Alizarin beschrieben, in kaltes Wasser, kalkt oder salzt aus.

Die Ausbeute aus 100 g Anthrachinon beträgt ca. 73 g anthrachinonsulfosaures Natron (Silbersalz) bei ca. 37 g zurückgewonnenem Anthrachinon.

Darstellung des β -Amidoanthrachinon aus dem β -Sulfoanthrachinon³⁾.

30 g Silbersalz
400 g Ammoniak
24% NH₃
25 g Chlorcalcium

Man erhitzt im Rotierautoklaven 30 g Silbersalz mit 400 g Ammoniak von 24% NH₃⁴⁾ zusammen mit 25 g trockenem Chlor-

¹⁾ Die Natronlauge muß chloratfrei sein, man kann also keine elektrolitische gebrauchen. Beim Verseifen und Ansäuern treten Oxydationen ein.

²⁾ Man überzeuge sich, wenn nötig durch Analyse, daß wirklich ein Oleum von 18% SO₃-Gehalt vorliegt; meist sind mehrere Prozent weniger darin.

³⁾ Siehe auch das D.R.P. Nr. 276 212 (1919) Geigy.

⁴⁾ Siehe die Druckkurve auf Seite 180.

40 g Chlor-
magnesium

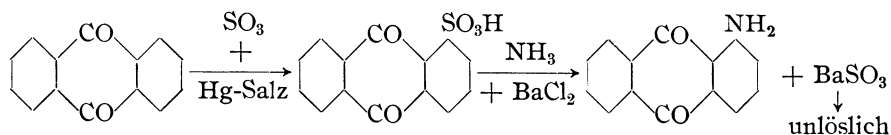
calcium und 40 g krystallisiertem Chlormagnesium während 10 Stunden auf 190—195°. Der Druck steigt gegen 44 Atmosphären. Nach dem Abkalten wird der rote Inhalt des Autoklaven ausgeschüttet, mit etwas Wasser nachgespült und filtriert. Der Rückstand wird mit 5proz. Salzsäure ausgekocht, filtriert und gründlich mit Wasser gewaschen. Man trocknet das Amidoanthrachinon bei 90° und erhält 13 g sozusagen chemisch reines β -Amidoanthrachinon, entsprechend einer Ausbeute von 57% der Theorie. Man kann das β -Amidoanthrachinon aus viel Nitrobenzol umkrystallisieren und erhält es dann in der Form von feinen roten Nadeln, die bei 302° schmelzen. Das Acetylderivat ist eigelb und schmilzt bei 262°.

Technische Bemerkungen. Das β -Amidoanthrachinon ist in den letzten Jahren ein wichtiges Ausgangsmaterial für echte Küpenfarbstoffe geworden, indem es durch die Kalischmelze in Küpenfarben übergeht. Man erhält daraus das unverwüsthliche Indanthren R, das durch Behandlung mit Königswasser (!) in die Marke Indanthren GCD übergeht, die chlor-echt ist. Ferner kann man daraus das schöne Flavanthren und viele andere Produkte gewinnen. Die Lehrbücher über Farbenchemie geben das Wissenswerte.

An Stelle des Magnesium-Calciumsalzes kann man auch mit Erfolg andere Mittel anwenden um die entstehende schweflige Säure zu entfernen. Es ist vorgeschlagen worden, die Säure mit Bariumsalzen auszuschcheiden, wie dies nachstehend bei α -Amidoanthrachinon angegeben ist. Ferner kann man die schweflige Säure mit Braunstein, Bichromat oder Arsensäure oxydieren. Alle diese Verfahren sind ungefähr gleichwertig.

α -Amidoanthrachinon aus Anthrachinon.

Formeln:



Die Darstellung des α -Amidoanthrachinons schließt sich sehr eng an jene des β -Isomeren an, nur sulfuriert man im Gegensatz dazu in Gegenwart von Quecksilbersalz, welches die Sulfogruppe zu 98% in α -Stellung dirigiert.

208 g reines Anthrachinon werden in 300 g Oleum von 18% SO_3 -Gehalt eingetragen und darauf sofort unter stetem Rühren 5 g feinpulverisiertes Quecksilberoxyd hinzugegeben. Wichtig ist, daß das Quecksilberderivat (man kann auch Merkurisulfat nehmen) sehr fein verteilt werde. Wenn alles eingetragen ist, dann rührt man eine

208 g Anth-
rachinon
300 g Oleum
18 % SO_3
5 g Queck-
silberoxyd

Stunde bei 50°, geht darauf 1 Stunde auf 120°, worauf man inert 1/4 Stunde 50 g Oleum von 60% SO₃ zutropfen läßt. (Statt des 60 proz. Oleums kann man natürlich eine andere Konzentration verwenden, nur muß immer die gleiche Menge SO₃ verwendet werden.) Man hält nun 1 1/2 Stunden auf 120° und gießt darauf die Mischung in 2000 ccm Wasser und ca. 1000 g Eis, wobei die Temperatur auf 40° bleiben soll. Nach einigen Minuten filtriert man das unveränderte Anthrachinon ab (Ausbeute ca. 55 g), und versetzt das klare Filtrat mit 70 g Chlorkalium. Das Kaliumsalz der α -Anthrachinonsulfosäure fällt schön krystallisiert aus und man läßt die Flüssigkeit, vorteilhaft bei 60°, 6 Stunden lang stehen, worauf man abfiltriert. Das Salz wird mit wenig Wasser gedeckt und getrocknet.

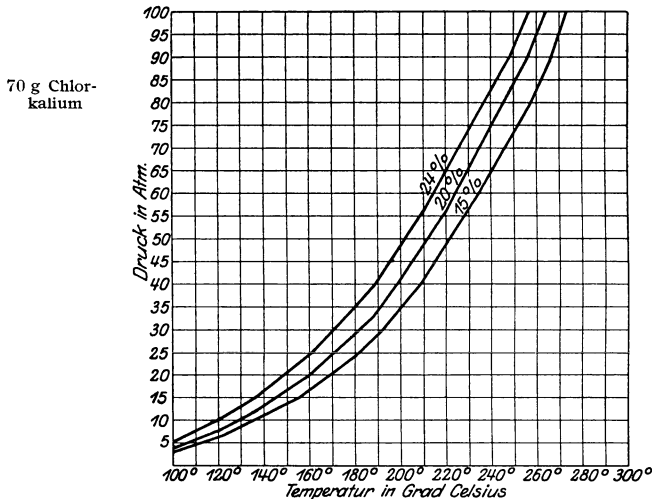


Abb. 26. Druckkurve wässrigen Ammoniaks.

Man erhält so 170 g Kaliumsalz und aus der Mutterlauge scheiden sich bei Erkalten noch ca. 16g weniger reines Salz aus, verunreinigt mit disulfosauren Kalisalzen.

Darstellung des α -Amidoanthrachinon.

Die Umsetzung des α -sulfosauren Kalisalzes des Anthrachinons verläuft glatter als jene des β -Salzes, weshalb man viel konzentrierter arbeiten kann. Es ist hier die Bariumchloridmethode gewählt, im Gegensatz zur Magnesia-Calciumchloridmethode auf Seite 179.

60 g Kaliumsalz
400 g Ammoniak
24 proz.
46 g Chlorbarium

60 g Kaliumsalz der α -Anthrachinonsulfosäure werden mit 400 g Ammoniak¹⁾ von 24% und 46 g krystallisiertem Chlorbarium im Rotierautoklaven auf 175° während 20 Stunden erhitzt. Der Druck steigt gegen 28 Atmosphären. Nach dem Erkalten öffnet man den Autoklaven und gießt die Masse in eine große Schale, verdünnt mit

¹⁾ Man kann statt des 24%igen Ammoniakkes ohne Schaden auch solches von 15% verwenden.

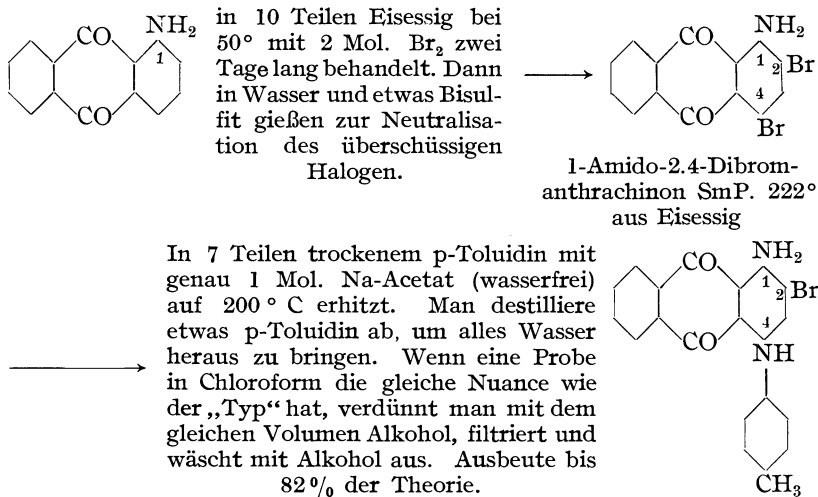
1 1/2 l Wasser und filtriert ab. In dem Niederschlage befindet sich neben dem Amidokörper das entstandene Bariumsulfid. Dieses löst man mit schwefelsäurefreier Salzsäure von 15 % durch Kochen heraus (Abzug wegen des SO₂!). Man verdünnt nun mit noch einmal 1 1/2 l Wasser, um eventuell gelöstes Amin zu fällen, filtriert ab und wäscht gründlich aus. Man erhält nach dem Trocknen bei 90° rund 42 g technischreines α-Amidoanthrachinon vom Schmelzpunkte 238°. Durch Umkrystallisieren aus Xylol erhält man es in der Form von schwarz-roten kleinen Prismen mit Metallreflex vom Schmelzpunkte 241°. In Prozenten entspricht die Ausbeute gegen 90 % der Theorie, im Gegensatz zum β-Amidoanthrachinon, wo man nur gegen 60 % erhält.

1 1/2 Liter Wasser

1 1/2 Liter Wasser

Technische Bemerkungen. Auch hier ist, wie beim β-Amidoanthrachinon vorgeschlagen worden, die schweflige Säure zu oxydieren, eine Methode, welche zuerst von der B. A. S. F. ausgeübt wurde. Die Chlorbariummethode erreicht das gleiche Ziel, indem das Sulfid ausfällt und nicht reduzierend auf das Anthrachinon wirkt. Die Geigy'sche Magnesium-Kalk-Methode (loc. cit.) ist eine Variante dieses Höchster Verfahrens und kaum besser. Dagegen scheint die neuerdings vorgeschlagene Oxydation des SO₂ mit Nitrobenzolsulfosäuren interessant zu sein, da der Amidokörper rein aus der Lösung ausfällt¹⁾.

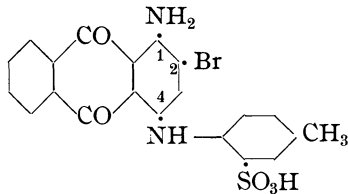
Das α-Amidoanthrachinon wird zur Darstellung einer Reihe von wichtigen Anthrachinonfarbstoffen verwendet, von denen die Bildungsweise des Alizarinreinblau B schematisch erwähnt sei:



Darauf Sulfuration mit 6 Teilen Monohydrat. Man löst die Base in der Säure bei 25° und tropft dann vorsichtig innerhalb einer Stunde ca. 1 1/2 Teil

¹⁾ S. P. 90 622 (1920) CIBA Zusatz zu S. P. 74 747.

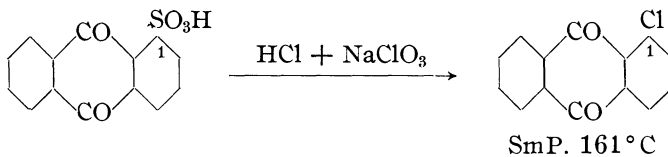
Oleum von 66% SO_3 hinzu, wobei die Temperatur nicht über 45° steigen soll, da sonst der Farbstoff zerstört wird. Wenn eine Probe in Sodalösung löslich ist, gießt man in viel Wasser, versetzt mit 10% des Volumens an Kochsalz und filtriert ab. Den Niederschlag wäscht man mit einer 10 proz. Salzlösung und trocknet bei 90° . Die Ausbeute ist quantitativ:



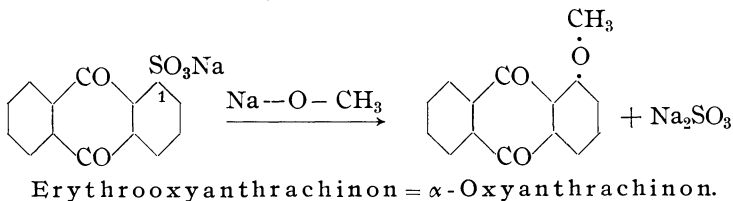
Alizarinreinblau B (R. E. Schmidt).

Technische Bemerkungen. Das Alizarinreinblau B färbt ein reines Blau, das fast den Farbton der Anilinblau (Triphenylrosanilin) erreicht. Die Farbkraft ist eher größer und die Lichtechtheit sehr gut, allerdings verschiebt der Farbstoff nach dreimonatiger Belichtung im Sommer fast vollständig. Er ist besonders wertvoll für mit Zinnphosphat beschwerte Seide, wo er viel verwendet wird.

Die Sulfogruppe läßt sich im α -Sulfoanthrachinon nicht nur durch die Amidogruppe ersetzen, noch leichter erfolgt die Substitution durch Halogen. So entsteht in quantitativer Ausbeute das α -Chloranthrachinon aus der α -Anthrachinonsulfosäure, wenn man das Kaliumsalz in 15 proz. Salzsäure kochend nach und nach mit Natriumchlorat versetzt. Das so erhaltene α -Chloranthrachinon ist vollkommen rein. Auch die β -Sulfosäure ist dieser Umsetzung fähig, nur verläuft die Reaktion viel langsamer.



Durch Umsetzung mit Alkoholaten (aliphatischen oder aromatischen) entstehen die Ester des Erythrooxyanthrachinons:

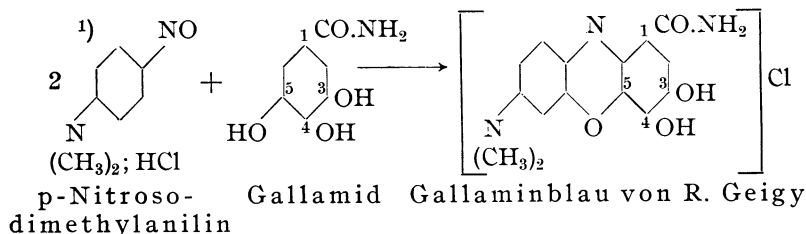


Gallaminblau aus Gallussäureamid.

Durch Erhitzen von Nitrosodialkylaminen mit Gallussäure oder deren Säureamid erhält man wohldefinierte Verbindungen, welche man

als Oxazine bezeichnet. Die Gallussäure entstammt ausschließlich natürlichen Gerbstoffen.

Formulierung:



a) Nitrosodimethylanilin.

100 g Dimethylanilin werden mit 200 g Salzsäure von 30 % HCl gemischt, worauf nach dem Erkalten 300 g Eis zugegeben werden. Dann tropft man innert 5 Stunden eine möglichst konzentrierte Lösung von 60 g Natriumnitrit (100proz.) hinzu, wobei man den Becher in Eiswasser stellt. Es ist nicht möglich, mit Nitritpapier auf freie salpetrige Säure zu prüfen, da salzsaures Nitrosodimethylanilin selbst darauf reagiert. Man erkennt den Überschub also nur durch den Geruch. Die Reaktion auf Kongopapier soll natürlich immer vorhanden sein. Man filtriert nach 6 Stunden ab, spült mit der Mutterlauge auf die Nutsche und saugt den Niederschlag möglichst trocken. Zum Schluß preßt man unter der Spindelpresse gut ab und pulverisiert das feuchte salzsaure Nitrosodimethylanilin, so gut es geht. Das Salz soll nicht getrocknet, sondern frisch und feucht verwendet werden. Im Großen wird es zur genügenden Trocknung lediglich zentrifugiert.

100 g Di-
methylanilin
200 g HCl
300 g Eis
60 g NaNO₂
100 Proz.

p-Nitrosodiäthylanilin erhält man auf ähnliche Weise, nur darf man wegen der enormen Löslichkeit des salzsauren Nitrosodiäthylanilins gar kein Wasser zur Nitrosierung gebrauchen, sondern lediglich konzentrierte Salzsäure und gesättigte Natriumnitritlösung unter Außenkühlung. In der Technik arbeitet man, wie bei der Tropäolinkuppelung, in Emaille.

b) Gallaminblau.

Man löst in einem Glasgefäß mit Rückflußkühler und Rührer (s. Abb. 18 und 19b) 20 g Gallamid von ca. 92 % Reingehalt²⁾ in 500 ccm Alkohol von 90 % und gibt unter stetem Kochen in 3 Malen

20 g Gall-
amid
500 ccm Sprit

¹⁾ Ein Molekül Nitrosodimethylanilin dient als Oxydationsmittel.

²⁾ Die Gehaltsbestimmung erfolgt durch Abdestillieren des Ammoniaks mit Natronlauge und Titrierung desselben.

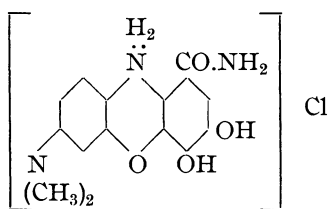
Nitrosodi-
methylanilin
aus 75 g Di-
methylanilin

salzsaures Nitrosodimethylanilin, erhalten aus 75 g Dimethylanilin, hinzu. Es ist am besten, wenn die Zugabe in Intervallen von 15 Minuten erfolgt, so daß nach 45 Minuten alles gemischt ist. Nun kocht man noch 4 Stunden unter Rückfluß und läßt 12 Stunden stehen. Das Gallaminblau fällt als prächtig glänzender, bronzierender Niederschlag aus, er wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Der Alkohol wird rektifiziert. Die Ausbeute an reinem Gallaminblau beträgt ca. 40 g. Aus der alkoholischen Mutterlauge gewinnt man einen grauen, nigrosin-ähnlichen Farbstoff, der auf Baumwolle mit Chromacetat sehr echte graue Nuancen ergibt; man nennt das Produkt Methylengrau.

Das Gallaminblau ist sozusagen unlöslich in Wasser und kann daher nicht als solches verwendet werden. Durch verschiedene Reaktionen kann es aber in leichtlösliche Form übergeführt werden.

1 Teil Gall-
aminblau
6 Teile Bi-
sulfid 25 Proz.

Man erwärmt 1 Teil Gallaminblau auf dem Wasserbade mit 6 Teilen Natriumbisulfidlösung von 25% SO_2 auf 50° , bis die Entwicklung von schwefliger Säure aufgehört hat. Ist das nach ca. 1 Stunde der Fall, so geht man 1—3 Tage auf 85° , bis die Farbe der Mischung rein graugrün geworden ist. Der so erhaltene Farbstoff stellt die Sulfosäure des Leukokörpers (wohl komplexes Sulfosalz?) dar und färbt mit Chromacetat auf Wolle schöne und echte Marineblau. Er kann auch im Baumwolldruck Verwendung finden, wird aber an Bedeutung von einem andern Farbstoff dieser Gruppe übertroffen. Man erhält nämlich durch Reduktion des Gallaminblau mit Schwefelwasserstoff eine Leukoverbindung, das Modernviolett von Durand-Huguenin, das außerordentlich reine und auch echte Chromlacke auf Baumwolle gibt.



Modernviolett von Durand & Huguenin

50 g Gall-
aminblau
40 g NaOH
30 Proz.
400 ccm H₂O
50 g Na₂S
+ 9 aequ.
ca. 100 g HCl
konzentriert
150 g NaCl

Man löst 50 g Gallaminblau in ca. 40 g Natronlauge von 30% NaOH und 400 ccm Wasser und gibt zu der klaren Lösung 50 g kristallisiertes Natriumsulfid. Bei 60° säuert man innert 1 Stunde mit ca. 100 g konzentrierter Salzsäure an, bis die Reaktion auf Kongopapier bleibend geworden ist. Die blaue Farbe ist nun verschwunden und eine fast farblose Lösung entstanden. Diese wird vom ausgefallenen Schwefel abfiltriert und der salzsaure Leukokörper mit 150 g Kochsalz gefällt.

Man filtriert ihn ab, wäscht mit wenig gesättigter Kochsalzlösung aus und preßt gut ab. Den Farbstoff trocknet man bei 60° im Vakuum, da er sich rasch reoxydiert. Die Ausbeute beträgt ca. 55 g.

Technische Bemerkungen. Die Oxazine sind Druckfarbstoffe par excellence. Man stellt außer den Dimethylanilinderivaten auch die Diäthylderivate dar, welche sich durch sehr reine, grünstichige Nuance auszeichnen (Coelestinblau). Verwendet man an Stelle des Gallamides die Gallussäure, so erhält man die Gallocyanine, welche von Horace Köchlin zufällig gefunden wurden. Er versuchte mit Tannin und Brechweinstein das Nitrosodimethylanilin auf Baumwolle zu fixieren und bekam blaue Farben, die er als Oxazine erkannte. Die Gallocyanine können nicht gut in äthylalkoholischer Lösung fabriziert werden, sondern man arbeitet mit Methylalkohol, der aber wegen seiner Giftigkeit und Flüchtigkeit unangenehmer ist. Neben den einfachen Oxazinen gibt es noch sehr viele komplizierte Kondensationsprodukte, auf welche wir hier nicht eingehen können.

Nebenbei sei daran erinnert, daß das erste Oxazin, welches technische Bedeutung erlangte, das Meldolablauf, Naphtholblau oder Bengalblau ist, welches aus salzsaurem Nitrosodimethylanilin und β -Naphthol erhalten wird. Es ist sehr echt, besitzt aber keine schöne Nuance und sein Staub reizt die Schleimhäute so stark, daß viele Personen gar nicht damit arbeiten können. Trotzdem wird es noch ziemlich viel gebraucht.

Die technische Apparatur besteht aus emailliertem Guß mit Rückflußkühler aus Bleirohr. Eine Operation mit 40 kg Gallamid dauert gegen 12 Stunden.

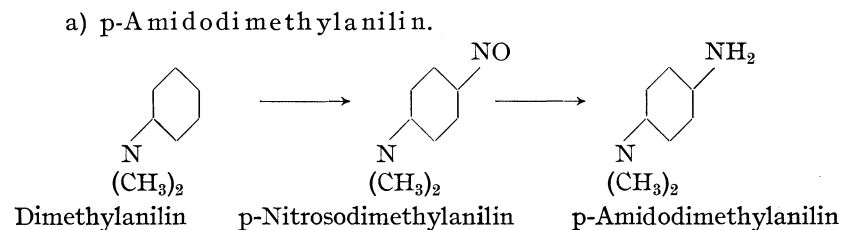
Das Modernviolett muß wegen der Oxydierbarkeit kalt desintegriert werden, da sonst Selbstentzündung eintreten kann. Offenbar ist der sehr fein verteilte Schwefel die Ursache dieser unangenehmen Erscheinung.

Methylenblau aus Dimethylanilin.

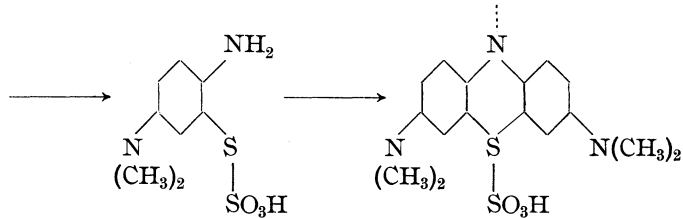
Die Bildung des Methylenblau ist wissenschaftlich und technisch interessant und soll daher, bevor wir die eigentlichen Darstellungsmethoden beschreiben, erörtert werden.

Man stellt aus dem Dimethylanilin das Nitrosodimethylanilin dar, indem man es in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit behandelt. Diesen Nitrosokörper reduziert man und erhält dadurch das p-Amidodimethylanilin.

Formulierung der Reaktionen:



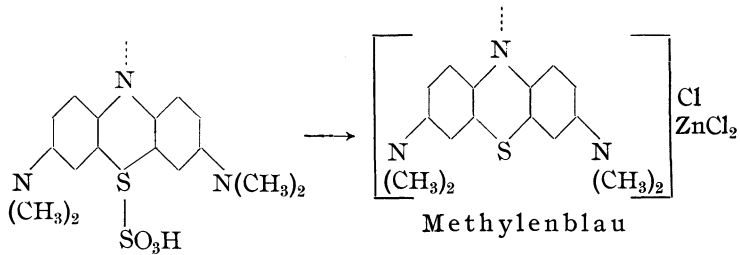
b) Das p-Amidodimethylanilin wird in saurer Lösung mit einem weiteren Molekül Dimethylanilin zusammenoxydiert und gleichzeitig der Rest der Thioschwefelsäure in das Molekül eingeführt. Dies geschieht, indem man die Oxydation in Gegenwart von Thioschwefelsäure *in statu nascens* vornimmt.



Thiosulfosäure des p-Amido-
dimethylanilins

Thiosulfosäure des Bind-
schädlergrün

c) Diese Thiosulfosäure wird nun mit weiterem Oxydationsmittel durch Ringschluß in das Methyleneblau verwandelt.



Methyleneblau

a) p-Amidodimethylanilin.

24,2 g Di-
methylanilin
75 g HCl
30 proz.
150 g Eis
14,7 g NaNO₂
100 proz.
110 g HCl
30 proz.
35 g Zn-Staub

Man löst 24,2 g ($\frac{2}{10}$ Mol.) reines Dimethylanilin in 75 g konzentrierter Salzsäure von 30% HCl und läßt abkühlen. Darauf versetzt man mit 150 g Eis und tropft innert 1 Stunde 14,7 g 100proz. Natriumnitrit als 20proz. Lösung hinzu. Die Nitrosierung ist in 4 Stunden vollkommen. Nun gibt man noch 110 g Salzsäure von 30%, 200 g Eis und in $\frac{1}{4}$ Stunde 35 g guten Zinkstaub unter mechanischem Rühren hinzu. Die Temperatur darf ohne Schaden auf 25° steigen. Die Lösung ist nun farblos und mineral säureneutral geworden, sie wird filtriert und der Zinkstaub mit ganz wenig Wasser ausgewaschen.

b) Thiosulfosäure des Bindschädlergrün.

Die Oxydation muß in diesem Stadium in der Gegenwart von Chlorzinklösung erfolgen, welche keinerlei reduzierende Wirkung

ausübt. Man bereitet sich eine derartige Lösung durch Auflösen von Zinkblech in konzentrierter Salzsäure¹⁾. Die Thioschwefelsäure verwendet man als Aluminiumthiosulfat, welches so stark dissoziiert ist, daß es wie freie Thioschwefelsäure reagiert.

Bevor man mit der Darstellung des Methylenblau beginnt, stellt man sich Lösungen der nötigen Reagenzien dar. Es kommt bei dieser Operation darauf an, daß die Substanzen rasch und bei der richtigen Temperatur zugegeben werden.

Lösung I = 38 g reines Aluminiumsulfat in 60 ccm Wasser.

Lösung II = 52,5 g krystallisiertes Natriumthiosulfat in 50 ccm Wasser.

Lösung III = 57 g Natriumbichromat auf 90 ccm Volumen.

Lösung IV = 20 g Dimethylanilin in 27 g konz. Salzsäure.

Lösung V = 25 g feinst gemahlener Braunstein (MnO_2) mit 30 ccm Wasser zu einem homogenen Teig angeschlämmt.

Die klare neutrale Lösung des p-Amidodimethylanilins wird mit 4 g konz. Schwefelsäure mineralsauer gemacht und 100 g 50 proz. reduktionsneutrale Chlorzinklauge zugegeben.

4 g H_2SO_4
66° Bé
100 g $ZnCl_2$
50 proz.

Den Becher stellt man auf eine Filzunterlage und heizt durch Einblasen von Dampf auf. Unter gutem Rühren gibt man nun bei gewöhnlicher Temperatur Lösung I hinzu, darauf Lösung II und sofort nach 2 Sekunden $\frac{1}{3}$ der Lösung III, entsprechend 19 g Natriumbichromat. Durch Einleiten von trockenem Dampf erhöht man in einer Minute die Temperatur auf 40°, versetzt mit Lösung IV und dem Rest von Lösung III, und heizt rasch auf 70°. Die Lösung wird durch die Bildung der Thiosulfosäure des Bindschädlergrün dunkelgrünblau. Sowie 70° erreicht ist, gibt man die Anschlammung V zu und geht auf 85°.

38 g $Al_2(SO_4)_3$
+ 18 g H_2O
52,5 g $Na_2S_2O_4$
+ 5 H_2O
19 g $Na_2Cr_2O_7$
38 g $Na_2Cr_2O_7$
25 g MnO_2
(ca. 88 proz.)

Der Zusatz des Braunsteins hat den Zweck, die bei dem Ringschluß freiwerdende schweflige Säure in unschädliches Dithionat überzuführen. An Stelle des Braunsteins kann man mit gleichem Erfolge 40 g Kupfervitriol nehmen, wobei das Kuprisalz in unlösliches Cu_2O übergeführt wird.

Bei 85° wird die Lösung schön bronzeglänzend und der gebildete Farbstoff fällt aus der konz. Chlorzinklösung aus. Nach $\frac{1}{2}$ Stunde läßt man auf 50° abkühlen und gibt 70 g konz. Schwefelsäure zu, welche das Mangansalz, das Aluminiumhydroxyd und das Chromoxyd auflöst. Bei 20° filtriert man ab und wäscht mit wenig 10 proz. Salzwasser aus. Das Rohblau löst man in 1 l Wasser bei 100°, filtriert vom Ungelösten ab und fällt das klare Filtrat mit 50 g gewöhnlicher 50 proz. Chlorzinklösung und 150 g Kochsalz. Nach 24 Stunden ist das Chlorzinkdoppelsalz als prächtig rot bronzierender Niederschlag ausgefallen, den man

70 g H_2SO_4
66° Bé

1 Liter H_2O
50 g $ZnCl_2$
50 proz.
150 g $NaCl$

¹⁾ Man behilft sich in der Technik auch in der Weise, daß man die käufliche Chlorzinklauge so lange mit Natriumbichromat versetzt, bis sie gar keine reduzierende Wirkung mehr ausübt. Oft braucht man pro 100 g Zinklauge 100—250 g Bichromat.

abfiltriert und mit etwas 10proz. Salzlösung deckt. Man trocknet bei höchstens 50° und erhält ca. 44 g reinen, konzentrierten Farbstoff.

Technische Bemerkungen. Die Methode, welche beschrieben wurde, stammt von Bernthsen und Ulrich, der auch schon die Verwendung des Aluminiumthiosulfates empfahl. Der Zusatz von Braunstein oder Kupfervitriol ist allgemeiner Brauch. Man fabriziert nicht sehr große Mengen auf einmal, da rasches Aufwärmen wichtig ist. Im Großen wird der fertige Farbstoff meistens nur auf Rahmen oder Bockfiltern filtriert (s. Abb. 15) und nach dem Abtropfen in kleine Säcke gefüllt und zentrifugiert.

Das Methylenblau ist wegen seiner reinen Nuance und Billigkeit sehr geschätzt und wird viel auf tannierte Baumwolle gefärbt. Im Seidendruck

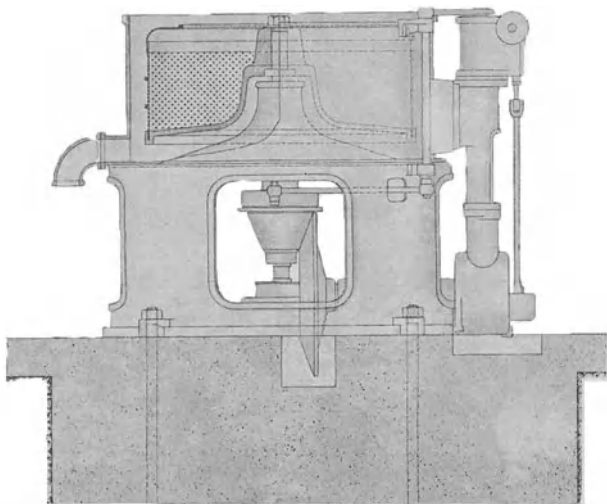


Abb. 27. Zentrifuge mit Untenentleerung.

wird das zinkfreie Methylenblau zur Erzeugung von Ätzartikeln verwendet. Man erhält das zinkfreie Produkt, wenn man das gewöhnliche Methylenblau in Wasser löst, darauf das Zink mit Soda ausfällt und die leichtlösliche Methylenblaubase abfiltriert. Durch Zusatz von Salzsäure und Kochsalz fällt das metallfreie Methylenblau schön krystallisiert aus. Die Krystallisation dauert im Großen

mehrere Tage und wird durch Kühlung mit Bleiröhren, in denen kaltes Wasser zirkuliert, befördert.

Ebenso wichtig wie das zinkfreie Salz ist das Nitroderivat, das Methylengrün. Die Nitrierung wird ganz analog jener des Tropäolins ausgeführt, und zwar kann man ohne weiteres das rohe Chlorzinkdoppelsalz nitrieren.

Man teigt das feuchte rohe Methylenblau, so wie es oben erhalten wurde, mit 50 ccm Wasser und 20 g Salpetersäure von 60% (40° Bé) an und gibt bei 25° 5 g Natriumnitrit in möglichst wenig Wasser zu. Darauf steigert man die Temperatur vorsichtig unter gutem Rühren auf 50°, wo man 2 Stunden beläßt.

Dann verdünnt man mit 200 g gesättigter Kochsalzlösung und filtriert nach 12 Stunden ab. Das Rohprodukt wird in 1 l Wasser von höchstens 60° gelöst, abfiltriert und mit 150 g Kochsalz und 50 g

Roh-Blau
($\frac{2}{15}$ Mol.)
50 ccm H₂O
20 g HNO₃
5 g NaNO₂
ca. 93 proz.
200 g NaCl-
Lösung
1 Liter H₂O
150 g NaCl
50 g ZnCl₂
50 proz.

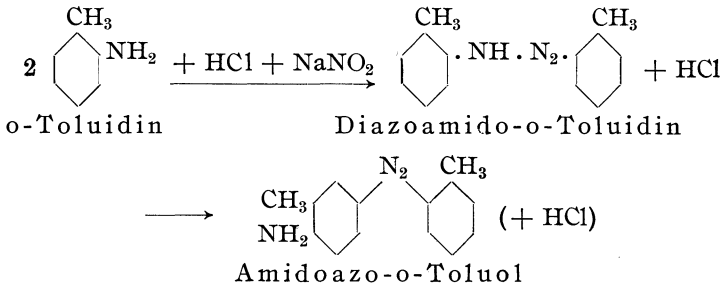
50 proz. Chlorzinklösung gefällt. Nach 12 Stunden filtriert man ab und trocknet bei 45°, bis das Methylengrün eben pulverisierbar ist. Es enthält dann noch ca. 20% Wasser. Wenn man es ganz trocknet, geht die Farbstärke rapid zurück und ein Teil wird unlöslich. Die Ausbeute aus der angegebenen Menge beträgt ca. 38 g konzentriert Ware.

Methylenblau und Methylengrün werden mit Dextrin abgeschwächt, da ein Zusatz von Salz die Löslichkeit zu sehr vermindert. Das Methylengrün dient in erster Linie in Verbindung mit Blauholz-Eisenbeize zum Schwarzfärben der Seide, aber auch auf Zinnphosphat-Charge wird es viel gebraucht. Die damit erzeugten Schwarzfärbungen sind die schönsten und echtsten Seidenschwarz.

Wenn man an Stelle des Dimethylanilins Diäthylanilin oder Dimethyl-o-Toluidin verwendet, so entstehen die reinen grünstichigen Thiazinblau (auch Thioninblau usw.), welche zur Erzeugung reiner Seidenblau dienen. Ihre Bedeutung geht aber durch die Konkurrenz echterer Alizarinfarben etwas zurück. Das unalkylierte Methylenblau, das Diamido-Phenazthioniumchlorid oder Lauthsches Violett, wird in beschränktem Maße für reine Violettöne gebraucht. Man stellt es noch heute nach der alten Methode dar, welche in gemeinsamer Oxydation von Anilin, p-Phenylendiamin und Schwefelwasserstoff mit Eisenchlorid besteht.

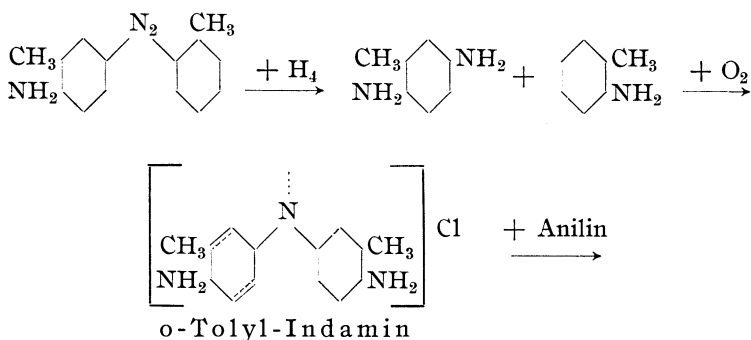
Safranin aus o-Toluidin und Anilin¹⁾.

Die Bildungsweise der Azine und jede des Safranins im besonderen schließt sich sehr eng an jene der Thiazine an (s. S. 185). Von den vielen Methoden der wissenschaftlichen Literatur kommt nur die in Betracht²⁾, bei der, genau wie beim Methylenblau, ein Paradiamin mit einem Monoamin zum Indamin „zusammenoxydiert“ wird, worauf der Ringschluß zum eigentlichen Azinfarbstoff erfolgt. Beim Methylenblau schließt ein Schwefelatom, herrührend aus der Thiosulfosäure, den Thiazinring, beim Safranin tritt an dessen Stelle ein aromatisches Monoamin, meistens Anilin. Der Chemismus wird durch die folgenden Formelbilder erläutert:



¹⁾ Siehe für genauere technische Details: J. Walther, „Aus der Praxis der Anilinfarbenfabrikation“, S. 21 ff., 291 ff. ²⁾ Anthrachinonazine sowie einige Farbstoffe von kleinerer Bedeutung ausgenommen!

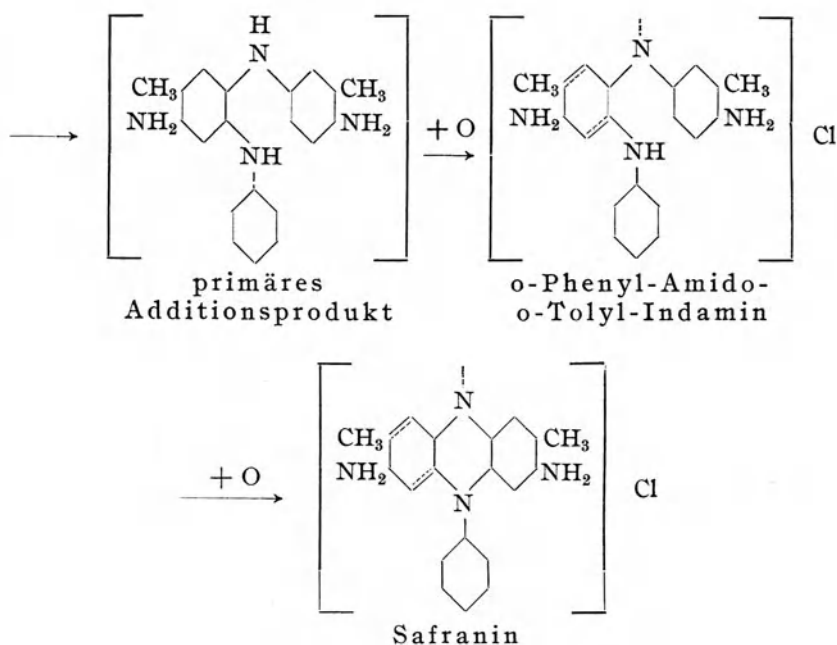
Statt nun das reine Amidoazotoluol zu isolieren, kann man den entstandenen Azokörper ohne weiteres reduzieren. Dabei entsteht ein Molekül p-Diamin, neben 2 Molekülen Monoamin¹⁾. Viele Chemiker ziehen es aber vor, das reine Amidoazo-o-Toluol vorerst abzuscheiden, dieses zu reduzieren und das Gemisch von p-Diamin mit dem Monamin zum Indamin zu oxydieren. Formulierung der Indaminbildung:



Dieses Indamin gibt z. B. mit Schwefelwasserstoff zusammenoxydiert (mit FeCl_3) das Homologe des auf Seite 189 erwähnten Lauthschen Violetts. Als sogenannt chinoides Indamin ist es auch befähigt, ähnlich wie z. B. Benzochinon, sich mit allen möglichen Verbindungen zu kondensieren. Mit Anilin entsteht unter dem oxydierenden Einfluß von Chromsäure oder regeneriertem Manganschlamm (s. S. 158) zuerst ein Kondensationsprodukt, das unter dem Einfluß von mehr Oxydationsmittel zu dem Azin oxydiert wird (Formel s. S. 191).

Zu Anfang der Safraninfabrikation verwendete man als ausgezeichnetes Oxydationsmittel regenerierten Braunstein, herrührend aus der Weldonschen Chlorfabrikation. Später ging man, als der Weldonsche Manganschlamm vom Markte verschwand, zur Chromsäure über, um dann, als durch die Saccharinfabrikation wieder große Mengen an Manganschlamm erhältlich waren, wieder zu diesem zurückzugreifen. Es zeigte sich aber, daß der Weldonschlamm durch den Manganschlamm der Saccharinfabrikation nicht ganz ersetzt werden kann, so daß die Frage heute nicht ganz erledigt ist. Da gleichzeitig der Verbrauch an Safranin zurückging, hat diese Frage an Bedeutung verloren (siehe auch technische Bemerkungen).

¹⁾ Man nimmt im Betriebe aus praktischen Gründen so viel Anilin, daß gerade 1 Mol. Anilin und 1 Mol. o-Toluidin vorhanden ist.



Gemisch von Amidoazotoluol mit Anilin.

54 g o-Toluidin ($\frac{1}{2}$ Mol.) werden mit 24 g Anilin gemischt und mit 50 g HCl von 30% versetzt. Unter stetem mechanischen Rühren versetzt man unter äußerer Kühlung auf 15° tropfenweise innert 2 Stunden mit einer konzentrierten Auflösung von 22 g 100proz. Natriumnitrit, erwärmt dann die Mischung innert 1 Stunde vorsichtig auf 35° und läßt bei 30° mindestens 10 Stunden stehen. Darauf gibt man 60 ccm Wasser hinzu und schüttet von der Salzlösung ab, die noch ganz wenig Nitrit enthält.

54 g
o-Toluidin
24 g Anilin
50 g HCl
30 proz.
22 g NaNO₂
100 proz.

Das ölige Gemisch von Anilin und Amidoazotoluol wird nun mit 180 g 30proz. Salzsäure und gleich viel Wasser versetzt, worauf man langsam 100 g Eisenpulver einstreut. Die Temperatur soll unter 25° bleiben.

180 g HCl
30 proz.
ca. 100 g Fe

Man hält nun so lange auf dieser Temperatur, bis eine kleine Probe, die mit wenig Äther extrahiert wird, das Extraktionsmittel gar nicht mehr färbt. Sollte dies nicht in 1 Stunde der Fall sein, dann gibt man noch etwas Eisen zu. Die vollkommen reduzierte Lösung wird nun filtriert und auf 600 ccm gestellt. Diese Mischung, enthaltend je ca. 1 Mol. Anilin, o-Toluidin und p-Diamin (Gemisch von Phenyl- und

110 g CaCO_3 o-Toluylen-p-Diamin) wird nun mit 110 g feinpulverisierter Kreide versetzt, und, wenn die Kohlensäureentwicklung beendet ist, mit Wasser und Eis auf 1 l gestellt. Die Temperatur betrage höchstens 0° . Darauf versetzt man unter gutem Rühren innert 5 Minuten mit einer Auflösung von 100 g Natriumbichromat in 400 ccm eiskaltem Wasser, worauf man 12 Stunden ruhig weiter rührt. Es ist gut, über Nacht stehen zu lassen, worauf man durch Einblasen von Dampf oder in einer Porzellanschale $\frac{1}{2}$ Stunde zum lebhaften Kochen erhitzt. Darauf filtriert man durch eine große Nutsche in einen vorgewärmten Stutzen und wäscht den voluminösen Rückstand mit $\frac{1}{2}$ l kochendem Wasser aus. Das klare Filtrat wird mit ca. 450 g Kochsalz portionenweise gefällt und nach dem Erkalten das rohe Safranin abfiltriert. Der Farbstoff ist noch mit verschiedenen Nebenprodukten verunreinigt, welche entfernt werden müssen. Zu diesem Zwecke löst man den Filterkuchen in 1 l kochendem Wasser und gibt vorsichtig so lange eine Lösung von 2 g Natriumbichromat in 50 ccm 50proz. Schwefelsäure zu, bis eine abfiltrierte Probe eben so rein erscheint wie Safranin-Blaustich. Darauf filtriert man die ganze Flüssigkeit, versetzt mit ca. 15 g calcinierter Soda (Lackmus soll eben von der ausgesalzenen Flüssigkeit gebläut werden) und fällt mit 15% Kochsalz aus. Der Farbstoff wird filtriert, gepreßt und wiegt nach dem Trocknen ca. 40 g.

Man kann das Produkt noch weiter reinigen, wenn man es aus Wasser und Alkohol umkrystallisiert. Dabei ist es günstig, den feuchten Preßkuchen mit dem Eigengewichte an Sprit zu verrühren, worauf man kochend löst und wenn nötig noch etwas Wasser zugibt. Die Ausbeute an krystallisiertem Safranin beträgt ca. 25 g.

Technische Bemerkungen. Die Bedeutung der Safranine ist in den letzten Jahren zurückgegangen und zudem der Preis so gesunken, daß diese Fabrikation von den meisten Fabriken verlassen wurde. Die Reduktion wurde auch mit Zinn und Salzsäure ausgeführt, wobei das Zinn immer wieder mit Zinkstaub regeneriert wurde. Bei dem alten Verfahren wurde, wie oben erwähnt, mit regeneriertem Braunstein (zusammen mit Oxalsäure) oxydiert. Die Reinigung des Farbstoffes wurde mit Schwefelnatrium vollzogen.

Das Chromoxyd, das noch mit großen Mengen an Eisenoxyd gemischt ist, kann bei der Safraninfabrikation nicht wie bei der Fabrikation des Anthrachinons, oder bei den Säureviolett, ohne weiteres in Chromisalz für Gerbereizwecke verwandelt werden. Daher ist man gezwungen, den getrockneten Filterpressenrückstand mit Salpeter und Soda immer wieder zu Calciumnatriumbichromat zu regenerieren. Diese Operation erfolgt entweder in flachen gußeisernen Röstpfannen, oder besser in den bekannten mechanischen rotierenden Oxydationsapparaten, die an anderen Orten genau beschrieben sind (siehe z. B. L. Wickop, Die Herstellung der Alkalibichromate).

Die Safranine werden noch heute in ziemlichen Mengen für tannierte Baumwolle gebraucht, aber auch für Papier haben sie eine gewisse Bedeutung

erlangt, wo sie wegen der reinen Nuance und der großen Billigkeit verwendet werden.

Aus Gemischen mit mehr oder weniger Anilin fabriziert man gelbstichigere Marken. Verwendet man an Stelle des p-Diamidotoluols das p-Amidodimethylanilin (s. Methylenblau), dann entstehen die blaustichigen Clematine, die einst in bedeutenden Mengen verbraucht wurden. Da die Safranine mindestens eine freie Amidogruppe besitzen, kann man sie diazotieren und mit allen möglichen Phenolen und Aminen kuppeln. Es entstehen so die wichtigen Indoine, die stark basische Farbstoffe darstellen und für Baumwolle und Seide unter verschiedenen Namen gebraucht werden (Indoin, Janusschwarz usw.).

Es ist hier der Ort, noch eine Bemerkung allgemeiner Art über das Farbstoffgebiet zu machen, da sich gerade die Fabrikationsverhältnisse und -Bedingungen bei den Safraninen und seinen Verwandten im Laufe der Zeit stark verschoben haben. Ich habe einleitend erwähnt, daß die Wahl des Oxydationsmittels beim Safranin in unfreiwilliger Weise geändert wurde. Mit dem Verschwinden der Leblanc-Soda verschwand auch das geeignetste Oxydationsmittel für das Safranin. Derartige mehr oder weniger freiwillige Änderungen vollziehen sich in der Chemie der organischen künstlichen Farbstoffe sozusagen fortlaufend unter unsern Augen, und es ist für eine Farbenfabrik daher wichtig, für ein Produkt immer eine nicht versagende Bezugsquelle zu haben, und andererseits für alle Nebenprodukte genügenden Absatz zu finden.

Ich will einige typische Beispiele nennen, damit sich der angehende Farbenchemiker ein Bild von dieser wichtigen Frage machen kann. Wir haben im Verlaufe der kurzen Ausführungen in diesem Buche verschiedene Produkte kennen gelernt, deren Verfahren uns immer mehr als ein Hauptreaktionsprodukt ergibt. Ich will dabei gar nicht an die anorganischen Nebenprodukte, wie schweflige Säure, Glaubersalz oder Thiosulfat denken, sondern nur jene Substanzen im Auge behalten, die wir als eigentliche Zwischenprodukte der Farbenindustrie zu betrachten gewohnt sind.

Man erhält z. B. bei der Fabrikation der Clevesäuren und der Naphthylaminsulfosäuren 1.8 und 1.5 immer ein ziemlich konstantes Verhältnis der verschiedenen Isomeren, die unbedingt verwertet werden müssen. Nur in ganz seltenen Fällen ist man gezwungen, eines der Reaktionsprodukte auf die Seite zu stellen, um zuzuwarten, bis sich eine lohnende Verwertung zeigt. Bei den eben erwähnten Säuren liegt die Sache sehr einfach, da man daraus, falls die Eine sich anhäufen sollte, billige Azofarben mit β -Naphthol erzeugt, die man entweder als solche oder dann in Schwarzmischungen ohne Verlust verkaufen kann. Nicht

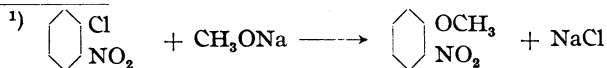
so einfach liegen die Dinge beim o- und p-Toluidin. Als das Safranin in großen Mengen verbraucht wurde, häufte sich das p-Toluidin derartig an, daß die Erfindung des Dehydrothio-p-Toluidins als eine große Erleichterung empfunden wurde. Mit dem Rückgange des Safraninverbrauches entstanden so große Vorräte an o-Toluidin, daß man von den Anilinölfabriken nur dann billiges p-Toluidin erhielt, wenn man gleichzeitig eine bestimmte Menge an o-Toluidin bezog, dessen Preis zeitweise unter 50 Rappen sank. Ebenso fiel der Preis des m-Toluidins wegen Nichtgebrauch unter 1 Franken. Dann war eine Zeitlang die Toluidinfrage bedeutungslos, weil man aus dem o-Nitrotoluol das Trinitrotoluol erzeugte, das in großen Mengen als Granatfüllung verwendet wurde.

Auch beim o- und p-Nitrochlorbenzol liegt der Fall ganz ähnlich. Eine Zeitlang überzog die Nachfrage nach p-Nitrochlorbenzol jene des Orthoproduktes um ein Bedeutendes. Dann verschlang das Schwefel-schwarz T derartige Quantitäten an Dinitrochlorbenzol, daß jede Menge an Mononitroprodukt glatt verbraucht wurde. Mit der zunehmenden Konkurrenz in Schwefelschwarz T wurde die Frage wieder akut, große Mengen an ortho-Nitrochlorbenzol entstanden, bis die Darstellung des o-Nitroanisoles¹⁾ zwecks Fabrikation des o-Dianisidins einen so großen Bedarf an dem Orthoprodukt bedang, daß man wieder nicht wußte, was mit dem Paraproducte anzufangen. Vielleicht bietet die auf S. 78 genannte Fabrikation des p-Nitranilins einen neuen Ausweg aus dem Dilemma.

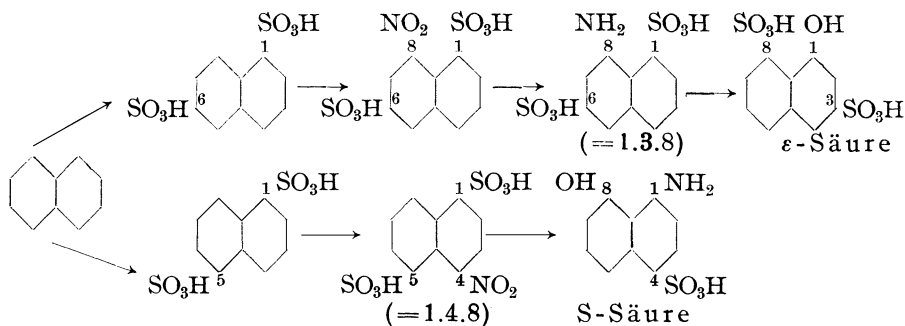
Ähnliche Fälle bieten die gleichzeitige Entstehung von R-Salz neben G-Salz, ferner die Bildung von Ortho- neben Para-Nitrophenol u. a. m. In vielen Fällen ist es möglich, durch eine andere Fabrikationsmethode ein Produkt zu unterdrücken. Ich erinnere an die beiden Methoden der Fabrikation des Amido-G-Salzes (Seite 40 und 44). Auch kann man z. B. die Amidonaphtholsulfosäure 1.8.4 entweder über die Naphthylaminsulfosäure 1.8 gewinnen (Seite 34) oder auch man geht vom Naphthalin aus, welches in die Disulfosäure verwandelt und nitriert wird. (Formulierung s. S. 195.)

Daneben entsteht noch eine gewisse Menge an β -Nitrosäure, welche durch Reduktion die Naphthylamindisulfosäure 2.4.8 ergibt.

Diese wenigen, aber charakteristischen Beispiele mögen genügen, um zu zeigen, daß bei vielen Farbstoffen je nach der Nachfrage neue Probleme auftauchen können, die unter Umständen jahrelang der Lösung harren²⁾.



2) Siehe auch die Bemerkung über o-Chlorbenzoesäure auf S. 155



10. Zusammenstellung der wichtigsten Methoden.

Sulfurierungsmethoden.

1. Man läßt konzentrierte Schwefelsäure auf eine aromatische Substanz einwirken.
2. Man läßt SO₃-haltige Schwefelsäure (Oleum) auf eine aromatische Substanz einwirken.
3. Man erhitzt das saure Sulfat einer Amidverbindung auf höhere Temperatur (Backprozeß).
4. Man sulfuriert mit Chlorsulfonsäure.
5. Man verwandelt eine Nitrosoverbindung in die Hydroxylaminosulfosäure und diese wiederum in die Amidooxysulfosäure.
6. Man ersetzt ein leicht bewegliches Chloratom in einer aromatischen Substanz mit Sulfit durch die Sulfogruppe.

Nitrierungsmethoden.

1. Man nitriert direkt mit konzentrierter Salpetersäure.
2. Man sulfuriert zuerst den zu nitrierenden Körper und verdrängt durch energische Einwirkung von Salpetersäure, häufig unter Mitwirkung von Schwefelsäure, die Sulfogruppe durch NO₂.
3. Man nitrosiert ein Amin und oxydiert mit verdünnter Salpetersäure zum Nitramin, welches sich in den Nitrokörper umlagert.
4. Man erhitzt ein Diazoniumnitrat mit verdünnter Salpetersäure.

Reduktionsmethoden.

1. Man reduziert mit Eisen und Wasser, in Gegenwart von viel, wenig oder gar keiner Säure; auch mit Natronlauge.

2. Man reduziert mit Schwefelwasserstoff und dessen neutralen und sauren Salzen (Nitrophenolsulfosäuren).
3. Man reduziert mit schwefliger Säure.
4. Man reduziert mit Zink, Zinkstaub oder Zinn.
5. Man reduziert mit naszierendem elektrolytischen Wasserstoff.
6. Man reduziert (selten) mit $\text{Fe}(\text{OH})_2$.
7. Man reduziert mit Hydrosulfit (Anthrachinonreihe).

Oxydationsmethoden.

1. Man oxydiert mit Luftsauerstoff.
2. Man oxydiert mit Chromsäure.
3. Man oxydiert mit MnO_2 oder Manganschläm (Mn₃O₄).
4. Man oxydiert mit Natriumhypochlorit in alkalischer Lösung.
5. Man oxydiert mit Salpetersäure und salpetriger Säure.
6. Man oxydiert indirekt durch Chlorieren und nachträgliches Behandeln der Chloride mit Wasser.
7. Man oxydiert mit Bleisuperoxyd (PbO_2).
8. Man oxydiert mit Nitrosylschwefelsäure (Aurine, Sandmeyer).
9. Man oxydiert mit salzsaurem Eisenchlorid (Helvetiablau, Bildung von Sulfonen aus Sulfinsäuren und p-Diaminen).
10. Man oxydiert mit Bichromat + Ferrosalz (Safranin, auch Methylenblau usw.).
11. Man oxydiert mit einem Überschuß einer zu kondensierenden Komponente (Nitrosodimethylanilin bei der Oxazinbildung).

Alkalischmelzen.

1. Man schmilzt offen mit Ätznatron, Ätzkali oder Gemischen der beiden.
2. Man schmilzt mit Natriumamid, allein, oder mit Ätznatronätzkali (Indigo).
3. Man schmilzt mit wässrigem Alkali unter Druck.
4. Man schmilzt unter Zusatz eines Oxydationsmittels (Alizarin, Indanthren).
5. Man schmilzt mit CaO (welches in der Anthrachinonreihe den Eintritt weiterer Hydroxylgruppen verhindert).

Arten der Kuppelung.

1. Man kuppelt mit Soda.
2. Man kuppelt mit Ätznatron.

3. Man kuppelt mit Soda und gibt nachträglich Ätznatron oder Ammoniak zu.
4. Man kuppelt mit CaO oder MgO, besonders bei Nitroamidokörpern (Sandmeyer).
5. Man kuppelt mit essigsaurem Natron als säurebindendem Mittel (das Acetat kann meistens durch Formiat ersetzt werden, das aber neutralisiert werden sollte).
6. Man kuppelt mineralsauer, ohne die Säure abzustumpfen, oder man stumpft die Mineralsäure vorsichtig mit Soda oder Acetat ab.
7. Sehr leicht oxydierbare Substanzen kuppelt man unter Petroleum (1.5-Dioxynaphthalin).

III. Technische Angaben.

11. Über die Vakuumdestillation im Laboratorium und im Betriebe.

Die Destillation unter vermindertem Druck, einfach Vakuumdestillation genannt, gehört zu den wichtigsten Operationen der Farbentechnik. Man destilliert gewisse Produkte unter vermindertem Drucke, weil sie sich bei dem Siedepunkte unter gewöhnlichem Atmosphärendruck zersetzen, aber auch, weil die Vakuumdestillation andere Vorteile bietet. Durch die niedrigere Siedetemperatur sind die Strahlungsverluste geringer, ferner kann man häufig, statt mit Feuer, mit Dampf heizen, so daß die Apparatur irgendwo im Betriebslokal aufgestellt werden kann und eine Feuersgefahr ausgeschlossen ist. Dazu kommt noch eine sehr wichtige Tatsache, die allein schon genügen würde, viele Substanzen unter vermindertem Drucke zu verarbeiten, nämlich die leichtere Trennung von Gemischen, die aus Körpern bestehen, die nahe beieinanderliegende Siedepunkte haben. So ist man nur durch die Destillation im Vakuum befähigt, die drei isomeren Nitrotoluole befriedigend zu trennen, und auch die Alkylbenzylaniline lassen sich nur im Vakuum glatt in die einzelnen Bestandteile zerlegen.

Während die Fraktionieraufsätze des Laboratoriums aus altbekannten Konstruktionen bestehen, hat sich in der Technik mit der Zeit eine neue und komplizierte Apparatur ausgebildet. Die alten Kolonnen, bei denen die aufströmenden Gase eine entgegenströmende Flüssigkeit durchbrechen mußten, wodurch sie gewaschen, dephlegmiert, wurden, sind auf dem Aussterbeetat und werden immer mehr durch moderne und leistungsfähigere Kolonnen ersetzt. Das Prinzip, welches diesen Kolonnen zugrunde liegt, ist folgendes. Die Dämpfe sollen einen möglichst großen Weg in der herunterströmenden Flüssigkeit zurücklegen, aber einen kleinen Widerstand antreffen. Ferner soll die herunterfließende Flüssigkeit fein verteilt sein, damit die Oberfläche, an welcher der Austausch der verschieden hoch siedenden Substanzen stattfindet, groß sei. Man unterscheidet heute zwei wichtige Konstruktionen. Erstens die Kolonne von Kubierschky, durch welche die

Gase im Zickzack geführt werden und dabei durch einen richtigen Regen der entgegenströmenden Flüssigkeit wandern. Die Abb. 20a und 20b zeigen im Schnitt zwei Ausführungsformen dieser außerordentlich leistungsfähigen Apparatur. Sie dient nicht nur zur fraktionierten Destillation, sondern auch zum Herauswaschen von Ammoniak aus dem Gaswasser, zur Gewinnung von Brom aus der Staßfurter Endlauge und für viele andere Zwecke. Wenn man sie für die Destillation verwendet, verschließt man die obere Einflußöffnung und kühlt den obern Teil der Kolonne durch Berieselung, während der Rest ($\frac{9}{10}$ — $\frac{19}{20}$) isoliert wird.

Die andere Konstruktion stammt von F. Raschig und besteht einfach aus einer Turmfüllung von kleinen Zylindern, welche ebenso hoch als breit sind. Füllt man derartige Zylinder in einen Turm, so legen sie sich regellos, wie die Abb. 20c andeutet, in die Kolonne, wodurch die Oberfläche, welche Gase und Flüssigkeit bestreichen müssen, sehr groß wird.

Das Vakuum erzeugt man durch Stiefelpumpen, die gestatten, auf ca. 50 mm Druck Quecksilbersäule zu kommen. Niedrigere Drucke, bis ca. 8 mm, bekommt man durch Hintereinanderschalten von zwei Pumpen. Aber auch hier vollzieht sich ein Wandel. In den letzten Jahren braucht man in steigendem Maße moderne Rotationspumpen, wie z. B. die ausgezeichnete Pumpe der Schweiz. Lokomotiv- und Maschinenfabrik in Winterthur, deren Kompressor und Vakuumpumpe (System Witte) auf Abb. 41 zeigt. Die Wirkungsweise ergibt sich aus der schematischen Skizze. Die beweglichen Schieber schließen ein bestimmtes Volumen Luft ein und drängen es gegen die Auspufföffnung, wodurch es komprimiert wird. Die Maschine ist doppelwirkend, kann also als Kompressor oder als Vakuumpumpe verwendet werden. Man erzielt damit 4 Atmosphären Überdruck und ca. 12 mm Vakuum. Der Apparat muß gekühlt werden, wie auch aus der Abbildung hervorgeht. Man kuppelt ihn direkt auf den Drehstrommotor, welcher 1500 bis 2000 Touren pro Minute macht, und der Verlust durch die Kraftübertragung ist minimal. Auch hier werden oft 2 Rotationspumpen hintereinander geschaltet.

Wenn es sich darum handelt, flüssige Substanzen im Vakuum zu destillieren, so verwendet man einfache Kessel von oft sehr großen Dimensionen. So destilliert man z. B. im Vakuum bis 20 000 kg Anilin in Kesseln mit vielen Dampfschlangen. Nicht so große Mengen kann man destillieren, wenn es sich um β -Naphthol oder Ähnliches handelt. Zwar destilliert man auch hier 2000 kg und darüber, wobei man aber eine andere Apparatur verwenden muß. Die hohe Destillationstemperatur des β -Naphthols gestattet es nicht, mit Dampf zu heizen, obschon auch hier Versuche mit Frederkingapparaten vielversprechend sind.

Man heizt mit Feuer, und zwar ist die Gasfeuerung wegen ihrer leichten Regulierbarkeit allen andern überlegen. Sehr oft arbeitet man ohne Ölbad, riskiert dann aber, daß das zurückbleibende Pech verbrennt, sich nur schwierig aus dem Kessel entfernen läßt und wertlos wird¹⁾. Es ist im Großen unnötig, während der Vakuumdestillation Luft einzuleiten, da keinerlei Stoßen eintritt. Dagegen muß die ganze Apparatur gut isoliert werden und alle Röhren, in welchen Verstopfungen eintreten können, leicht zugänglich und heizbar sein. Der Rezipient ist durch den Doppelmantel heiz- und kühlbar. Durch ein Steigrohr drückt man nach beendeter Destillation die flüssige Masse aus dem Kessel in verschlossene Formen, damit man durch die ausgestoßenen Dämpfe nicht belästigt wird. Zwischen Pumpe und Rezipienten schaltet man einen großen Windkessel, der Wasser und auch Sublimat aufnimmt. Besonders beim β -Naphthol gehen größere Mengen an feinem Schnee über, die die Pumpe verschmieren würden.

Bei großen Apparaturen benützt man verschiedene Thermometer. Eines geht bis auf den Boden des Destillationskessels und erlaubt, die Temperatur des rohen Gemisches zu beobachten. Man erkennt daran, ob die Destillation bald beginne und ob sie beendet ist. Wenn nämlich die Temperaturdifferenz zwischen dem übergehenden Dampfe und dem Rückstand im Kessel über 50° beträgt, ist es Zeit, abzubrechen, da man sonst das Pech verbrennt.

Die Abb. 28 stellt eine Apparatur für die Destillation von β -Naphthol dar. Sie besitzt Gasheizung (3 Gasleitungskränze) und ist für ca. 1000 kg berechnet. Eine solche Destillation dauert etwa 4 Stunden. Das Pech macht rund 5% des Rohnaphthols aus. Man läßt das Naphthol in zuckerhutähnlichen Formen erstarren und schleudert es, nachdem es vorher gebrochen wurde.

Für Flüssigkeiten verwendet man Schlangenkühler oder auch gerade Röhrenkühler, welche ein Röhrenbündel von 20—30 Stücken enthalten. Man kann derartige Kühler auch heizen, so daß man auch Diphenylamin oder andere leichtschmelzende Produkte damit verarbeiten kann, wenn man es nicht vorzieht, sie mit Wasserdampf zu destillieren (s. S. 106).

Häufig bringt man auch an dem absteigenden Teil des Kühlers ein Schauglas an, durch welches man den Flüssigkeitsstrahl genau beobachten kann.

Im Laboratorium bewährt sich die auf Abb. 29 S. 203 skizzierte Anordnung sehr gut. Der Destillationskolben aus gutem Glas besitzt einen doppelten Hals für die feine Capillare und für das Thermometer. Durch

¹⁾ Naphtholpech ist ein großes Handelsprodukt. Es ist eine schwarze, glasglänzende, spröde Masse, die als Isolationsmaterial für Verbindungsmuffen von Elektrizitätskabeln dient.

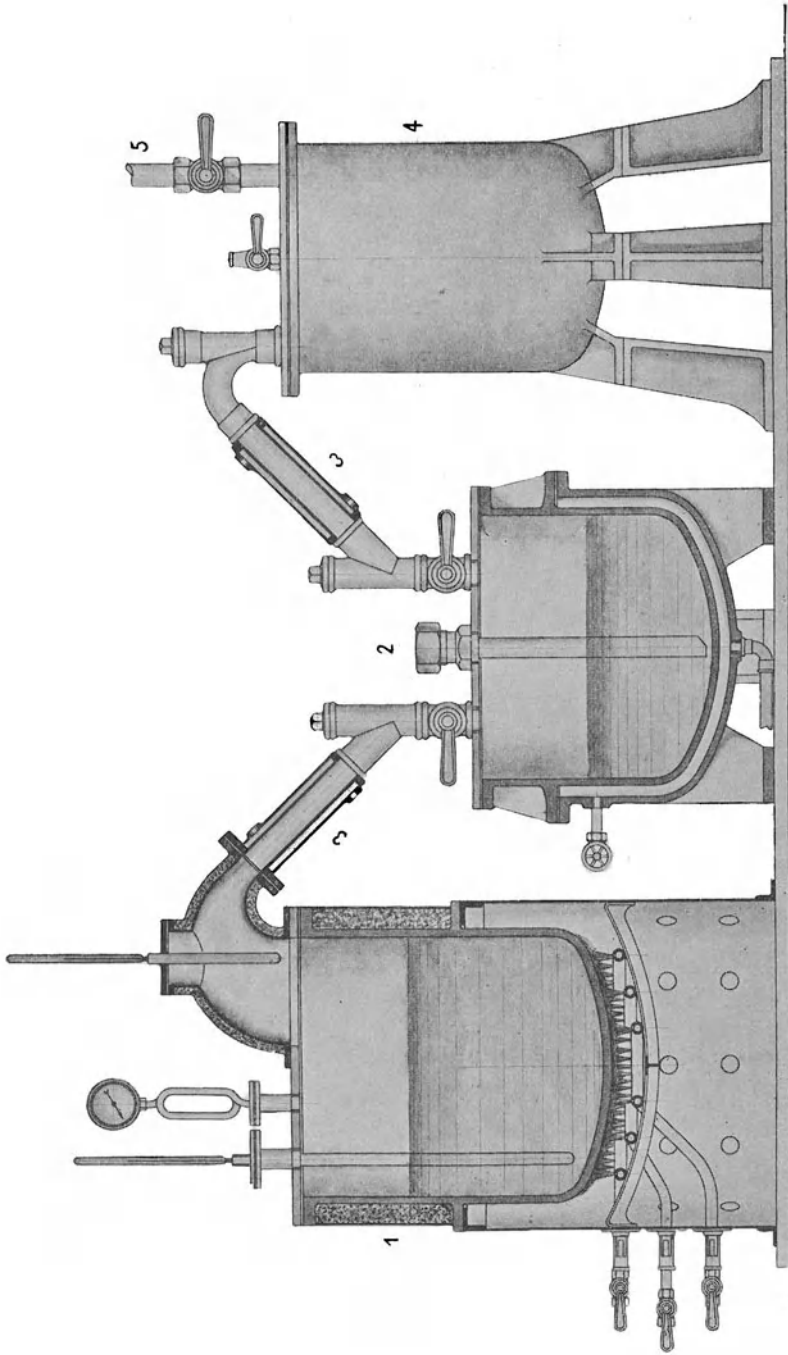


Abb. 28. Vakuumdestillations-Einrichtung für Substanzen, die leicht erstarren (Naphthole, Phenylendiamin usw.).
1 Destillationsgefäß, 2 Rezipient mit Dampf- oder Kühlmantel, 3 dampfgewärmte Röhren, welche das Erstarren verhindern, 4 Windkessel für Wasser und Sublimat, 5 zur Pumpe.

diesen wird zugleich verhindert, daß Spritzer übergehen. Niemals heizt man direkt, sondern immer im Ölbad, dessen Temperatur 30—40° höher ist als die Destillationstemperatur. Die Capillare wird aus einem gewöhnlichen dünnen Glasrohr ausgezogen und soll leicht beweglich wie ein Seidenfaden sein. Sie soll den Boden des Kolbens gerade berühren und oben mit einem Capillarschlauch und einer Schraubenzwinde verschlossen sein. Während der Destillation läßt man gerade so viel Luft in den Kolben, daß sie ruhig verläuft.

Als Rezipient verwende man keine komplizierten Gefäße, sondern einen Destillierkolben mit langem Hals. Sollen verschiedene Fraktionen aufgefangen werden, dann unterbricht man die Destillation und wechselt das Gefäß, was wenige Sekunden dauert. Die Kühlung ist aus der Skizze ersichtlich. Das Manometer wird nicht in den Kreis der Pumpe angeschlossen, sondern damit keine Flüssigkeit hineinkommt, an eine besondere Röhre. Wichtig ist ein sogenannter Sicherheitshahn, der sofort gestattet, ein wenig Luft einzulassen, wenn die Flüssigkeit im Destillationskolben heraufsteigen will. Dadurch kann jede Destillation in kurzer Zeit bewältigt werden. Die Pumpe soll durch ein großes Sicherheitsgefäß von der Destillationsapparatur getrennt sein. Ich empfehle auch, die Wasserstrahlpumpe an der Hauptleitung anzubringen, damit sie von Druckschwankungen unabhängig ist.

Ausführung der Destillation. Man erhitzt das Ölbad auf die richtige Temperatur und setzt die Pumpe in Bewegung. Anfangs geht meistens Wasser oder Lösungsmittel über, so daß man das Vakuum vermindern muß, was durch den Sicherheitshahn leicht möglich ist. Mit der Zeit tritt ruhiges Schmelzen ein und man reguliert die Capillare, durch welche ein lebhafter Strom kleinster Luftblasen strömen soll. Mit der Zeit beginnt die Destillation, welche bei Flüssigkeiten keine Schwierigkeiten bereitet, dagegen verstopft sich bei festwerdenden Substanzen, wie β -Naphthol, Naphthylamin usw., das Übergangrohr leicht. Man erhitzt daher schon, bevor die Destillation beginnt, den Kolbenhals, damit die ersten Tropfen überhitzt werden. Unter Umständen muß man sogar die Stelle mit dem Korke mit der Bunsenflamme erhitzen, um den Durchgang des Destillates zu erzwingen. Bei gutem Glas besteht aber keine Gefahr des Zerspringens, immerhin ist es ratsam, immer eine Schutzbrille zu tragen. Die Destillation soll rasch vonstatten gehen. Man destilliert z. B. 200 g β -Naphthol in 15—20 Minuten, wobei man den Rezipienten leicht kühlt. Das Manometer schließt man von der Apparatur ab und prüft nur von Zeit zu Zeit, ob das Vakuum richtig ist. Oft versuchen Anfänger, ihre Apparate mit Paraffin, Kollodium und andern Substanzen zu verschmieren, um sie dicht zu erhalten, was aber als Unfug bezeichnet werden muß.

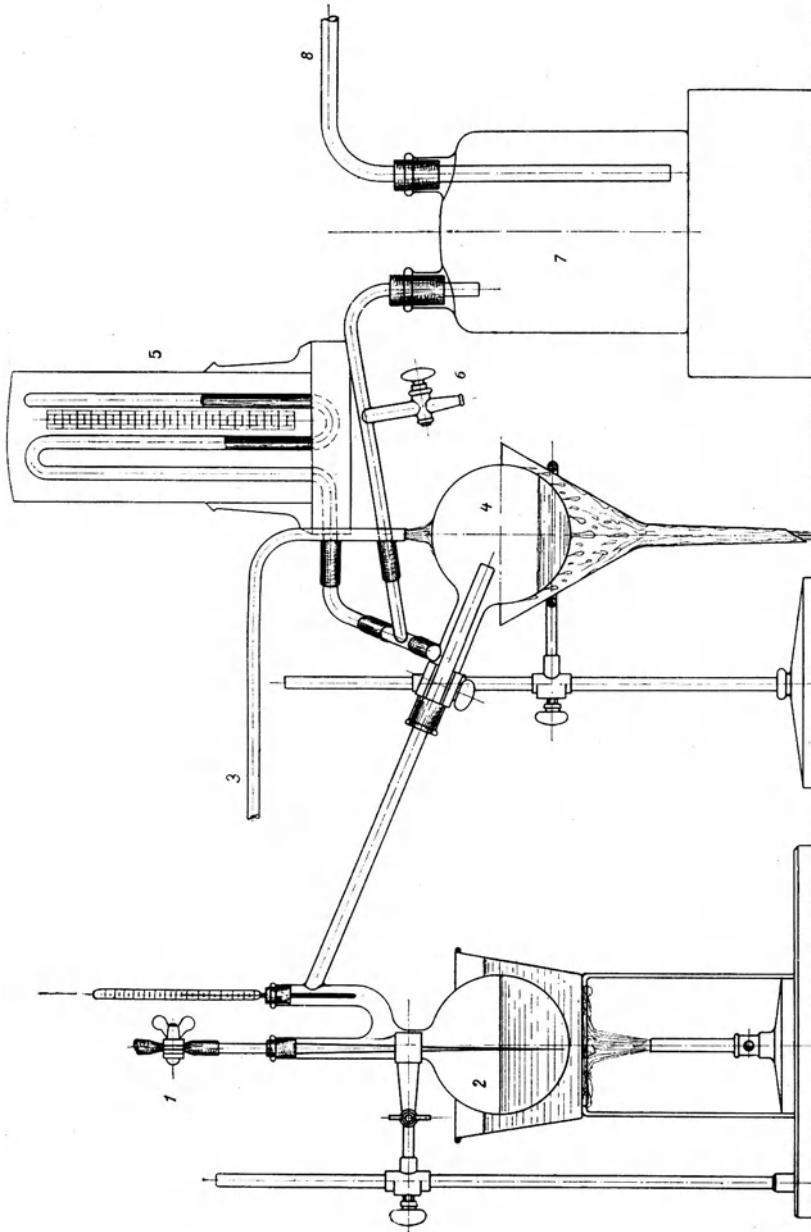


Abb. 29. Schematische Darstellung der Vakuumdestillation im Laboratorium.

- 1 Schraubenquetschhahn, 2 Capillare und Anschließkolben, 3 Wasserkühlung, 4 Rezipient, 5 Manometer, 6 Sicherheitshahn, 7 Sicherheitsgefäß, 8 zur Vakuumpumpe.

Am einfachsten ist es, die guten Korke vorher mit heißem, hartem Paraffin vollständig zu tränken, worauf eine weitere Dichtung ganz unnötig ist. Nur bei Destillationen im Hochvakuum muß man Kautschukstopfen verwenden, oder besser zusammengeschmolzene Apparaturen gebrauchen.

Die destillierte Substanz schmilzt man durch Erwärmen über freier Flamme und gießt die Flüssigkeit in eine kleine Porzellanschale. Die erstarrte Masse ist rein und muß nicht mehr umkristallisiert werden.

12. Über die Konstruktion und Verwendung von Autoklaven.

Autoklaven oder Druckgefäße werden überall da verwendet, wo die Temperatur über den Siedepunkt eines Stoffes gesteigert werden muß, oder wo sich beim Erhitzen Gase entwickeln, welche für die Reaktion wesentlich sind. In der Farbentechnik kommen in erster Linie wässrige Lösungen und Mischungen in Betracht, aber auch Alkohol und Chloralkyle spielen eine wichtige Rolle. Die Drucke steigen bis zu 60 Atmosphären und die Temperaturen gegen 300°. Höher zu gehen, verbietet im allgemeinen die Apparatur.

Man verfertigt stehende und liegende Autoklaven mit oder ohne Rührwerk. Wenn die Mischung homogen ist, braucht man nicht zu rühren; wenn sich aber verschiedene Schichten bilden oder feste und flüssige Substanzen zusammen verarbeitet werden, ist ununterbrochenes Rühren unerlässlich. Als Typus einer Druckreaktion, bei welcher kein Rühren erforderlich ist, nenne ich die Fabrikation des Dimethylanilins; als Reaktionen, bei welchen immer gerührt wird, alle Alkalischemelzen.

Die Druckgefäße sind zylindrische Hohlkörper von 100—10 000 l Inhalt mit Flansch, auf welchem der Deckel mit Schrauben und Schraubenmuttern befestigt wird. Ihr Boden ist der größeren Festigkeit wegen meist halbkugelförmig. Sie werden fast immer aus Eisen, und zwar aus Gußeisen oder Stahlguß, hergestellt. Der letztere bietet die größere Betriebssicherheit bei hohen Drucken (s. auch über Stahl und Eisen bei den Konstruktionsmaterialien). Neben Gußeisen und Stahl verwendet man auch Blech. Druckgefäße aus Blech werden in Wandstärken bis zu 40 mm verfertigt. Sie werden entweder genietet oder dann autogen geschweißt. Die Abneigung vieler Farbenfabriken gegenüber geschweißten Autoklaven ist ganz unberechtigt und erklärt sich einfach dadurch, daß am Anfang die Technik des autogenen Schweißverfahrens nicht vollkommen war.

Den schwachen Punkt jedes Autoklaven bilden die Schraubenbolzen, die daher immer aus bestem, handgeschmiedetem Flußeisen gefertigt werden. Der Deckel besitzt aufgegossene Stützen, wie die Abb. 30 und 31 S. 205 u. 206 deutlich zeigt. Diese dienen zum Festschrauben der Armaturen

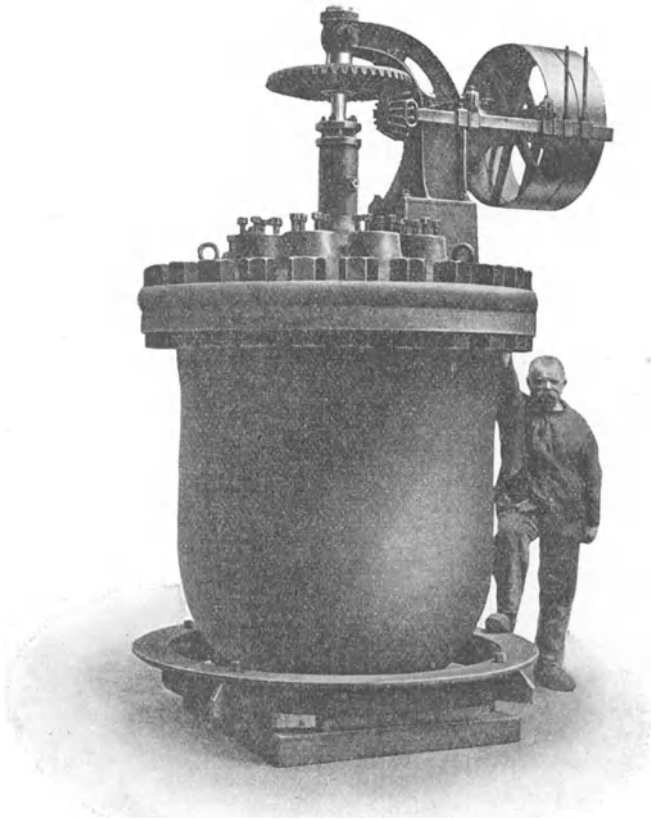


Abb. 30. Großautoklav aus Stahlguß von v. Roll.

Inhalt 1500 Liter; Maximaldruck 40 Atmosphären. (Die Stopfbüchse ist zu nahe an dem Rührbock, wodurch das Verpacken schwierig ist.)

und der Stopfbüchse des Rührers. Der Rührbock, welcher das Getriebe trägt, soll so hoch sein, daß die Verpackung der Stopfbüchse jederzeit leicht nachgesehen und erneuert werden kann. Die Stopfbüchse selbst, durch welche die Rührerwelle hindurchgeht, soll möglichst einfach konstruiert und mit Wasser gekühlt werden. Es werden auch hohle Stopfbüchsen gegossen, durch welche das Wasser zirkuliert. Ölzirku-

lationskühlung oder Labyrinthdichtungen, wie sie bei den Dampfturbinen mit Erfolg gebraucht werden, sind hier unnötig, da die Voraussetzungen ganz andere sind. Die Deckelstutzen tragen neben 2 Manometern und 2 Thermometern noch 2 Ablaßventile mit Stahlkegel.

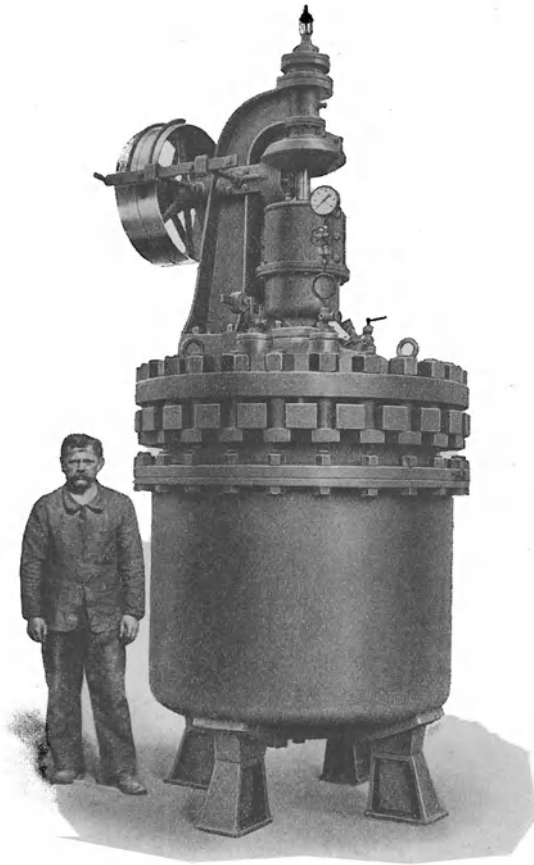


Abb. 31. Großautoklav aus Gußeisen mit Dampfheizung von Gebr. Sulzer.

Inhalt 1400 Liter; Maximaldruck 25 Atm. Die wassergekühlte Stopfbüchse ist infolge des hohen Rührbockes leicht zugänglich. Man sieht oben rechts einen Hahn, durch den man Proben entnehmen kann.

Man ist in den letzten Jahren, im Einverständnis mit den Fachleuten, in gewissen Fällen von den Sicherheitsventilen abgekommen, weil diese nicht richtig funktionieren und Grund zu beständigem Ärger geben. Durch Verwendung von je 2 Thermometern und Manometern hat man ein genügendes Mittel, die Operation genau zu verfolgen. An großen Autoklaven bringt man am Deckel auch eine besondere Öffnung, das Füllloch (Mannloch) an, und nur dieses wird regelmäßig geöffnet. Die Dichtung des Deckels geschieht mit einem besonderen Dichtungsring, der in den Flansch des

Autoklavenkörpers eingelassen wird. Als Dichtungsmaterial verwendet man Kupfer, Blei, verbleites Eisen und Asbestpappe. Die Ringe müssen genau abgedreht sein und haben eine Breite von 20—50 mm und eine Dicke von 1—6 mm. Blei wird durch den Druck der Schrauben leicht

herausgepreßt, widersteht aber Ammoniak sehr gut; Kupfer ist die ideale Dichtung, wird aber von Ammoniak angegriffen. Asbest kann bei niedrigen Drucken oft verwendet werden, hat aber den Nachteil, daß beim Öffnen des Autoklaven die Packung fast immer reißt. Man schraubt den Deckel in der Weise fest, daß man zuerst leicht übers Kreuz anzieht, dann im Kreise herum immer stärker, bis man zuletzt mit schweren Bleihämmern auf die langen Schlüssel schlägt. Es besteht dabei keinerlei Gefahr, daß die Bolzen abgerissen werden.

Man sollte einen Autoklaven nicht direkt mit der Substanz in Berührung bringen, da jede Schmelze die Wandung angreift, wodurch der Apparat mit der Zeit zu schwach wird und dann, wie der Ausdruck lautet, „heruntergesetzt“ werden muß. Daher setzt man in das eigentliche Druckgefäß fast immer einen Einsatz ein, der mit Bleizinn festgossen wird. Es geht nicht an, das Futter einfach in den Autoklaven zu stellen, da die Wärmeübertragung ungenügend ist, so daß die Wandung glühend werden kann. Zum Einsetzen befestigt man den Einsatz mit einem starken Querbalken unverrückbar in den Autoklaven und gießt durch einen Eisenblechtrichter das Metall hinein. Emaille und Blei schützt man durch Belegen der Innenseite des Einsatzes mit feuchten Tüchern, auch ist es möglich, den Einsatz mit Wasser zu füllen, dann muß man aber anheizen und das Wasser mit einer Schlange kühlen. Unterläßt man das Heizen, so kann es vorkommen, daß das Bleizinn gar nicht auf den Boden gelangt, sondern halbwegs erstarrt; kühlt man aber das innere Gefäß mit Wasser ohne Wasserschlange, dann kocht das Wasser vollkommen weg. Die ungenügende Wärmeübertragung wird aber nicht nur durch einen Luftzwischenraum bedingt, sie wird es in erhöhtem Maße durch Salzkrusten im Innern des Gefäßes. Da wo sich Salze abscheiden, muß immer gerührt werden und der Rührer muß möglichst nahe an der Wandung vorbeigehen, um diese frei zu halten. Wenn sich aber große Mengen Salz abscheiden, dann nützt auch bestes Rühren nicht mehr. Es ist mir ein Fall bekannt, wo durch eine nur 4 cm dicke Salzkruste ein Autoklav rotglühend wurde, so daß er bei 240° Innentemperatur und einem Druck von 48 Atmosphären wie ein Glasballon aufgeblasen wurde, wodurch der Boden riß. Die ausströmenden Dämpfe kühlten den Stahl so weit ab, daß eine Gefahr nicht mehr vorhanden war. Es ist aber mit Sicherheit anzunehmen, daß Grauguß explodiert wäre¹⁾.

Aus den angegebenen Gründen ist es nötig, die Autoklaven, wenn immer möglich, in ein Heizbad zu setzen. Man verwendet als Heizflüssigkeit Öl oder Bleizinn. Auch wenn sich keine Krusten abscheiden,

¹⁾ Eine derartige Schmelze ist z. B. jene für β -Naphthol, wo das Schmelzen ohne Metallbad mit Sicherheit jedes Druckgefäß ruiniert.

welche die Wärmeübertragung stören, treten bei höheren Temperaturen Phänomene auf, die die Verwendung eines Bleizinnbades erwünscht machen. Das Bleizinn, mit welchem der Einsatz eingegossen wird, wird, wenn der Autoklav direkt geheizt wird, immer flüssig und der Einsatz steigt in die Höhe. Er steht zuletzt an dem Deckel an und verhindert beim Abkühlen die Schrauben am Zusammenziehen. Dadurch entstehen mit der Zeit derartige Spannungen, daß jeder Autoklav undicht wird,

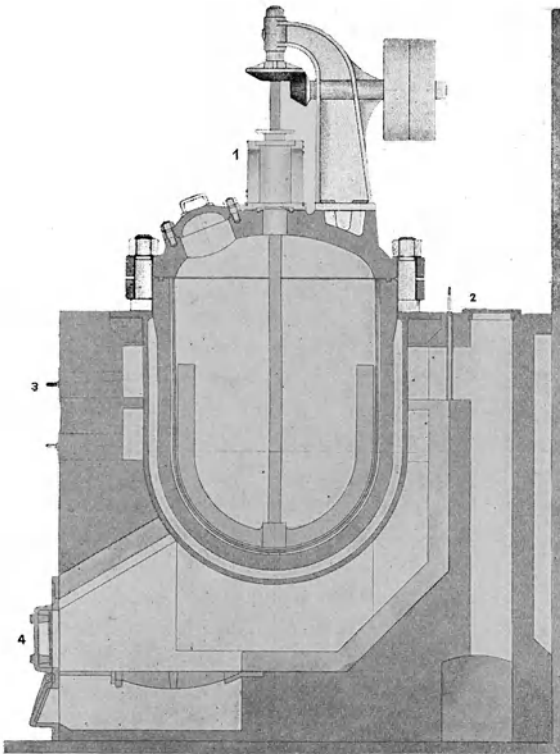


Abb. 32. Durchschnitt durch einen Autoklaven (1:40).

1 Wassergekühlte Stopfbüchse, 2 Heizkanal mit Deckel und Schieber, 3 Rußtüren zum reinigen der Feuerzüge, 4 Feuertüre.

und die Streckung der Schrauben bildet zudem eine große Gefahr. Aber nicht nur der Autoklav leidet bei unrichtiger Heizung, sondern auch die verarbeitete Substanz. Ich habe solche Fälle beim α -Naphthol und beim β -Naphthylamin eingehend besprochen. Der Autoklav wird entweder durch das Füllloch beschickt und dieses sorgfältig verschlossen, oder, wenn möglich, saugt man die Substanz durch Evakuieren durch den Abdrückstutzen ein, damit möglichst wenig Gelegenheit zum Undichtwerden gegeben wird. Wasser dehnt sich nun beim Erwärmen stark aus, nach Mendelejew von 0—250° um 20% seines Volumens, weshalb man einen Autoklaven höchstens zu 80% des Gesamtvolumens füllen darf. Wenn das Gefäß ganz voll ist, so entstehen so unmeßbar hohe Drucke, daß es zersprengt wird. Es ist daher angezeigt, über jedem Autoklaven eine Tafel anzubringen, auf welcher das Gesamtvolumen, der Maximaldruck, die Maximalfüllung und auch die Art des Einsatzes genau vermerkt wird.

und die Streckung der Schrauben bildet zudem eine große Gefahr. Aber nicht nur der Autoklav leidet bei unrichtiger Heizung, sondern auch die verarbeitete Substanz. Ich habe solche Fälle beim α -Naphthol und beim β -Naphthylamin eingehend besprochen.

Der Autoklav wird entweder durch das Füllloch beschickt und dieses sorgfältig verschlossen, oder, wenn möglich, saugt man die Substanz durch Evakuieren durch den Abdrückstutzen ein, damit möglichst wenig Gelegenheit zum Undichtwerden gegeben wird. Wasser dehnt sich nun beim Er-

Die Berechnung eines Druckgefäßes ist Sache des Ingenieurs, welchem amtliche Normen als Grundlage zu dienen haben. Außerdem aber empfiehlt es sich, jeden Apparat von einer erstklassigen Maschinenfabrik nachrechnen zu lassen, worauf die amtliche Stelle um Genehmigung des Projektes ersucht wird.

Zum Betriebe setzt man einen Autoklaven mit dem gemeinsamen Laufkran in die fertige Mauerung ein. Diese soll in Abständen von 30 cm mit eisernen Stangen verankert werden, und die herausstehenden Enden der Armierung müssen mit Eisenplatten von 25×25 cm gegen das Mauerwerk verschraubt werden. Den Autoklaven oder das Bad setzt man auf einen versenkten Ring, den man auf Abb. 30 am Boden sieht, und heizt den gefüllten Apparat mit guten Kohlen an. Wenn die Verankerung richtig ist, so braucht auch das erste Heizen nicht übertrieben sorgfältig zu geschehen, obschon man gut tut, mit kleiner Flamme zu beginnen. Die Roststäbe sind frei zu halten, und, wenn nötig, einer oder mehrere herauszunehmen, wenn der Zug ungenügend ist. Ich empfehle auch für zwei große Autoklaven einen eigenen Kamin, damit man von den nebenstehenden Apparaten unabhängig ist. Das Anheizen dauert im Großen immer mehrere Stunden, wenn aber das Mauerwerk heiß ist, dann genügt sehr wenig Holz oder Kohle, um die Temperatur oben zu halten. Die Ausstrahlung wird bei Temperaturen über 200° so groß, daß der aus der Feuerung herausstehende Teil mit einer asbestgefütterten Blechhaube isoliert werden muß. Zum Abkühlen nimmt man die Haube, die aus verschiedenen Stücken besteht, weg und öffnet zugleich die Feuer- und Rußtüren. Durch Abblasen eines Teils der Füllung in die Luft, oder bei Alkohol und Ammoniak in die Kondensationsanlage, kann man die Abkühlung des Autoklaven sehr beschleunigen, ohne daß das Mauerwerk zu viel Wärme verliert, was für die nächste Operation wichtig ist. Während der Schmelze muß der Autoklav streng beaufsichtigt werden. Die Temperatur des Ölbadessoll ca. 30° höher als die Innentemperatur sein, und die beiden Thermometer und Manometer innert 2 Teilen übereinstimmen. Wenn sich größere Abweichungen zeigen, so sind die Thermometer zu kontrollieren, unter Umständen muß die Fabrikation unterbrochen werden. Durch Fernthermometer kann man sogar im Laboratorium den Betrieb genau überwachen, auch verwendet man immer mehr registrierende Manometer, welche auch nachträglich eine Kontrolle erlauben. In einem Journal trägt man alle Vorkommnisse genau ein, damit man immer einen Beleg hat, wenn ein Unterbruch oder ein Unfall begegnet. Sollte sich trotz aller Vorsicht eine wesentliche Betriebsstörung ereignen, wie rasches unerwartetes Steigen des Druckes oder der Temperatur, so reißt man unverzüglich das Feuer heraus, öffnet Ventile und Rußtüren und räumt

das Autoklaven- und die umstehenden Lokale. Die Explosion eines Autoklaven, wie z. B. die beiden Abb. 30 und 31 zeigen, kann ein ganzes Werk in Trümmer legen. Da aber alle Druckgefäße auf 8-fache Sicherheit gebaut sind, so ist bei sachgemäßer Bedienung keine Gefahr vorhanden. Man kontrolliert auch alle Jahre durch den Kesselinspektor

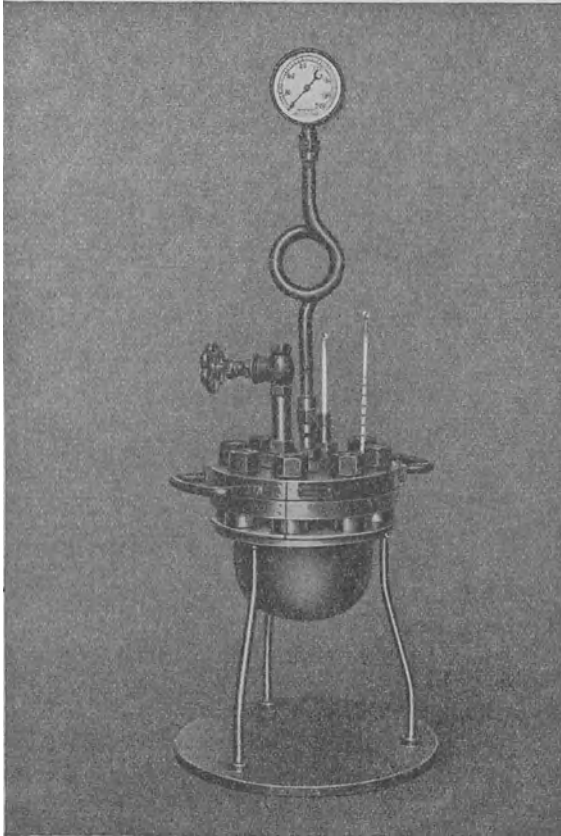


Abb. 33. Stehender Autoklav aus Stahlguß.
Arbeitsdruck 60 Atm., Inhalt 1 Liter, Gewicht 30 kg.

jedes Druckgefäß, das zu diesem Zwecke gereinigt und gut abgekühlt wird. Erst wenn eine Kerze im Innern des Apparates ruhig brennt, darf er betreten werden. Meistens öffnet man nur das Mannloch und bläst Druckluft hinein. Immer sollen 2 Personen mit der Arbeit beschäftigt sein. Über den Befund der Untersuchung erhält man eine amtliche Beglaubigung. Oft stellt man sich eine Leere dar, mit der man jede Veränderung der Wandung genau messen kann. Den Einsatz nimmt man für die Untersuchung heraus, indem man darin ein Feuer entzündet,

das man mit Druckluft unterhält. Wenn das Blei geschmolzen ist, steigt der Einsatz etwas hinauf und wird mit dem Kran herausgehoben. Das Blei schöpft man mit Eisenkellen in Barrenform.

Autoklaven stellt man gemeinsam in hohen hellen Räumen auf, die mit einem Laufkran ausgestattet sind. Die Tafel im Anhang zeigt im Schnitt ein Fabrikationslokal der Farbentechnik mit anschließendem

Autoklavenlokal. Man sieht, wie die Materialien an die Gefäße gebracht werden und wie man durch das Abdrückrohr die fertige Masse direkt in das Aufarbeitungslokal hinüberbefördert.

Die Konstruktion der **Laboratoriumsautoklaven** entspricht durchaus jener der Betriebsapparate. Die Abb. 34 und 33 zeigen solche Autoklaven aus Stahlguß mit und ohne Rührwerk. Die Abb. 35 gibt auch alle Details eines richtig konstruierten Rührautoklaven wieder. Der Einsatz wird, wie schon erwähnt, sorgfältig eingegossen. Wenn man statt Öl- Bleizinnbäder verwendet, muß ein eisernes Bad benützt werden, weil Kupfer von dem Blei angegriffen wird. Im Laboratorium verzichtet man meistens auf die Kühlung der Stopfbüchse, da der Verlust durch eventuelles Abblasen minimal ist. Nur bei höheren Drucken und Temperaturen muß gekühlt werden, aber ich ziehe für solche Fälle den weiter hinten beschriebenen Rotierautoklaven vor. Es sei noch darauf hingewiesen, daß man rechtsherum rühren soll, damit die Schraube der Stopfbüchse nicht aufgedreht wird. Man zieht im Laboratorium die Schraubenmuttern genau wie im Großen sorgfältig und regelmäßig an, wobei es aber nicht angeht, auf die Schrauben mit Hämmern zu schlagen, weil sie abgerissen werden könnten. Daher genügt es, wenn man mit einem langen Schraubenschlüssel gut anzieht und den Autoklaven in ein Gestell setzt, das ihn am Drehen verhindert.

Der Deckel kann gewölbt oder gerade sein, wie aus der Durchschnittsskizze Abb. 36 und aus den Abb. 34, 35, und 33 hervorgeht. Im allgemeinen ziehe ich gerade Deckel vor, weil man den Rührbock besser festschrauben und die Stützen leichter dichten kann. Der stehende Autoklav auf Abb. 33 hat einen gewölbten Deckel mit Stützen für die Armaturen.

Das Anheizen geschieht mit einem Fletcherofen, und später heizt man mit einem guten Bunsenbrenner direkt unter der Mitte, nicht mit verschiedenen Brennern von verschiedenen Seiten. Der Autoklav muß vor Zugluft geschützt und mit einer Blechhaube isoliert werden, dadurch spart man gegen 70% an Gas. Zum Abkühlen hebt man den ganzen Apparat aus dem Bad und läßt das Öl auf einem Eisendreieck in das Bad abtropfen. Anheizen und Abkühlen dauern nur ca. 1 Stunde. Für unvorhergesehene Ereignisse gelten die gleichen Regeln, sinngemäß modifiziert, wie im Großen. Die Deckelschrauben sollen, solange Druck herrscht, nicht angezogen werden, während das bei der Stopfbüchse ohne Gefahr geschehen darf. Im übrigen verweise ich auf die nachstehenden allgemeinen Regeln.

Statt einen emaillierten Einsatz zu verwenden, kann man auch den Deckel und das Innere eines Laboratoriumsautoklaven direkt emaillieren,

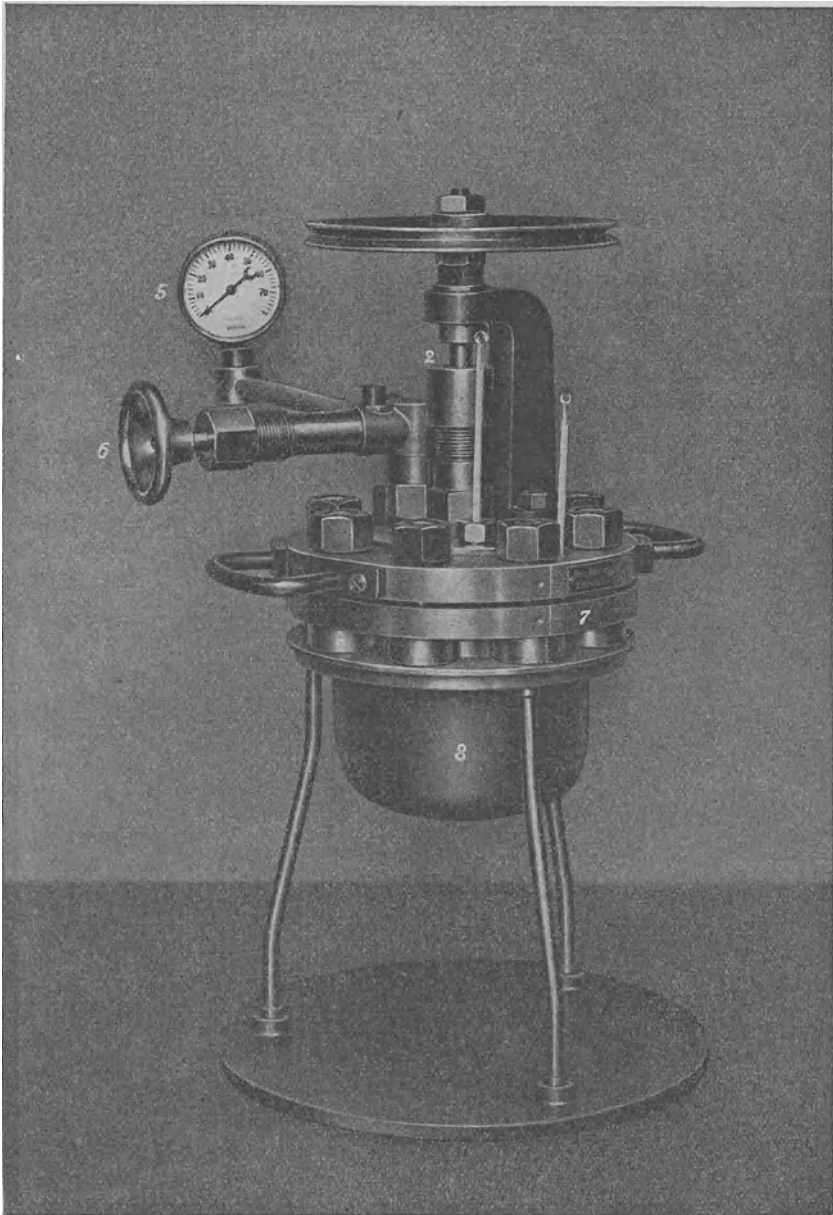


Abb. 34. Laboratoriumsautoklav mit Rührwerk.
Stahlguß; Arbeitsdruck 60 Atm. Inhalt 1 Liter. Gewicht 33 kg; Gewicht des Ölbad
(aus Kupfer) 11 kg. Konstrukteur: H. Zollinger, Zürich 6.

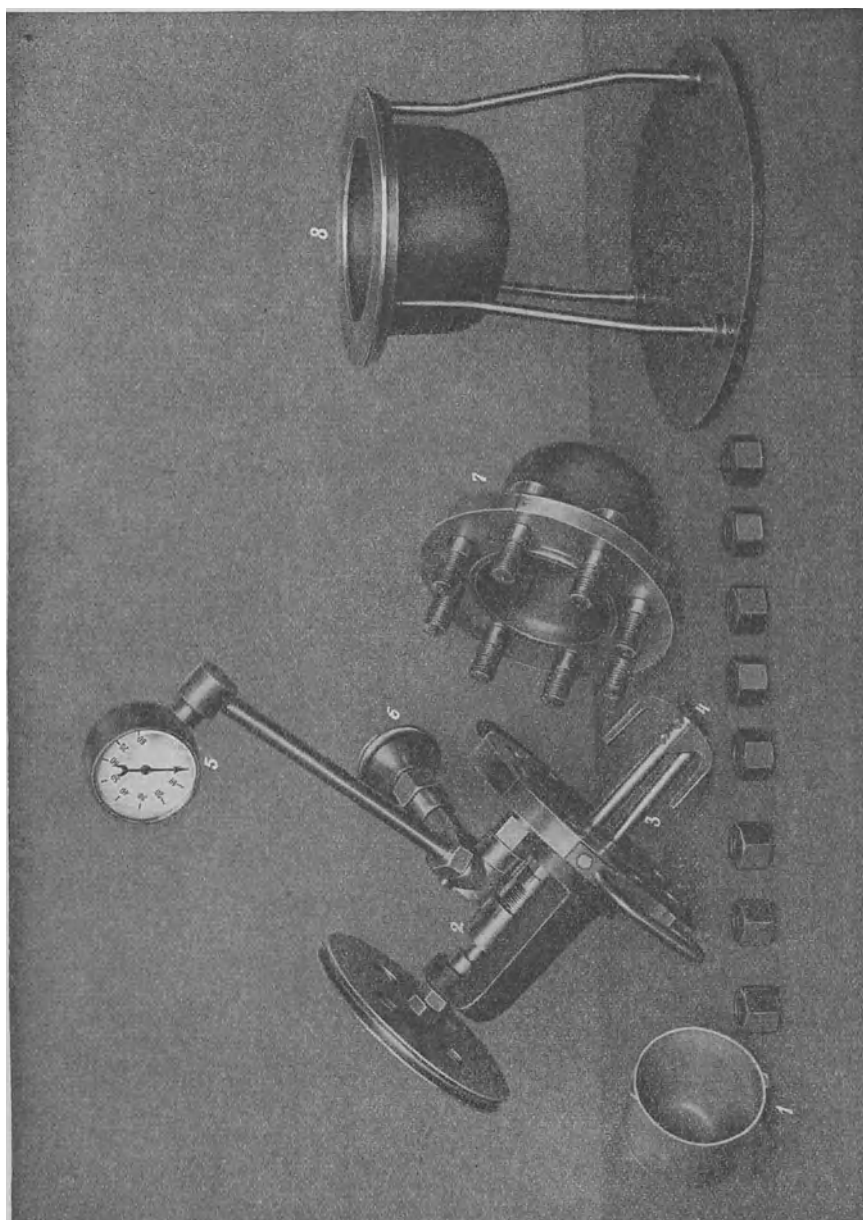


Abb. 35. Der Rührautoklav der Abbildung 34 in seine Bestandteile zerlegt.

1 Einsatz zum Eingießen, 2 Stopfbüchse, 3 Thermometerrohr, 4 Rührer, 5 Manometer, 6 Ventil in Kegelform, 7 Autoklavenkörper mit Bolzen, 8 Ölbad aus Kupfer mit Eiserring.

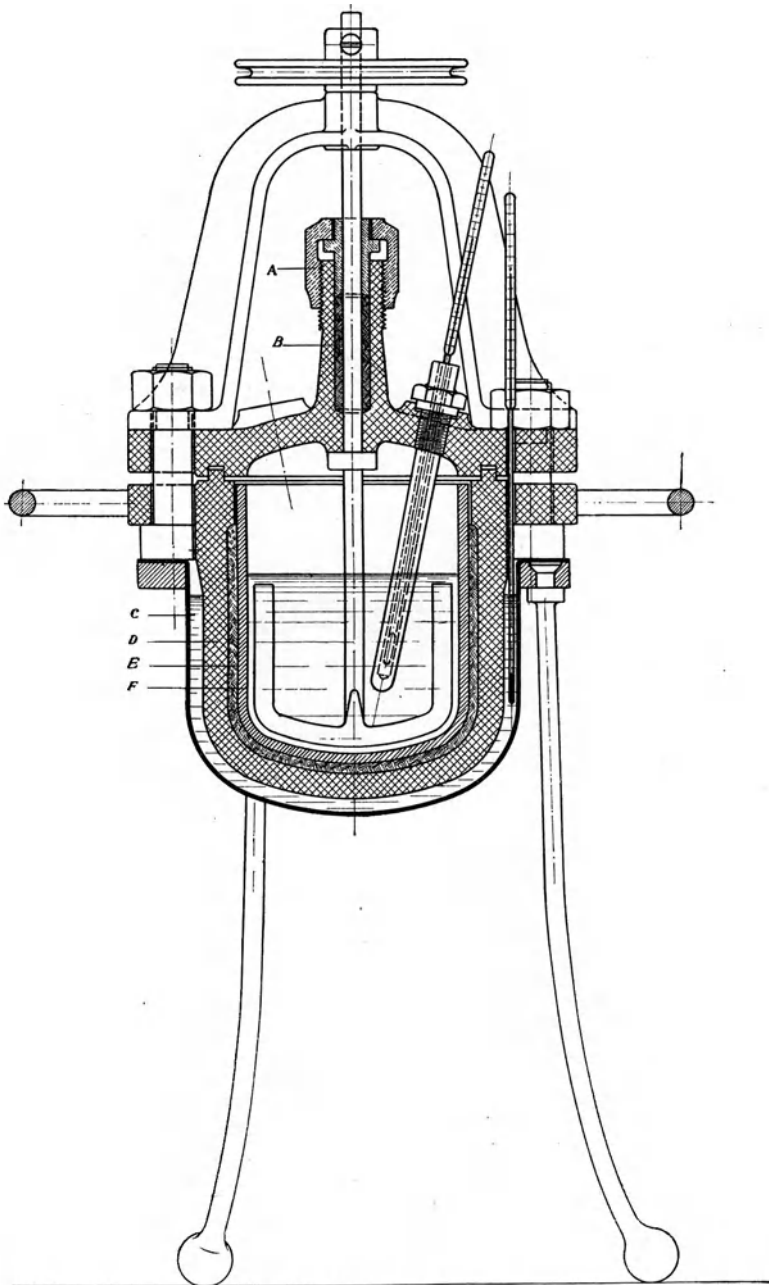


Abb. 36. Durchschnitt durch einen Laboratoriumsautoklaven.
A Stopfbüchse, B Packung, C Ölbad, D Stahlgußkufe, E Bleiguß, F Einsatz.

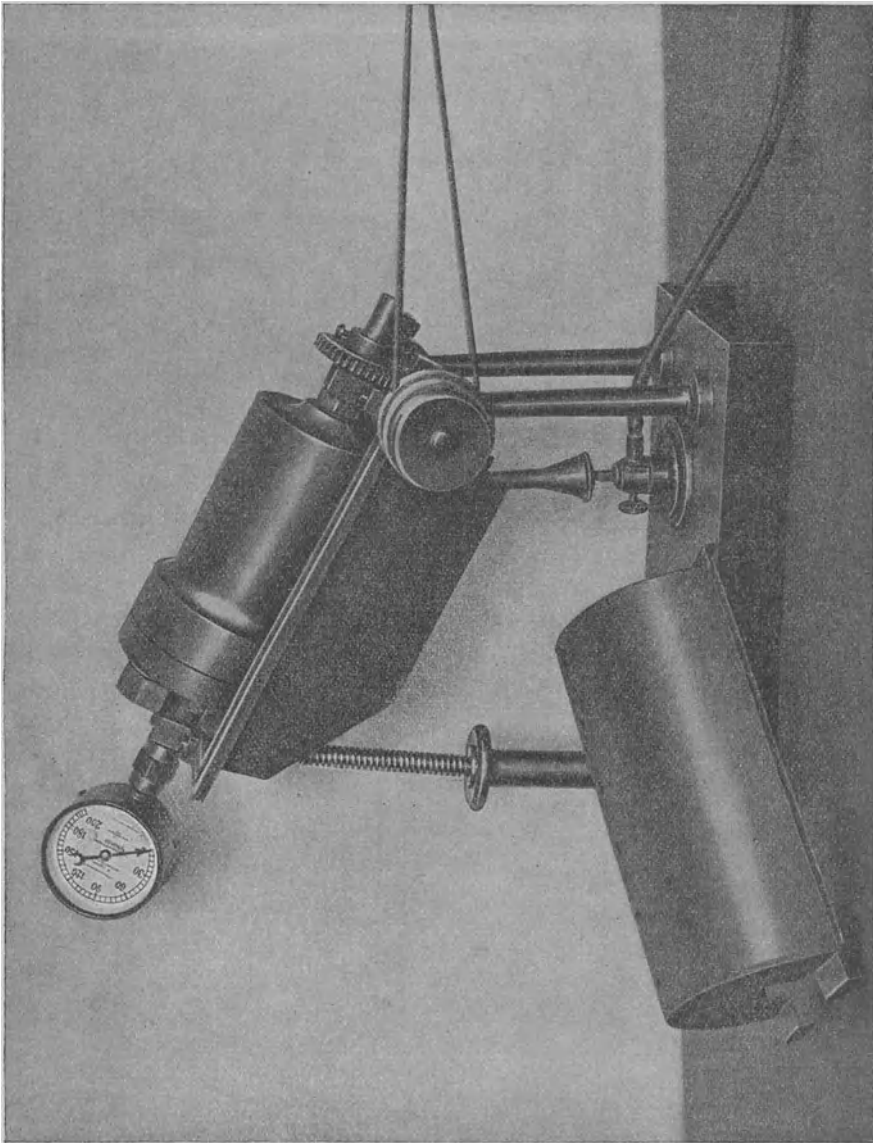


Abb. 37. Drehautoklav aus Schmiedeeisen mit Schneckenantrieb. Ausgeführt von H. Zollinger in Zürich 6.
Gewicht: 11 kg; Inhalt 400 ccm; Arbeitsdruck 100 Atm.

aber es gibt nur wenige Werke, welche das befriedigend fabrizieren. Der Preis der Emaillierung wird nach dem Gewicht des Apparates berechnet.

Wenn es sich im Laboratorium darum handelt, eine Druckoperation unter Röhren auszuführen, so stößt man von ca. 20 Atmosphären an

auf ziemliche Schwierigkeiten, da man die Stopfbüchse stark anziehen und auch kühlen muß. Daher habe ich seit einer Reihe von Jahren einen Apparat benützt, der sich schon bekannten Konstruktionen

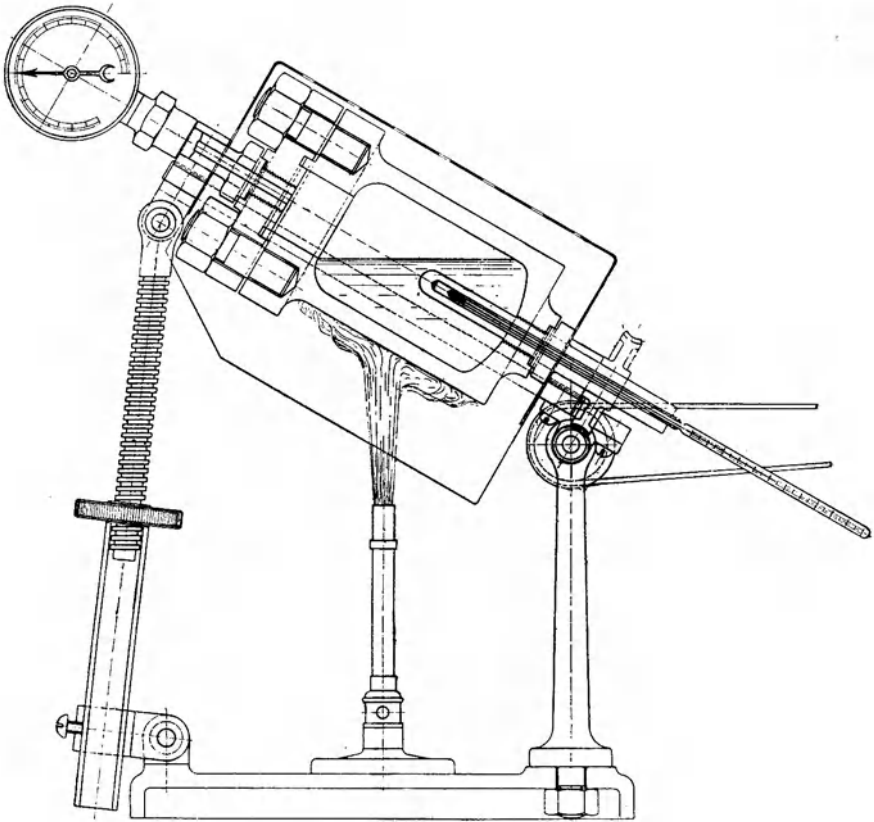


Abb. 38. Durchschnitt durch den Drehautochlor.

anschließt, aber einige Neuerungen zeigt. Die Abb. 37 und 38 zeigen einen solchen Drehautochlor in der Ansicht und im Durchschnitt. Die Öffnung ist eingezogen, damit man weniger Schrauben braucht, und der ganze Körper ist aus einem einzigen Stück, aus einer alten, schmiedeeisernen Druckwalze, ausgedreht. Damit man sowohl den Druck als auch die Temperatur messen kann, ist der Apparat schief gestellt, und die Neigung kann beliebig verändert werden. Oben ist die Öffnung für das Manometer, unten jene für das Thermometer, welches mit Asbestpapier festgeklemmt wird. Das Gewicht des Autochloren ruht nicht auf der Achse mit der „Schnecke“, sondern auf einer Bronzebüchse,

die durch die Tragsäulen hindurchgeht (s. Abb. 39). Dadurch braucht man zum Antrieb erstaunlich wenig Kraft. Der Apparat wiegt bei einem Inhalt von 400 ccm 11 kg und ist für 100 Atmosphären Druck gebaut. Das Gestell wiegt ebensoviel. Während des Heizens bedeckt man die Walze mit einer Blechhaube, wodurch man weniger als 20% an Gas braucht, als bei einem andern Autoklaven. Versuche, statt der teuren Schraubenbolzen einen einfachen Schraubenverschluß zu verwenden, waren erfolglos, weil bei ca. 180° eine Schraubendichtung

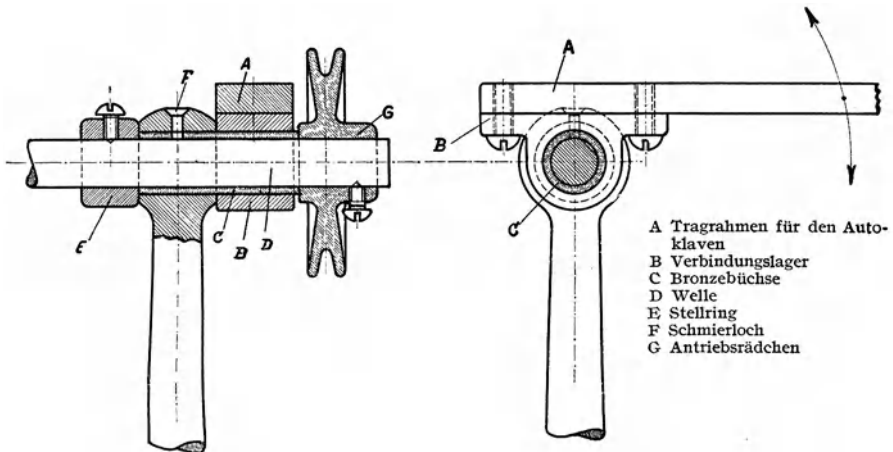


Abb. 39. Detail des Drehautoklaven.

immer bläst. Die Packung klemmt sich einfach beim Zuschrauben an den Deckel, und es ist unmöglich, Dichtung zu erzielen.

Allgemeine Angaben über die Benützung von Druckgefäßen.

1. Die Dichtung muß immer sauber sein.
2. Die Schrauben werden übers Kreuz angezogen, indem man zuerst schwach anzieht und dann im Kreise herum immer stärker.
3. Wenn man neutrale oder solche Flüssigkeiten erhitzt, welche kein Ammoniak entwickeln, kann man ein Manometer mit Bronzefederrohr benützen. Entwickeln sich aber Dämpfe, welche Kupfer und Bronze angreifen, dann verwendet man Stahlrohrmanometer. Kupfer und Bronze werden in kürzester Zeit zerfressen.
4. Man soll immer mit einem eingegossenen Einsatz arbeiten. Das herausgedrückte Bleizinn muß ersetzt werden. Nur unter ganz besonderen Verhältnissen kann man ohne Einsatz arbeiten.

5. Die Temperatur muß im Ölbad (Metallbad) und im Innern gemessen werden. Die äußere Temperatur ist ca. 25° höher.
6. Der Autoklav muß vor Zug geschützt werden, wozu man ihn isoliert und im Großen mit einer Schutzhaube bedeckt.

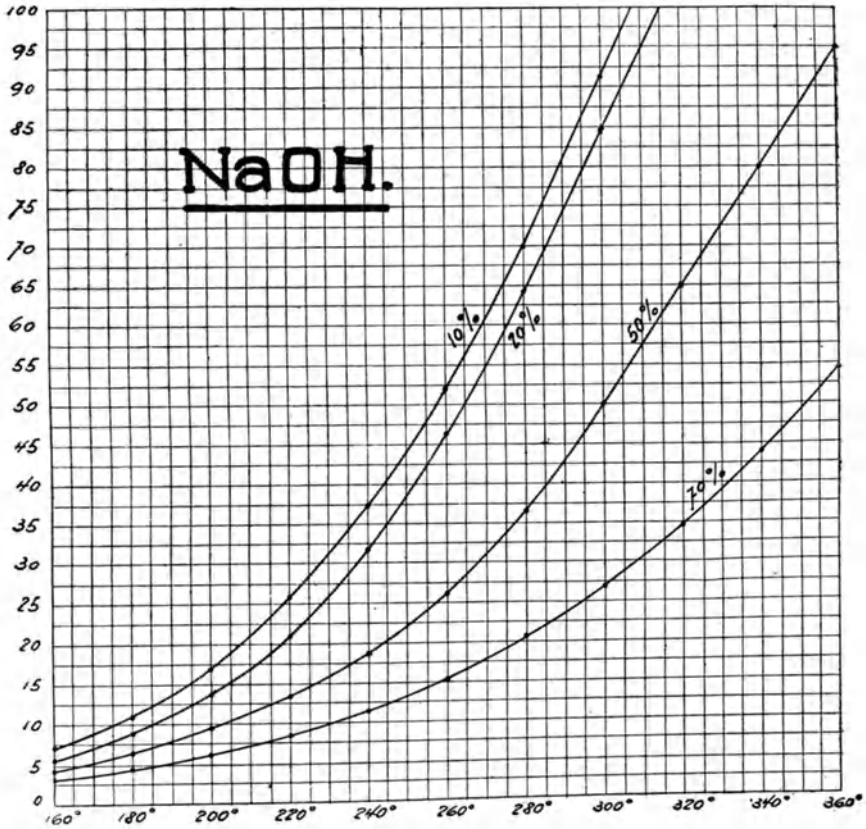


Abb. 40. Temperatur-Druckkurve für wässrige Natronlauge.

7. Wenn das Gefäß undicht ist, muß der Versuch unterbrochen werden. Niemals darf man, solange im Innern Druck herrscht, die Schrauben anziehen. Die Stopfbüchse darf man während der Operation ohne Bedenken anziehen.
8. Ein Druckgefäß darf erst nach dem Abblasen geöffnet werden, da das Manometer oft keinen Druck anzeigt, obgleich im Innern Druck vorhanden sein kann.

9. Ölbad und Inneres sollen nie ganz gefüllt werden. Wasser und Öl dehnen sich beim Erhitzen stark aus. Ist das Gefäß ganz voll, so wird es unter allen Umständen zerspringen.
10. Jedes Druckgefäß soll einmal jährlich von amtlicher Stelle untersucht, geprüft und ein Schein über den Befund ausgestellt werden. Das Revisionsdatum ist auf dem Gefäß einzustempeln. Ebenfalls soll man auf dem Gefäß den Inhalt und den Maximaldruck vermerken.
11. Autoklaven des Betriebes sollen vor der Revision gründlich gereinigt, abgekühlt und mit Luftzufuhrrohr versehen werden.
12. Die Mauerung eines Betriebsautoklaven wird fertig erstellt, gut verankert und dann der ganze montierte Autoklav eingesetzt. Nach dem Einsetzen soll der Apparat sofort betriebsfähig sein.

13. Konstruktionsmaterialien der Farbenchemie.

Die zersetzende Wirkung der Chemikalien bringt es mit sich, daß das Konstruktionsmaterial in der Farbenchemie eine sehr große Rolle spielt. Man ist genötigt, von Fall zu Fall zu entscheiden, welches Material verwendet werden kann, und Erfahrung, oft chemisches Gefühl, wenn ich mich so ausdrücken darf, müssen gegebenenfalls zu Rate gezogen werden.

Die für die Farbentechnik in Frage kommenden Stoffe zerfallen in anorganische und organische. Die Anorganischen teilen wir in Metalle und Nichtmetalle, die Organischen in natürliche und künstliche ein.

1. Metalle.

Das Eisen ist das wichtigste Konstruktionsmaterial der Farbentechnik und wird in allen möglichen Formen und Arten gebraucht.

Als Gußeisen braucht man es für Sulfurier- und Nitrierkessel, ferner für Eindampfapparate, Hahnen, Rührwerke, Autoklaven, kurz überall da, wo die Flüssigkeiten neutral oder alkalisch reagieren. Die ungenügende Zugfestigkeit dieses wohlfeilen und leicht gießbaren Metalles verhindern die noch größere Anwendung.

Gußeisen verändert bekanntlich je nach der chemischen Zusammensetzung seine Eigenschaften in hohem Maße. Für säurefesten Guß, d. h. solchen, der von konzentrierten Säuren wenig angegriffen wird, braucht man das gewöhnliche graue Gußeisen, dessen Beständigkeit durch Zusätze verbessert wird. Diese Zusätze werden von vielen Gießereien geheim gehalten. Gegen Schwefelsäure von mindestens

75% und gegen Salpetersäure, gemischt mit konzentrierter Schwefelsäure, genügt das graue Gußeisen allen Anforderungen. Es wird passiv und dadurch sogar gegen ziemlich verdünnte Säure recht widerstandsfähig. Man darf sich aber niemals auf gut Glück darauf verlassen, und nur der Versuch kann entscheiden, ob im vorliegenden Falle Grauguß genügt. Ferner muß nach jeder Betriebseinstellung der Kessel sorgfältig gereinigt werden. Man muß Graugußgefäße beim Stillelegen der Fabrikation auswaschen, mit kochender Sodalösung entsäuern und das Waschwasser kochend herausdrücken. Der kleine Rest wird mit Putzfäden entfernt, so daß der Kessel vollkommen trocken ist. Steht ein Kessel in einem Wasserbad aus Holz, dann muß dieses wegen des Schwundes mit Wasser gefüllt bleiben. Das Wasser wird mit Soda stark alkalisch gemacht, damit es nicht fault.

Aus Grauguß verfertigt man ferner die Rührböcke der Kufen, Autoklaven und anderen Gefäße. Die Zahnräder sollten des leichten Ganges wegen gefräst werden, auch ist es wünschenswert, alle größeren Getriebe auf Kugellagern zu montieren, weil man dadurch an Kraft und Schmiermitteln spart. Filterpressengestelle und -Kopfstücke bestehen aus Guß, nicht aber die Zugstangen, weil das Gußeisen keine genügende Zugfestigkeit hat. Autoklaven können bis zu 40 Atmosphären Arbeitsdruck aus Grauguß erstellt werden. Für höhere Drucke muß man dagegen Stahlguß verwenden, da das Gußeisen bei zu großen Dimensionen blasig wird und viel zu dicke Wandungen erforderlich wären. Der auf Abb. 34 wiedergegebene Autoklav aus Stahlguß hat beispielsweise eine Wandstärke von 80 mm und wiegt 10 t. Bei einem Durchmesser von 1200 mm und einem Arbeitsdruck von 40 Atmosphären müßte man ihn, wenn er aus Grauguß bestünde, gegen 400 mm dick machen und sein Gewicht betrüge über 60 Tonnen. Ein solches Ungetüm ist technisch schon wegen der riesigen Spannungen, die beim Heizen entstehen würden, nicht zu verwenden. Aus Grauguß werden auch die Schmelzkessel der Naphtholfabrikation erstellt und ein Zusatz von 1—3% Nickel erhöht die Alkalibeständigkeit außerordentlich. Schmelzendes Alkali, ganz besonders Kaliumhydroxyd, korrodiert Eisen sehr stark.

Vollkommen oder sehr gut säurebeständiger Guß wird seit kurzer Zeit in Form von Legierungen mit ca. 12% Silicium und 4—6% Aluminium auf den Markt gebracht. Nur Salzsäure, die am stärksten korrodierende Säure, greift auch diese Ferro-Aluminium-Silicium-Legierungen ziemlich stark an. Zuerst wurden sie in England unter dem Namen Ironac und Tantiron verwendet. Nachahmungen sind der Kieselguß, Acidur und Clusiron, welche alle sehr leicht gießbar, aber leider glashart und spröde sind, so daß sie auf der Schmirgelscheibe

bearbeitet werden müssen. Für Salpetersäuredestillationsanlagen bewähren sich diese Legierungen ausgezeichnet. Auch für andere Spezialzwecke bilden sie eine willkommene Ergänzung. Zu Autoklaveneinsätzen sind diese Legierungen wegen ihrer Sprödigkeit nicht zu gebrauchen.

Da, wo es auf große Festigkeit ankommt, muß man Schmiedeeisen, Flußeisen und Stahl verwenden. Man verwendet diese Eisensorten für Zugstangen an Filter- und hydraulischen Pressen. Die Kopfstücke letzterer müssen aus Stahlguß gefertigt werden, da Gußeisen zu schwach ist. In den letzten Jahren wird auch schweizerischer Elektrostahl verwendet. Stahl braucht man auch für die Spiralröhren der Federmanometer, wenn man mit Ammoniak arbeitet. Für die Reifen der Kufen braucht man Flußeisen und bei armierten Betonkufen das Betoneisen.

Kupfer wurde früher mehr gebraucht, aber auch heute ist es unentbehrlich. Man braucht es für Schöpflöffel (nicht bei gewöhnlichen Diazotierungen!), für Zentrifugenkörbe, Röhrenleitungen und besonders für die Trockenbleche, wo es fast ausschließlich gebraucht wird. Gegen lufthaltiges Ammoniak ist es unbeständig und wird zum Schutze oft verzinkt. Destillierapparate für Alkohol werden meistens aus Kupfer gefertigt.

Zinn wird kaum als solches gebraucht, sondern in Legierungen, wie Bronze, Bleizinn-Bäderfüllung¹⁾ und besonders zum Verzinnen eiserner und kupferner Geräte²⁾ (siehe homogene Verbleiung).

Auch Zink wird selten als solches, sondern als Messing und Lagerlegierungen, sowie auch als Überzug der sogenannten galvanisierten Bleche angewandt.

Aluminium dagegen erfreut sich wegen der großen Beständigkeit gegen verdünnte und auch konzentrierte Salpetersäure immer größerer Beachtung. In Form von Zuleitungen für Salpetersäure und von Nitriergefäßen trifft man es häufig an, aber es widersteht der Fabrikluft sehr schlecht.

Nickel wird kaum verwendet außer in Speziallegierungen.

Unter allen Nichteisen-Metallen ist das Blei bei weitem das wichtigste und ganz unentbehrlich. In der Form von Bleiröhren findet man es an fast allen Filterpressen und sonstigen Leitungen, welche saure und alkalische Flüssigkeiten führen. Auch die Kopfstücke der Filterpressen überzieht man mit Bleiblech, ebenso die Einlaufstutzen derselben.

¹⁾ Eine Legierung von gleichen Teilen Blei und Zinn dehnt sich beim Erwärmen fast nicht aus.

²⁾ Die Einlaufstutzen der Filterpressen, sowie die Hahnen der Farbstoffkufen bestehen fast immer aus bester Bronze.

Wenn die mit Blei überzogenen Metalle erhitzt werden, macht sich oft der Übelstand geltend, daß das Blei sich ablöst, große Blasen wirft und schließlich reißt. Diesem Nachteil begegnet man in der Weise, daß man die Bleiverkleidung nicht einfach auflegt, sondern auf die Unterlage aufschmilzt, legiert. Man nennt Apparate, welche in dieser Weise innig mit dem Bleiüberzug verbunden sind, homogen verbleit, und die homogene Verbleiung spielt in der Farbentechnik eine immer größere Rolle. Runde Apparate, wie Einsätze für Autoklaven usw. werden nach dem Vorschlag von Kühnle, Kopp und Kausch so verbleit, daß man das Gefäß in rasche Rotation versetzt und dann das Blei eingießt. Alle Poren des Metalles werden so vollkommen verschlossen und man kann Stücke bis zu 6000 l und 10 t so behandeln. Das Eisen oder Kupfer muß vor dem homogenen Verbleien immer verzinkt werden, da sonst der Überzug nicht gut hält. Dieser Überzug ist oft recht dick, 2 und mehr mm, so daß die Bleimenge bei einem so großen Apparate oft in die Tausende von Kilogramm geht.

Mit diesen kurzen Angaben ist natürlich die Verwendung der Metalle in der Farbenindustrie keineswegs erschöpft, aber sie mögen genügen, um zu zeigen, welche große Rolle das Konstruktionsmaterial auf diesem Gebiete spielt.

2. Nichtmetalle.

Zu den anorganischen Materialien gehören in erster Linie die Zemente und Steingutsorten.

Da, wo es auf absolute Säurebeständigkeit ankommt, ist Steingut das einzig brauchbare Material. Zwar kann in gewissen Fällen auch Blei an dessen Stelle treten, aber jeder Betriebschemiker wird mit der Zeit die unangenehme Beobachtung machen, daß auch bei sorgfältigster Verbleiung in längerer oder kürzerer Zeit kostspielige Reparaturen entstehen. Wenn man eine Anlage für unbegrenzte Zeit ohne Unterbruch verwenden muß, kann nur Steingut, und in seltenen Fällen säurefester Stein, wie Wolwiclava, Granazit oder Bingersandstein, verwendet werden.

In kleineren Dimensionen werden Hahnen aus Steingut sehr viel gebraucht und sie halten bei sachgemäßer Behandlung unbegrenzt. Heiße Flüssigkeiten sind ihnen wegen der Gefahr des Zerspringens verderblich, auch muß durch richtiges Schmieren das Festsitzen verhindert werden. Sogenannte armierte Steinzeughahnen sind widerstandsfähiger gegen Stoß und auch gegen Erhitzung. Das Schutzgehäuse besteht aus verbleitem Eisenblech und daran ist meistens ein Schrauben-

bolzen befestigt, der es ermöglicht, durch eine leichte Drehung den Hahn aus der Verklebung zu lösen. Diese armierten Hahnen haben die alten aus Hartblei (Antimon-Blei) ganz verdrängt. Steingut braucht man ferner für Leitungsröhren, Ventile und Zentrifugen. Die Körbe der Steinzeugzentrifugen stecken in einem Korb aus Stahlblech, damit sie durch die Fliehkraft nicht auseinandergerissen werden. Es gibt sehr komplizierte Konstruktionen, auf die wir nicht eingehen können. Die Kataloge der Steinzeugfabriken geben darüber Aufschluß.

Große Verwendung finden die Steinzeugreservoirs, welche entweder aus einem Stück verfertigt, oder dann aus einzelnen Stücken zusammengefügt werden. Ganze Gefäße kann man bis zu 5000 l Inhalt herstellen, aber sie sind gegen geringe Temperaturschwankungen sehr empfindlich und auch teuer. Man kann sich aber auch in der Fabrik säurefeste Reservoirs herstellen, wenn man einen guten Maurer zur Verfügung hat. Ein Eisenkessel wird mit Zement ausgestrichen und auf die erhärtete Schicht mit gewöhnlichem Zement säurefeste Klinker oder glasierte Steingutplatten befestigt. Die einzelnen Platten müssen durch 6 mm breite Fugen getrennt sein. In diese Fugen streicht man säurefesten Zement, der von verschiedenen Firmen in ausgezeichneter Qualität geliefert wird. Mit einem dünnen Holzspatel streicht man zuerst die Fugen halb voll und trocknet den Zement durch Erwärmen des ganzen Apparates mit einer Dampfschlange, was etwa 14 Tage dauert. Erst wenn die erste Lage des säurefesten Zementes ganz trocken ist, streicht man die Fugen voll und trocknet wieder. Die ganze Herstellung eines Kessels von 5000 l Inhalt dauert etwa 2 Monate. Wenn der Zement abgebunden hat, füllt man den Kessel mit 2 proz. Schwefelsäure und läßt 3 Tage stehen. Dadurch wird der säurefeste Zement hart und es besteht keine Gefahr, daß die Fugen undicht werden. Solche Gefäße erhalten, wenn sie sorgfältig hergerichtet werden, selbst 80 proz. heiße Schwefelsäure aus und können auf Druck und Vakuum beansprucht werden. Man verfertigt auch Kessel mit 2 Lagen von säurefesten Steinen, bei denen die Fugen so gelegt werden, daß die erste Fuge von dem zweiten Stein gedeckt wird. Sie sind aber sehr teuer und kaum haltbarer als richtig gemachte Kessel mit einfacher Schicht.

Alkalische und neutrale Flüssigkeiten kann man in Zementreservoirs aufbewahren, welche häufig mit Eisen armiert werden. Da beim Erwärmen riesige Spannungen auftreten, muß die Armierung sorgfältig berechnet werden. Man verwendet Zementkufen auch zur Farbstofffabrikation, aber es ist geraten, auch solche Kufen mit säurefesten Steinen auszukleiden, da selbst sehr schwache Säuren den Zement rasch zerfressen. Rührer aus Beton können auch erstellt werden und bewähren sich in Spezialfällen sehr gut.

Böden in Fabriklokalen belegt man mit säurefesten Platten, deren Fugen mit Schwefel vergossen werden. Dieser hält fest auf dem Stein und wird nicht wie Asphalt von heißem Wasser weggewaschen. In Lokalen, deren Boden trocken bleibt, genügt ein guter Zementboden.

Glas findet wegen des leichten Bruches nur wenig Verwendung, es muß aber dennoch manchmal gebraucht werden. Bei Chlorierungen bei hoher Temperatur ist es unentbehrlich (s. auch Dichlorbenzaldehyd). Leitungen für Chlor sind oft von Glas, auch Glasrührer, bestehend aus einem Querbalken aus Eisen oder Holz mit eingeklemmten Glasstäben, trifft man viel an. Geschmolzener Quarz wird noch wenig gebraucht, dagegen findet die Quarzlampe für Chlorierungen immer mehr Eingang (s. S. 100).

Porzellan findet nur im Laboratorium und in der Färberei Verwendung. Die vielgepriesenen Hartglasgefäße explodieren zu oft, als daß sie zu empfehlen wären.

Eine besondere Art Glas ist das Emaillé, mit welchem man besonders Gußeisen überzieht. Die Herstellung eines guten, säurefesten Emailles ist schwierig, und der Überzug wird bei Fabrikationsapparaten oft doppelt gemacht. Dieses Emaillé ist nicht so „schön“ wie das Emaillé der Haushaltungsgegenstände, dafür aber viel haltbarer. Ein an einer Stelle defekter Emailléapparat muß fast immer ausgeschaltet werden, weshalb äußerste Vorsicht bei der Bedienung geboten ist. Man berühre Emaillégefäße nie mit Metallgeräten, immer nur mit Holz. Es werden sehr komplizierte Emailléapparate verfertigt, die nach dem Gewichte bezahlt werden und sehr teuer sind. Schöpflöffel aus Emaillé werden viel gebraucht, ebenso Marmiten.

3. Konstruktionsmaterialien organischen Ursprungs.

Unter den natürlichen Materialien nimmt das Holz die erste Stelle ein. Es dient für Kufen der Farbstofffabrikation, für Rührwerke, Gerüste und besonders auch zur Konstruktion der Fabrikationslokale. In letzter Zeit ist an Stelle der Holzgebäude zum Teil der armierte Beton getreten, und es bleibt abzuwarten, ob sich dieser gut hält. Holz ist erstaunlich widerstandsfähig gegen alle Chemikalien, da es nur an der Oberfläche angegriffen wird und die zerstörte Oberschicht als Schutz wirkt.

Man verwendet in erster Linie amerikanisches Pitchpine- neben Lärchenholz und Kiefer. Buchenholz kann wegen des starken Reißens nicht gebraucht werden, dagegen findet man oft Eichenkufen, die teuer, aber sehr beständig sind. Andere Hölzer, außer Eschenholz, kommen nicht in Frage, da sie zu teuer sind.

Kufen erstellt man bis zu Größen von 20 000 l. Die Rührwerke sind aus Eschenholz und werden mit einer geschmiedeten Manschette an das Getriebe befestigt (s. auch unter Gußeisen). So große Kufen werden selten, wie die Tafel zeigt, auf das Gerüst gestellt, sondern meistens direkt auf den Boden. Das Druckfaß wird versenkt, oder auch daneben gestellt und die Flüssigkeit mit Vakuum eingesaugt. Wenn man ein Faß evakuiert, muß es mit einem Balken (sog. Stüper) innen verstärkt werden; damit es ferner bei 2—3 Atmosphären Druck nicht auseinander fliegt, muß es mit starken Eisenstangen zusammengehalten werden (sog. Schlaudern). Man führt immer neben dem Steigrohr (Syphonrohr) ein besonderes kleines Luftrohr ein, damit die Druckluft die Suspension des ausgefällten Farbstoffes aufrührt. Unterläßt man diese Vorsichtsmaßregel, so kann es vorkommen, daß ein großer Teil des Farbstoffes auf dem Boden des Druckfasses liegen bleibt. Alle Eisenreifen müssen sorgfältig mit Mennige gestrichen werden, oft streicht man sogar die ganze Kufe. Wenn die Flüssigkeit der Kufe zum Kochen erhitzt wird, muß sie wegen der Dampfbelästigung und wegen der Gefahr gedeckt werden, auch ist ein richtiger Dampfabzug nötig. Die Tafel zeigt diese Anordnung deutlich. Dunstkammine haben ein Luft- oder Dampfrohr, mit dem man einen kräftigen Zug erzeugen kann.

Aus Holz verfertigt man die Kammern und Rahmen der Filterpressen, und wo alkoholische Flüssigkeiten verarbeitet werden, nimmt man an Stelle des harzreichen Pitchpines Lärchenholz, oder noch besser Eichenholz. Als Filterpressenhahnen braucht man kleine Faßhahnen aus Birnbaumholz.

Leder braucht man für die Treibriemen der Transmissionen, für die Ledermanschetten der hydraulischen Pressen und andere unwichtigere Zwecke.

Unter den künstlichen organischen Stoffen ist der Kautschuk zuerst zu nennen. Er wird in vielen Formen, wie Schläuchen, Überzügen von Zentrifugen (Hartgummi), Schöpfkellen und auch als Hartgummihahnen verwendet. Gummiüberzüge bei Zentrifugen bewähren sich sehr, werden aber in der Farbenchemie selten gebraucht. Gallussäure wird damit geschleudert, aber man kann häufig Kupferkörbe, sogar nach dem Spritzverfahren von Schoop verbleite Körbe gebrauchen.

Verarbeitete organische Substanzen sind die Filtertücher, die man aus Baumwolle, Jute, Hanf und Wolle verfertigt. Die Preßtücher bestehen aus Baumwolle, selten Wolle. Stark saure Niederschläge preßt man in Kamelhaartüchern, eine Zeitlang waren Tücher aus Chinesenzöpfen im Handel, die an Beständigkeit alles über-

trafen. Für Filtertücher, nicht aber für Preßtücher¹⁾, benützt man vielfach sogenannte Nitrofilter. Diese stellt man immer aus fertigem Spezialfilterstoff dar. Da die Baumwolle bei der Nitrierung schrumpft, muß Zettel und Schuß gleich stark sein. Man erhält säurefeste Filter nur in folgender Weise: Der trockene, rohe Baumwollfilter wird leicht auf einen Aluminiumrahmen gespannt, 1 Stunde bei 15—20° in Salpetersäure von 85—88% und darauf 20 Minuten in Schwefelsäure von 66° Bé getaucht, worauf er gründlich gewaschen wird. Solche Filter widerstehen sogar Schwefelsäure von 60% bei 100°, dagegen werden sie von sauren Eisensalzlösungen sofort zerstört.

14. Technische Angaben über den Fabrikbetrieb.

Der Wert der ganzen Farbenproduktion ist, am Welthandel gemessen, äußerst gering, und erreicht mit 500 Millionen Franken im Jahr (1913) nicht den 10. Teil des Wertes der Wollernte, nicht den 5. Teil der Baumwollernte und nur den 3. Teil der Kautschukernte. Dabei werden die Farben unter großer Konkurrenzerschwerung erzeugt und stellen sehr hochwertige Fertigfabrikate dar. Die für deren Fabrikation verwendete Energie, Intelligenz und Ausdauer stehen auf dem Weltmarkte ohne Parallele.

Die Entwicklung der Farbenindustrie hat es mit sich gebracht, daß viele streng gehütete Geheimnisse Allgemeingut der Interessenten geworden sind. Die große Enzyklopädie der technischen Wissenschaften von Ullmann hat gezeigt, daß viele Verfahren seit langer Zeit der Mehrzahl der Fabrikanten bekannt waren. Auch hat es die Freizügigkeit der Arbeiter mit sich gebracht, daß in verhältnismäßig kurzer Zeit jede wichtige Verbesserung der Konkurrenz bekannt wurde. Der Erfolg der großen Farbwerke liegt also nicht auf dem Gebiete der Geheimverfahren gegründet, sondern beruht auf der jahrelangen Tradition, der ausgezeichneten Organisation und den Spezialitäten, welche durch Patente geschützt sind.

Es wäre nun ein großer Irrtum, zu glauben, daß die Spezialitäten allein eine Farbenfabrik auf die Dauer erhalten können, aber diesem Irrtum verfallen nicht nur junge, unerfahrene Chemiker, sondern man kann häufig Techniker und Kaufleute diese Ansicht äußern hören. Spezialitäten sind gewissermaßen die schönen Blumen auf der Heuwiese der gewöhnlichen Fabrikate, und es ist nötig, diese gewöhnlichen Produkte neben und mit den gut rentierenden Spezialitäten möglichst vollkommen herzustellen. Damit eine Farbenfabrik überhaupt als

¹⁾ Nitrofilter haben eine sehr mäßige mechanische Festigkeit.

Großbetrieb geführt werden kann, ist es unumgänglich, daß man Massenartikel im größten Maßstabe erzeugt. Derartige Massen- oder Stapelartikel sind in erster Linie die schwarzen Farbstoffe, wie z. B. Direkt-Tiefschwarz E. W., Chromschwarz verschiedener Zusammensetzung, wie Diamantschwarz P.V., Alizarinschwarz, Eriochromschwarz T. usw. Neben den schwarzen Farben, die über 50% des Gesamtbedarfes ausmachen, kommen blaue Farbstoffe in Frage, in erster Linie Indigo, Indanthren, Direktblau und Schwefelblau. Daran schließen sich die roten Farbstoffe, wie Alizarin, Benzoechscharlach, und schließlich kommen die gelben Produkte, wie Chrysophenin und Naphthamin-gelb NN.

Diese Massenartikel eröffnen dem Kaufmann erst die Möglichkeit, seine Spezialitäten an den Mann zu bringen, und andererseits ermöglichen sie es, die allgemeinen Betriebsspesen auf ein Minimum herunter zu drücken. Im speziellen Teile habe ich wiederholt darauf hingewiesen, wie wichtig die restlose Gewinnung aller Nebenprodukte bei der Zwischenproduktfabrikation ist, und es genügt, hier folgendes zu sagen. Die verschiedenen Farbwerke haben sich in dieser Erkenntnis zu Interessengemeinschaften zusammengeschlossen, welche sich gegenseitig die wichtigsten Zwischenprodukte zum Selbstkostenpreise verrechnen und ihre Erfahrungen über diese Fabrikationen austauschen. Durch diese Konzentration ist es möglich, jedes Zwischenprodukt in sehr großem Maßstabe herzustellen und alle Nebenprodukte, wie salpetrige und schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, Thiosulfat und Glaubersalz rationell zu gewinnen. Es leuchtet auch ohne weiteres ein, daß eine solche Interessengemeinschaft auch die anorganischen Zwischenprodukte fabrizieren muß, damit sie für den Bezug von Ätznatron, Schwefel- und Salzsäure, sowie auch Soda und Chlor, und wenn möglich Kochsalz und Kohle unabhängig ist.

Die Einrichtungen einer Farbenfabrik müssen modern sein und der größte Fehler, der leider oft begangen wird, besteht in der Verwendung alter, schlecht arbeitender Apparate. Oft ist man genötigt, eine Einrichtung über Nacht für eine neue Fabrikation umzuändern, und es ist nun die Sache des Betriebsleiters, eine möglichst rationelle Apparatur zu schaffen. Eine einmalige, gründliche Umänderung ist fast immer billiger als die Benützung einer unpraktischen Einrichtung, welche viele Arbeiter und viel Platz erfordert. Fast immer zeigt es sich, daß rücksichtslose, wenn auch kostspielige Umänderung, der billigste Weg ist. Die Berechnungen werden durch das Kalkulationsbureau vorgenommen, und dieses erhält seine Unterlagen vom Ingenieur und dem Betriebschemiker.

Damit ein Betrieb von der komplizierten Art einer Farbenfabrik richtig funktioniere, bedarf es einer strengen Einteilung, einer Organi-

sation. Die oberste Leitung setzt sich immer aus Kaufleuten und Chemikern zusammen, die sich in die verschiedenen Gebiete teilen, aber im beständigen Kontakt in allen Fragen bleiben. Der kaufmännische Direktor befaßt sich mit dem Einkauf und Verkauf der Produkte, während die chemische Direktion die Betriebe, die wissenschaftlichen Laboratorien und die Färberei leitet. Ein Zwischenglied bildet die sog. Propagandafärberei, deren Aufgabe es ist, laufende Geschäfte, wie Reklamationen, Untersuchung von neuen und fremden Farbstoffen, Herstellung der Musterkarten usw. zu erledigen.

Die Stellung des Chemikers ist daher in der Farbenfabrik sehr verschieden, je nachdem er in der Färberei, im wissenschaftlichen Laboratorium, im Betriebe, auf dem Patentbureau oder sonst beschäftigt ist. Die Aufgabe des wissenschaftlichen Chemikers besteht in der Bearbeitung neuer und wissenschaftlicher Probleme, unter steter Berücksichtigung der Fachliteratur. Ich möchte betonen, daß es gar keinen Sinn hat, irgendein Problem anzupacken, bevor man sich nicht an Hand aller zugänglicher Veröffentlichungen des genauesten über die Materie informiert hat. Daher gibt es in richtig geleiteten Farbenfabriken eine eigentliche literarische Abteilung, welche auf Verlangen, an Hand der sorgfältig geführten Verzeichnisse, alle Notizen zusammenstellt und so einen raschen und vollständigen Überblick gestattet. Oft ist es nötig, eine bestimmte Reaktion auf verschiedene Gebiete auszudehnen und beispielsweise Hunderte von Farbstoffen und Präparaten systematisch darzustellen, weil es sich gezeigt hat, daß meist nur ganz wenige der gesuchten Verbindungen wertvoll sind (Ehrlich-Hata 606). Wenn die Direktion, in Verbindung mit den verschiedenen Unterabteilungen, wie Färberei, pharmazeutisches Laboratorium oder sonstiger Abteilungen, eine neue Verbindung oder Verfahren genügend interessant findet, so wird sie meistens in etwas größerem Maßstabe dargestellt. Dies geschieht im sog. technischen Raume, d. i. in einem Zwischengliede zwischen Laboratorium und Großbetrieb. In diesem Raume befinden sich Apparate, welche größer sind als jene des Laboratoriums, aber lange nicht die Größe der Betriebsapparate erreichen. Man bekommt auf diese Weise einen Einblick, wie sich die Reaktion im ganz Großen voraussichtlich gestalten wird, und spart damit oft große Summen.

Es ergibt sich des ferneren in diesem Stadium, ob man eine Reaktion oder Verbindung zum Patente anmelden soll. Es ist die Aufgabe des Patentbureaus, zu entscheiden, ob ein Patentschutz voraussichtlich bewirkt werden kann, oder ob es angezeigt ist, die Beobachtung, falls sie wertvoll erscheint, geheim zu halten, bis das ganze Gebiet bearbeitet und somit keine Gefahr einer Umgehung besteht. In ganz seltenen

Fällen verzichtet man auf einen Patentschutz und versucht, die Erfahrungen geheim zu halten, ein Vorgehen, das unsicher und daher nur im Notfall erfolgt.

Die Chemiker werden von der Direktion verhalten, in regelmäßigen Zeitabschnitten einen Bericht über ihre Tätigkeit abzulegen, damit die Oberleitung vollständig auf dem laufenden ist. Diese Rapporte erfolgen monatlich, oder auch in größeren, aber regelmäßigen Abständen, und werden unter der Aufsicht der Direktion bearbeitet.

Bevor ein Produkt in den Betrieb zur Fabrikation geht, wird es durch das Kalkulationsbureau berechnet. Die nötigen Unterlagen erhält das Bureau von der Direktion und dem Betriebsingenieur. Ich habe im Kapitel 15 ein kleines Rechnungsbeispiel gegeben, damit man sich ein ungefähres Bild davon machen kann, wie der Preis eines Farbstoffes ermittelt wird.

Der Betrieb. Der eigentliche Betrieb zerfällt in 3 Teile, nämlich den chemisch-technischen, den analytisch-färberischen Teil und die Ingenieurabteilung.

Die zersetzende Wirkung der Chemikalien bringt es mit sich, daß die Apparate sehr rasch zerstört werden, ferner sind häufig Umänderungen nötig, so daß sich die Zahl der Chemiearbeiter zu jener der Handwerker (Schlosser, Rohrmacher, Schreiner, Maler, Maurer usw.) wie 2 : 1 verhalten. Die Werkstätten sind in erster Linie Reparaturwerkstätten, die unter der Leitung des Betriebsingenieurs stehen. Soll eine Reparatur oder eine Veränderung der bestehenden Einrichtungen vorgenommen werden, so wendet sich der Betriebschemiker, unter Begrüßung der Direktion, falls es sich um große Änderungen handelt, an den Ingenieur. Eine Bestellung erfolgt durch eine ausgefüllte Bestellkarte, welche nach beendeter Arbeit auf das Kalkulationsbureau zur Bearbeitung geht.

Große Farbwerte haben eigene Konstruktionswerkstätten, geben aber dennoch die großen Stücke nach auswärts, indem sie mit einer befreundeten Maschinenfabrik ein Abkommen über rasche und billige Lieferung treffen. Es ist angezeigt, nicht zu viele Modelle zu verwenden, damit ein Ersatz irgendeines Kessels oder Rührers sofort ab Lager erfolgen kann. Oft genügen wenige Ersatzstücke für sehr viele Apparate, da sie gegenseitig auswechselbar sind.

Spesen. Neben den Spesen, welche durch Abnutzung und Reparaturen entstehen, laufen Betriebsspesen verschiedener Art. Sie werden zum Teil genau berechnet, zum Teil werden sie zusammengeworfen und als allgemeine Unkosten bezeichnet. Die Spesen, welche man verhältnismäßig leicht ermitteln kann, sind die Arbeitslöhne, die an Hand der Arbeitsjournale der Vorarbeiter und Betriebschemiker er-

rechnet werden. Ferner berechnet man den Dampfkonsum durch regelmäßige Messungen mit dem bekannten Dampfmesser, und ebenso den Verbrauch an Druckluft und Vakuum.

Dampfverbrauch. Der Dampfverbrauch einer Farbenfabrik ist bedeutend und richtet sich nach der zu erwärmenden Wassermenge und der Anzahl der zu verdampfenden Kubikmeter Wasser. Besonders das Eindampfen der Reduktionsflüssigkeiten erfordert große Dampfmen gen, und immer mehr kommen Mehrfachverdampfer (Double- und Trippeleffekt) in Aufnahme. In diesen Apparaten wird der Dampf zwei- bis dreimal ausgenützt, indem der Abdampf (Brüden) in einen zweiten Kessel geleitet wird, wo er eine unter Vakuum stehende Flüssigkeitsmenge verdampft. Diese Apparate sind zum Teil den Mehrfachverdampfern der Zuckerrübenindustrie nachgebildet, zum Teil besitzen sie Heizgefäße, die neben dem Flüssigkeitsreservoir angebracht sind. Die Flüssigkeit ist gezwungen, durch den Röhrenverdampfer hindurchzuströmen, wodurch eine rasche Zirkulation erzielt wird, und ferner setzt sich der Kesselstein (meistens Gips) ausschließlich in dem Nebengefäße ab, dessen Röhren innert weniger Stunden ersetzt werden können. Durch eine derartige mehrfache Ausnützung des Dampfes gelingt es, den Kohlenverbrauch auf weniger als 25% herunterzudrücken, und die großen Farbwerke benützen deshalb fast nur noch den Trippeleffektverdampfer, dessen Leistungen ausgezeichnet sind. Aber man geht mit der Ausnützung des Dampfes noch viel weiter, indem man dazu übergeht, denselben statt nur auf 5 Atmosphären Arbeitsdruck sogar auf 15 Atmosphären zu erhitzen. Bevor dieser Hochspannungsdampf in das Betriebsnetz geleitet wird, treibt er eine Dampfturbine oder eine Heißdampfkolbenmaschine, die er mit 5 Atmosphären Druck verläßt. Der Spannungsabfall von 15 auf 5 Atmosphären liefert so viel Energie, daß jede Farbenfabrik sogar überschüssigen elektrischen Strom abgeben kann. Es ist auch vorgeschlagen worden, den Dampf auf nur 2 Atmosphären abfallen zu lassen, aber die Leitungen müssen dann zu groß gewählt werden und die Verluste durch Ausstrahlung werden, besonders im Winter, unerträglich. In neuester Zeit hat man nun eine neue Art der besseren Dampfausnützung eingeführt, deren Prinzip allerdings seit langem bekannt ist. Man zieht die Dämpfe (Brüden) der zu verdampfenden Flüssigkeit aus dem hermetisch verschlossenen Verdampfer mit einem Turbogebläse ab, und leitet den Abdampf unter einem Druck von ca. $\frac{3}{4}$ Atmosphären in ein Röhrensystem, das in den gleichen Kessel eingebaut ist. Durch die Kompression der Brüden entsteht eine bedeutende Erwärmung, so daß man bis zu 80% an Heizmaterial erspart. Derartige Konstruktionen scheinen sich rasch einzubürgern und werden z. B. von Kummel und Matter in Aarau, Gebr. Sulzer in

Winterthur und Escher Wyß in Zürich erstellt. Für Schweizerverhältnisse verdient diese neue Art der Dampfpausnützung die ernsteste Beachtung.

Druckluft und Vakuum. Neben der Dampfmenge kommt die Menge komprimierter Luft in Frage. Meistens arbeitet man mit einem Überdruck von 2—3 Atmosphären, den man mit Kolbenpumpen oder Rotationspumpen erzeugt. Die Luftmenge, die gebraucht wird, richtet sich in erster Linie nach der Anzahl der vorhandenen Filterpressen, da diese am meisten Luft brauchen. Jeder Niederschlag wird, bevor er aus der Presse genommen wird, einige Zeit gelüftet, d. h. man bläst durch die Filterkuchen so lange Druckluft, bis die Hauptmenge der Mutterlauge herausgeblasen ist. Eine Presse von 40 Kammern verbraucht z. B. beim Lüften pro Stunde gegen 100 cbm Druckluft von 2 Atmosphären Überdruck, welche pro Kubikmeter, je nach dem Strompreise, 3—5 Rappen kosten.

Die Luftkosten einer Farbenfabrik sind daher recht bedeutend und müssen genau berechnet werden. Sehr bewährt hat sich der auf Abb. 41 wiedergegebene Kompressor und Vakuumpumpe der Schweiz. Lokomotiv- und Maschinenfabrik in Winterthur (System Witte, siehe auch S. 199).

Auch die Kosten des Wassers müssen durch genaue Messungen des Ingenieurs ermittelt werden,

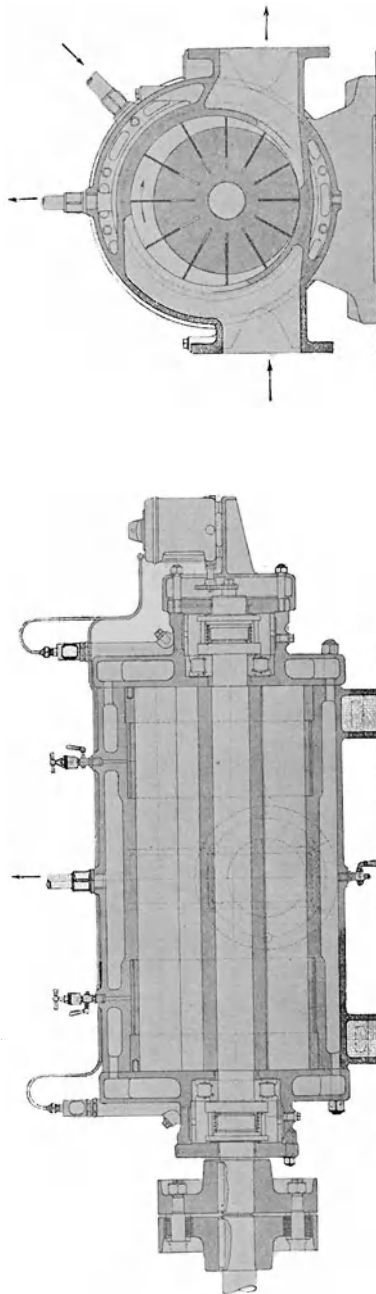


Abb. 41. Rotationskompressor und Vakuumpumpe der Schweiz. Lokomotiv- und Maschinenfabrik in Winterthur (1:10).

denn auch an Wasser, besonders Kühlwasser für die Kondensatoren, werden große Mengen verbraucht.

Aufgaben des Betriebschemikers. Die Arbeit des Betriebschemikers gehört zu der interessantesten der ganzen Technik, denn die chemischen Reaktionen lassen sich nicht einfach kommandieren, sondern sie müssen genau verfolgt und oft korrigiert werden. Der Chemiker soll immer auf dem laufenden sein und jedes Stadium der Fabrikation in allen Details kennen. Ich verweise diesbezüglich auf die beim Benzollichtblau gemachten Bemerkungen (Seite 151).

Fabrikation. Die Bestellung der nötigen Rohprodukte erfolgt durch Bestellkarten, die jeweils Tags zuvor an das Magazin oder in seltenen Fällen an einen andern Betrieb ausgestellt werden. Die Chemikalien werden am Vorabend in das Fabrikationslokal gebracht, damit bei Beginn der Fabrikation alles bereit ist. Der Chemiker ist bis zu dem Augenblicke für die Produkte verantwortlich, wo sie trocken aus dem Fabrikationslokal kommen. Da viele Farbstoffe gegen Temperaturerhöhungen empfindlich sind und daher eine sorgfältige Behandlung erfordern, soll die Trocknerei von dem Chemiker beaufsichtigt werden, damit er sich über die Wirkung des Trocknens auf die Stärke und die Nuance eines Farbstoffes immer Rechenschaft ablegen kann. Derartige Fälle habe ich beim Methylengrün und beim Azogelb behandelt.

Musterfärberei. Der fertige Farbstoff geht direkt aus dem Trockenlokal in die Färberei, welche eine kleine Durchschnittsprobe gegen den Typ (Standard) ausfärbt. Die ermittelten Zahlen werden unverzüglich der Direktion, dem Kalkulationsbureau und dem Chemiker mitgeteilt, damit die Instanzen auf dem laufenden bleiben. Sehr oft färbt man schon vorher ein kleines Muster des Farbstoffes nach dem Leeren der Filterpresse aus, damit vorgekommene Fehler erkannt werden.

Trocknen. Das Trocknen wird in den letzten Jahren mehr und mehr im Vakuumtrockenschrank vorgenommen, da es sich zeigt, daß der Dampfverbrauch geringer und die Stärke der Produkte größer ist. Abb. 42 zeigt einen modernen Vakuumtrockenschrank, wie er in vielen Ausführungen im Gebrauch ist. Widerstandsfähige Zwischenprodukte, wie β -naphthalinsulfosaures Natron und einfache Azofarbstoffe, werden wohl auch auf einfachen Dampfplatten getrocknet, sogar im Kanalofen im Gegenstromprinzip entwässert, aber auch hier kommt man immer mehr auf die Vakuumtrocknerei, da sie Zeit und Raum sparend ist. So braucht z. B. die Badische Anilin- und Sodafabrik gegen 500 Vakuumtrockenschränke und verläßt die alten Trockensysteme soviel als möglich.

Damit ein Produkt rasch trocknet, muß es während des Trocknens mindestens einmal zerkleinert werden. Da bei diesem „Aufstechen“ der Preßkuchen viel Staub entsteht, haben viele Trockenlokale Staubabsaugung.

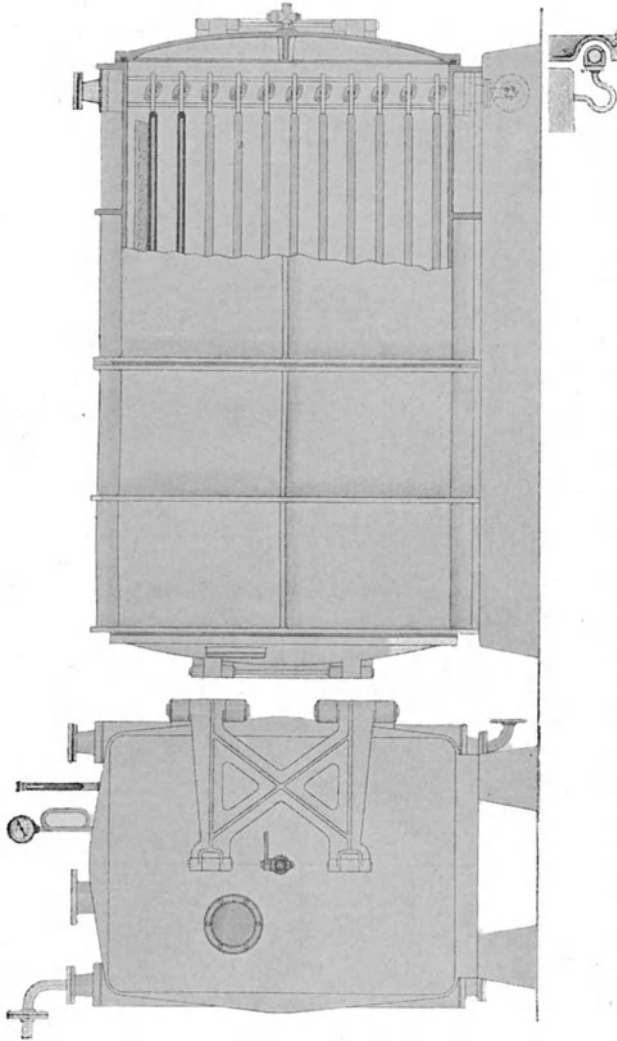


Abb. 42. Vacuumtrockenschrank für Farbstoffe: System Paßburg (1:30).

Die Dämpfe der Trockenschränke werden neuerdings im Naßkondensator mit Barometerkondensation niedergeschlagen, wodurch die Pumpen viel weniger unter sauren oder alkalischen Dämpfen zu leiden haben.

Auf Handelsware stellen (Typ, Standard). Wenn eine gewisse Anzahl von Fabrikationsansätzen (sogenannte Partien) trocken sind, so werden sie gemahlen und auf eine bestimmte Stärke, Typstärke, gestellt. Das Mahlen und Mischen erfolgt meistens in einem eigenen Mischbetriebe, der unter der Leitung der Fabrikfärberei steht. (Diese Färberei hat nichts mit der kaufmännisch-wissenschaftlichen Propagandafärberei zu tun, da sie ganz anderen Zwecken dient.)

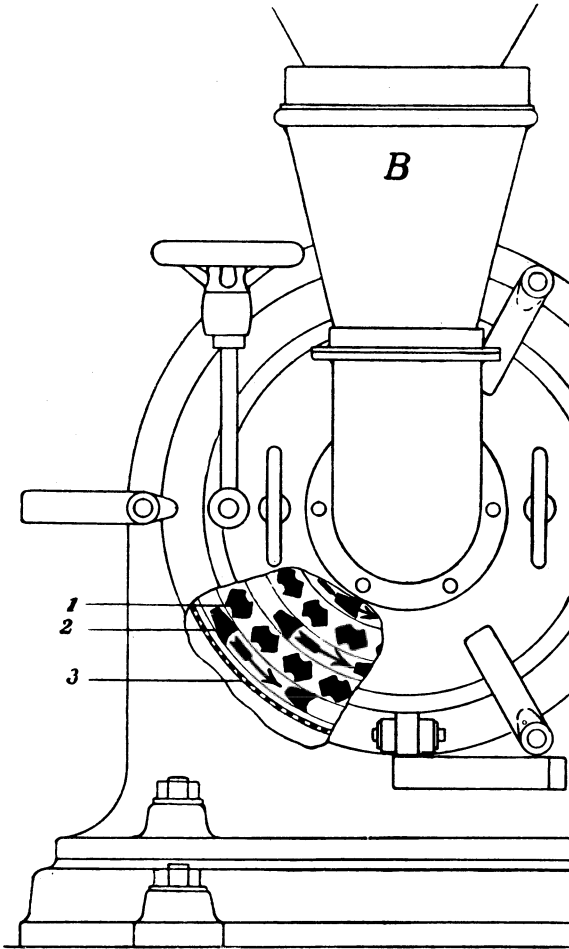


Abb. 43, Skizze des „Perplex“-Desintegrators.

B = Zuführung; 1 = kreisende Schlagbolzen, 2 = sortierende Schlagbolzen 1200—2000 Touren per Minute, 3 = Sieb.

Mahlen. Man schleudert die Farbstoffe heute in modernen Schleudermühlen, wie eine schematisch auf Abb. 43 u. 44 gezeigt wird. Die Leistungsfähigkeit derartiger Maschinen übertrifft die der alten Kollergänge oder gar der Mahltrommeln mit Eisenkugeln um das 10—15fache, wobei gleichzeitig die Korngröße viel kleiner wird. Viele Reklamationen wegen

ungenügender Löslichkeit eines Produktes sind der unrichtigen Mahlung zuzuschreiben, da die alten Apparate die Substanzen zusammendrücken und geradezu schiefrige Tabletten von großer Härte erzeugen, die sich nur schwer auflösen.

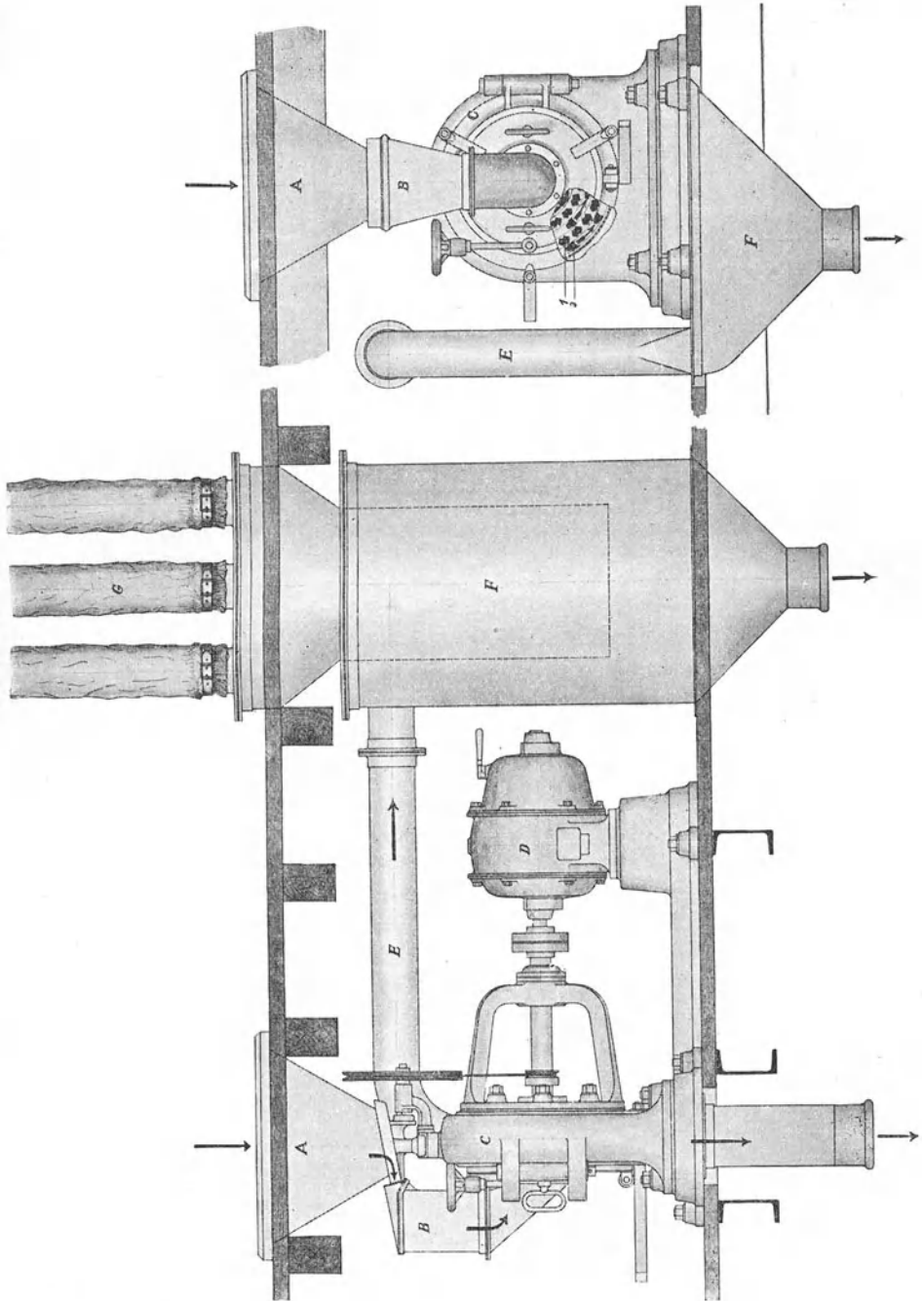


Abb. 44. Desintegrator für Farbstoffe (Maßstab 1:20).

A = Fülltrichter; B = oscillierende Zuführung mit Magnetfängern; C = Desintegrator; D = Motor; E = Staubleitung; F = Staubkessel; G = Filtersäcke.

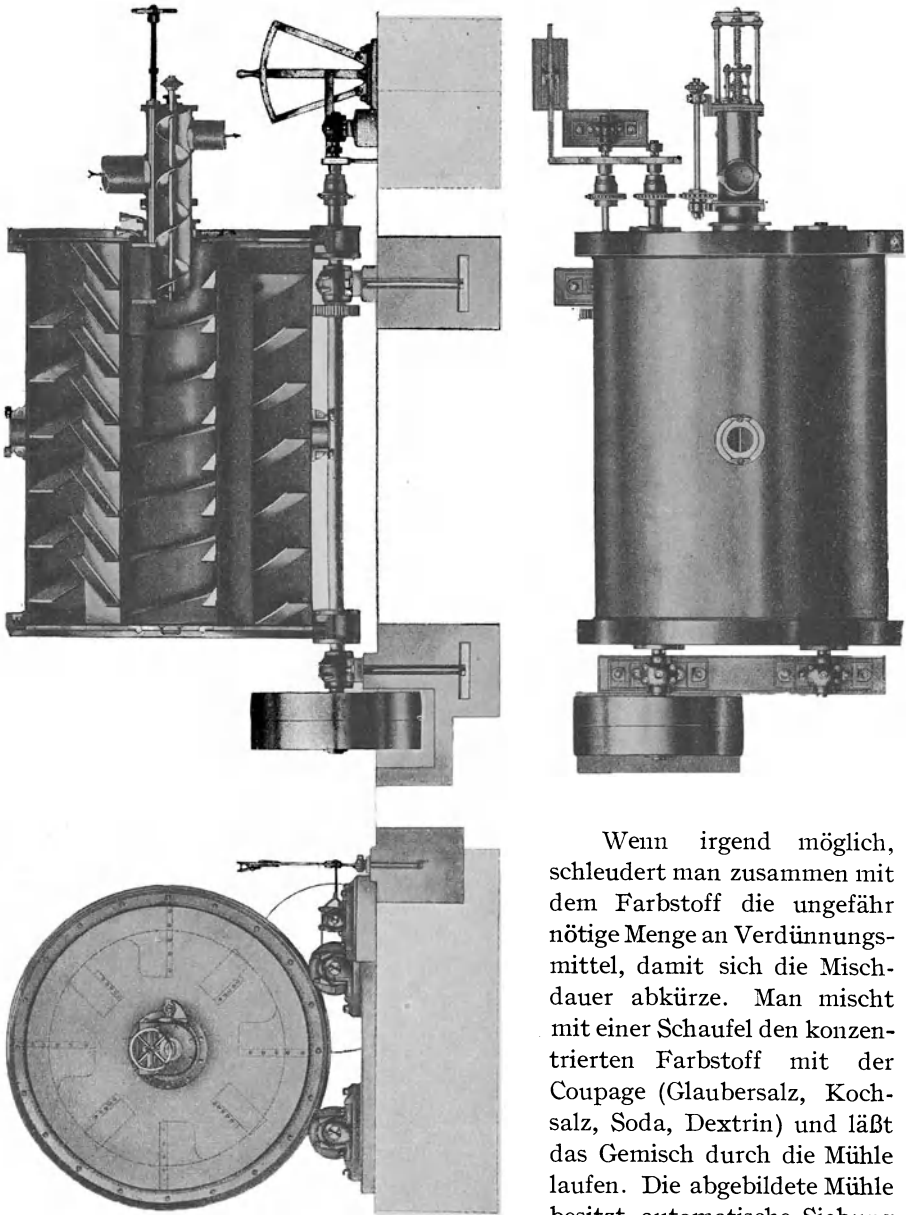


Abb. 45. Farbmischmaschine mit automatischer Füllung und Entleerung (System Hoechst).

Wenn irgend möglich, schleudert man zusammen mit dem Farbstoff die ungefähr nötige Menge an Verdünnungsmittel, damit sich die Mischdauer abkürze. Man mischt mit einer Schaufel den konzentrierten Farbstoff mit der Coupage (Glaubersalz, Kochsalz, Soda, Dextrin) und läßt das Gemisch durch die Mühle laufen. Die abgebildete Mühle besitzt automatische Siebung und Magnete zur Entfernung von Eisenteilen, welche immer in der Ware vorhanden sind. Der Farbstoff wird durch die Schlagbolzen von eigenartiger Form im Fluge zerschmettert und so lange wirbel-

artig herungeworfen, bis er durch das Sieb hindurchgeht (Abb. 44). Da gleichzeitig durch Zentrifugalwirkung viel Luft angesaugt wird, so muß diese aus dem Apparate wieder ausströmen können. Schlauch-ähnliche Filtersäcke (G) erlauben der Luft auszutreten, halten dagegen allen Staub zurück. Die Hauptmenge des Flugstaubes wird schon in dem Luftkessel (F) angehalten, wobei der Luftstrom tangential an die Kesselwand auftrifft. Wenn man sehr weiche Materialien desintegriert, wie β -Naphthol oder Naphthalin, läßt man das Sieb besser weg, da es sich leicht verstopft. Die zerkleinerten Produkte gelangen durch kurze Förderschnecken direkt in die Mischtrommeln, wo sie mehrere Stunden innig gemischt werden. Die Abb. 45 zeigt eine derartige moderne Mischtrommel, die gestattet, mit einem umstellbaren Schneckengetriebe sowohl Füllung als auch Entleerung automatisch zu betreiben. Diese Mischapparate werden für Mengen bis zu 4000 kg erstellt und verdrängen mit der Zeit die alten, unökonomischen Mischtrommeln, besonders wenn es sich um Großprodukte handelt. Man verwendet auch einfachere Mischgefäße, welche oft mit Druckluft und Vakuum bedient werden, ähnlich wie die Getreidesilos. Einige Farbstoffe muß man außerhalb des Mahllokales zerkleinern, weil sie entweder feuergefährlich (Pikraminsäurefarbstoffe) oder dann unangenehm zum Mahlen sind (Bengalblau oder Naphtholblau, s. S. 185). Wenn die Färberei Stärke und Nuance für richtig befunden hat, geht der Farbstoff ins Packmagazin, von wo aus er dem Kaufmann untersteht. Direktion, Kalkulationsbureau und Betriebschemiker werden benachrichtigt und besondere Vorkommnisse, wie gute oder schlechte Ausbeute und Nuance, zur Sprache gebracht. Mit der Abgabe eines Produktes, seien es Farbstoffe oder Zwischenprodukte, endet die Tätigkeit des Betriebschemikers.

15. Beispiel der Berechnung eines einfachen Farbstoffes ¹⁾.

Orange II = Säureorange A (Sulfanilsäure- β -Naphthol, s. Seite 119).

Die Berechnung eines Produktes der Farbenindustrie erfolgt immer durch das Kalkulationsbureau. Dieses erhält von den verschiedenen Betrieben täglich, wöchentlich oder auch monatlich die nötigen Unterlagen,

¹⁾ Die in dieser Berechnung angenommenen Preise und Spesen stellen die ungefähren Zahlen von 1913/14 dar. Das Beispiel soll dem Anfänger lediglich vor Augen führen, wie sich der Einstandspreis eines verhältnismäßig sehr einfachen Azofarbstoffes aus vielen Einzeldaten zusammensetzt. Die Schweiz mußte aber auch 1913 mit wesentlich höheren Preisen rechnen!

nach denen der Preis auf das genaueste bestimmt werden kann. Der Posten eines Kalkulators ist ein Vertrauensposten; der Kalkulator ist neben der Direktion eine der wichtigsten Personen einer modernen Farbenfabrik.

Der Preis eines Produktes setzt sich aus den Materialpreisen und den Arbeitslöhnen zusammen. Andere Beiträge gibt es nicht.

Jede Summe, die zu dem Preise des Produktes geschlagen wird, muß durch genaue Belege begründet sein.

Wir berechnen die einzelnen Komponenten.

1. β -Naphthol (für Verhältnisse eines Großstaates mit eigenen Kohlen):

	Fr.
260 kg Naphthalin à Fr. 11,— pro 100 kg	28,60
280 kg Schwefelsäure à Fr. 2,70 pro 100 kg	7,56
60 kg Soda à Fr. 9,— pro 100 kg	5,40
60 kg Kohlen à Fr. 2,— pro 100 kg	1,20
350 kg Salz à Fr. 1,40 pro 100 kg	4,90
Ausbeute an β -naphthalinsulfosaurem Salz 165% = 429 kg = . . .	<u>47,66</u>
100 kg kosten Fr. 11,10.	

Dieser Preis ist der Rohpreis, oder Preis I. Er enthält nur die Materialpreise der gekauften, oder von ganz anderen Betrieben übernommenen Fabrikate (Schwefelsäure aus der Säurefabrik usw.).

Zu diesem Rohpreise kommen nun eine ganze Anzahl sog. Spesen. Diese sind sehr verschiedener Art. Sie setzen sich zusammen aus Arbeitslöhnen, Reparaturen und Verschleiß der Apparate, Preßtücher zum Pressen des filtrierten Niederschlages, Trocknen des Sulfosalzes, Transport desselben, Mahlen, Kraft, Dampf- und Wasserverbrauch. Alle diese Zahlen müssen auf das genaueste bestimmt werden, soll ein richtiges Bild des Ganzen erhalten werden. Es ist ohne weiteres einleuchtend, daß diese große Arbeit in einer Fabrik nur durch eine geschulte Kraft geleistet werden kann.

Die Berechnung der Arbeitslöhne erfolgt auf Grund der Arbeitstagebücher der Vorarbeiter. Diese werden von dem Fabrikmeister geführt und richtig geordnet.

Der Betriebschemiker soll so wenig als nur möglich mit derartigen Verwaltungssachen beschäftigt werden, da ihn diese Tätigkeit von seiner eigentlichen Bestimmung, der Chemie, abhält. Er kontrolliert aber das Arbeitsjournal und das Chemikalienjournal regelmäßig, jedenfalls wöchentlich, und die bereinigten Zahlen gehen erst, nachdem er sie mit seinem Visum versehen hat, auf das Kalkulationsbureau.

Ebenso werden die anderen Teilkosten durch Kontrolle des Magazines, der Reparaturwerkstätte und die Angaben des Betriebsingenieurs erhalten. Man verfährt immer so, daß man von Zeit zu Zeit Stichproben vornimmt, indem man den Dampf- und Wasserverbrauch durch genaue Messung für ein gegebenes Produkt bestimmt.

Man kann diese Spesen auf sehr verschiedene Arten auf die einzelnen Produkte verteilen. Der Einfachheit halber wollen wir die Verteilung auf 100 kg trockene Ware vornehmen.

Wir nehmen an, daß man bestimmt habe, daß die verschiedenen Unkosten sich auf das trockene β -naphthalinsulfosaure Salz wie folgt berechnen:

Arbeitslöhne, 2 Stunden à Fr. —,80 pro 100 kg (Versicherung und Wohlfahrtseinrichtungen inbegriffen!)	Fr. 1,60
Kraft, 4 kW-st à 4 Cts. pro kW-st (Pressen, Rühren, inklusive Druckluft)	—,16
Trocknen und Mahlen 20 Cts. pro 100 kg (Kanal)	—,20 ¹⁾
Summa, 100 kg β -naphthalinsulfosaures Salz ergeben an Spesen	1,96
100 kg Rohpreis	11,10
	13,06

Schmelze des Natronsalzes.

Wir nehmen an, wir schmelzen nur 100 kg, bemerken aber, daß man immer viel größere Mengen verschmilzt, z. B. 400—2000 kg. Unsere Annahme erleichtert aber die Berechnung.

	Fr.
100 kg „Naphthalinsalz“	13,06
45 kg NaOH à Fr. 17,— pro 100 kg	7,65
15 kg Kohlen à Fr. 2,— pro 100 kg	—,30
20 kg Schwefelsäure à Fr. 2,70	—,54
Arbeit für Schmelzen, Lösen, Destillieren	5,—
Heizmaterial für Schmelze und Destillation, Kühlwasser und Druckluft	2,—
Amortisation (pro 100 kg Fr. 5,—; Ausbeute 45)	2,25
	Summa 30,80
Ab für gewonnenes Sulfit; Glaubersalz	2,—
45 kg Ausbeute an ⁿ Reinnaphthol; diese kosten also	28,80

1 kg Reinnaphthol kostet also: 64 Cts.

Dazu kommen nun noch die allgemeinen Unkosten, welche man mit 5% einsetzen darf, wodurch der Einstandspreis des Naphthols sich stellt auf rund:

67 Cts. pro kg.

In der Schweiz ist es nun vollkommen ausgeschlossen, einen so niedrigen Preis zu erzielen. Unsere Kohlen und andern Ausgangsmaterialien sind so viel teurer, daß wir mit mindestens dem doppelten Preis rechnen müssen.

In der Tat kostete das β -Naphthol vor dem Kriege in die Schweiz im Faß geliefert inklusive Verpackung, Fracht und Zoll um 95 Cts. herum. Es ergibt sich daraus, daß am Kilo höchstens 10 Cts. verdient wurde. Wir setzen daher unser Naphthol mit 95 Cts. ein, müssen aber bemerken, daß die großen deutschen Farbwerke einen niedrigeren Einstandspreis hatten, da sie entweder sehr große vorteilhafte Abschlüsse machten, oder dann das Naphthol selber fabrizierten. Immerhin ist diese Fabrikation so wenig rentabel, daß die meisten Fabriken bei den wenigen, ganz großen Naphtholfabriken kaufen und sich mit rentableren Betrieben abgeben.

¹⁾ Man trocknet im Kanal mit der Abhitze der Schmelzkessel.

Sulfanilsäure.

	Fr.
a) Nitrobenzol:	
100 kg Benzol à 32 Cts.	32,—
110 kg HNO ₃ 75 proz. à 40 Cts.	44,—
170 kg H ₂ SO ₄ Fr. 2,70	4,60
Ausbeute: 154 kg.	<u>80,60</u>

Reparaturen und Verschleiß 50 Cts. pro 100 kg	—,77
Arbeit 35 Cts. pro 100 kg	—,54

Summa für 154 kg Nitrobenzol	81,91
abzüglich Fr. 3,— für wiedererhaltene Abfallsäure	<u>78,91</u>

1 kg Nitrobenzol kostet rund 55 Cts.

Tatsächlich kommt es die ganz großen Fabriken noch billiger, unter 50 Cts.

b) Reduktion des Nitrobenzoles:

Wir nehmen an, daß wir gerade die erhaltenen 154 kg Nitrobenzol reduzieren, wissen aber, daß man bis 2000 kg reduziert.

	Fr.
Nitrobenzol: 154 kg rund	85,—
Eisen 40 kg à 3 Cts.	1,20
Salzsäure 4 kg à 4 Cts.	—,16
Kalk 4 kg à Fr. 1,25 pro 100 kg	—,05
Dampf, Reparaturen, Verschleiß, Destillation, Kraft usw. pro 154 kg Nitrobenzol	5,—
Summa	<u>91,41</u>

Ausbeute 110 kg. — Preis pro kg 83,1 Cts.

Wenn man bedenkt, daß das Anilin bis auf 85 Cts. pro kg im Handel herunterging, so erlauben wir daraus, daß man fast gar nichts daran verdient, und daß die Behauptungen, man bestehle die Kunden, indem man ihm viel zu hohe Preise verlange, nicht stichhaltig sind. Immerhin ist es sicher, daß die großen Anilinfabriken, wie ter-Meer und andere, wesentlich niedrigere Einstandspreise hatten.

	Fr.
110 kg Schwefelsäure à Fr. 2,70	2,97
93 kg Anilin à Fr. 1,— (Kaufpreis für schweizerische Verhältnisse)	93,—
	<u>95,97</u>
Arbeit, 5 Stunden à 80 Cts.	4,—
Dampf (Backofen!), Kohlen	2,50
Verschleiß pro 100 kg Rohware 10 Cts.	—,17
Summa	<u>102,64</u>

Ausbeute ca. 163 kg Sulfanilsäure 100%.

Preis pro kg rund 70 Cts.

Wir haben nun die Preise der beiden Zwischenprodukte roh ermittelt. Diese richten sich natürlich ganz nach den Verhältnissen und sollen nur zeigen, wie schwer es hält, wirklich genaue Zahlen zu eruieren.

Wir nehmen an, die Sulfanilsäure koste uns 70 Cts. und das β -Naphthol 95 Cts., was ungefähr Schweizerverhältnissen entspricht.

Darstellung des Farbstoffes aus Sulfanilsäure und β -Naphthol.

Wir gehen von einem Kilogramm-Molekül aus und multiplizieren zu diesem Behufe den Ansatz des Säureorange, wie ich ihn auf S. 119 angegeben habe mit 10 000.

	Fr.
173 kg Sulfanilsäure à 70 Cts. pro kg	121,10
60 kg Soda à 7 Cts. (in der Schweiz 10 Cts.)	4,20
144 kg β -Naphthol à 95 Cts. pro kg	136,80
144 kg Natronlauge à 30° Bé à Fr. 6,— pro 100 kg	8,64
110 kg Schwefelsäure à Fr. 2,70 (Schweiz 4.—)	2,97
70 kg Natriumnitrit à Fr. 51.— pro 100 kg	35,70
250 kg Soda à 7 Cts. pro kg	17,50
800 kg Eis à 80 Cts. pro 100 kg	6,40
200 kg Salz à Fr. 1,40 (Schweiz ca. 3,50!)	2,80
	<u>Summa 336,11</u>

Ausbeute ca. 400 kg konzentrierte Ware,
die mit Salz und Soda verunreinigt ist.

	Fr.
Arbeit 12 Stunden à 80 Cts.	9,60
Unkosten auf die trockene, konzentrierte Ware pro 100 kg:	
Trocknen von 400 kg à Fr. 8,— pro 100 kg	32,—
Mischen und Mahlen à Fr. 4,— pro 100 kg	16,—
Luft, Dampf, Wasser, Kraft Fr. 4,— pro 100 kg	16,—
	<u>Summa 73,60</u>

Die Färbereispesen werden entweder dem Betriebe belastet, oder zu den allgemeinen Spesen geschlagen. Ich bin der Ansicht, daß man nur die eigentlichen Spesen der Mischfärberei hinzurechnen muß, dagegen die Kosten der Reklamefärberei zu den Propagandaspesen zu zählen hat. Diese letzteren sind viel größer als die eigentlichen Fabrikationsfärbespesen. Beide dürfen logischerweise nicht verquickt werden. Wir rechnen daher hier nur die Fabrikationsspesen, die wir mit Fr. 1,80 pro 100 kg gestellte Ware berechnen, also Fr. 7,20.

	Fr.
Färbereispesen	7,20
Sonstige Spesen	73,60
Summa der Unkosten, ohne allgemeine Betriebsspesen	80,80
Gesamteinstand des Säureorange A, ohne allgemeine Betriebs- unkosten 400 kg	336,11
	<u>Summa 416,91</u>

Zu diesem Preise kommt noch eine gewisse Summe, die sich aus den sog. allgemeinen Betriebsspesen ergibt. Diese setzen sich aus folgenden Größen zusammen: Eisenbahn, Hofarbeiter, Magazin, Besorgung des Fabrikareals (Portier, Nachtwächter usw.). Ferner wird dazu fast immer das Analytische

und Betriebslaboratorium gerechnet, ohne die Saläre der wissenschaftlichen Chemiker. Diese Summe kann, je nach der Größe des Umsatzes, großen Schwankungen unterworfen sein. Es kann aber angenommen werden, daß diese allgemeinen Betriebsspesen sich zwischen 5—7% des Wertes der erstellten Farben stellen. Gewisse, sehr stark bestrittene Produkte, werden mit weniger Spesen belastet, aber diese Berechnung hängt dann immer von besonderen EntschlieÙungen der oberen Direktion ab und fällt streng genommen in die Kompetenz des Kaufmanns.

Es kommen also bei der Annahme, daß unser Betrieb mit 6% allgemeinen Unkosten zu rechnen hat, auf die oben gegebene Summe noch 6% von Fr. 416,91 = Fr. 25,02, so daß der wirkliche Einstandspreis II sich auf Fr. 441,93 pro 400 kg reine Ware, oder auf rund Fr. 1,10 pro kg stellt. Diese wird dann, wie auf Seite 234 erwähnt, mit Salz auf die gewünschte Stärke gestellt.

IV. Analytischer Teil.

16. Analytisches.

Die genaue analytische Bestimmung der Ausgangsmaterialien ist in der Farbenindustrie unerlässlich. Die Methoden, welche angewandt werden, sind teils physikalische, teils chemische. Man bestimmt bei vielen Produkten lediglich die physikalischen Daten, wie Schmelzpunkt, Erstarrungspunkt und Siedepunkt. So werden Anilin, Toluidine, Nitroprodukte u. a. m. nur nach diesen Daten charakterisiert. In gewissen Fällen bestimmt man dazu noch das spezifische Gewicht (Dichte) und sogar den Brechungsindex für monochromatisches Licht. Das große Werk Langes (Untersuchungsmethoden) gibt darüber alles Wissenswerte. Die Daten werden oft durch Vertrag genau festgelegt und dienen bei Differenzen als Richtschnur. Die Zwischenprodukte kommen heute in so reinem Zustande auf den Markt, daß kein berechtigter Wunsch unerfüllt bleibt.

Materialien, welche eingekauft werden, sollen immer im analytischen Laboratorium unverzüglich an Hand von Stichproben untersucht werden. Die Probenahme ist oft im Kaufvertrage genau angegeben. Auch die Art des Erhitzens bei Schmelzpunkts- und Erstarrungspunktsbestimmungen erfolgt meistens nach vereinbarten Methoden. Im Betriebe bestimmt man sehr oft in einer technischen Lösung den Reingehalt und ersieht erst am Ende der Fabrikation, wie viel erhalten wurde. Dagegen gehen die großen Farbwerke immer mehr dazu über, ihre Fabrikationslösungen sofort im Gefäß zu wägen, wozu man Wagen bis zu 40 000 kg Tara verwendet mit einer Empfindlichkeit von 100 g.

Man gibt in der Farbentechnik als Charakteristikum bei jedem Produkte das Molekulargewicht an, und zwar berechnet sich dieses einfach aus der chemischen Formel. Da nun viele Substanzen in verschiedener Form verwendet werden, z. B. Benzidin als Sulfat und als Base, die Clevesäuren als freie Säuren und als Natronsalze usw., so ist man übereingekommen, für eine gegebene Substanz immer das gleiche Molekulargewicht anzunehmen, wobei natürlich ein Salz einen niedrigeren Reinheitsgehalt als die freie Säure besitzt. Beim Einkauf ist

daher neben dem Preis pro Kilogramm reine Ware immer darauf zu sehen, wie groß das Molekulargewicht des offerierten Stoffes ist. Kostet beispielsweise 1 kg Benzidin (Mol.-Gew. 184) 3 Fr. pro kg und 1 kg Benzidinsulfat (Mol.-Gew. 282) 2 Fr. pro kg, dann kostet im Benzidinsulfat das Kilo reine Base $2 \times 282 : 184 = 3,02$ Fr. oder der Preis ist sozusagen identisch. Oft drückt man dieses durch Angabe des Reinheitsgehaltes in Prozent aus. Im vorliegenden Beispiel wäre das Sulfat 65,2 proz. (Mol.-Gew. 184), d. h. um 184 kg Benzidinbase (Mol.-Gew. 184) anzuwenden, muß man 282 kg Sulfat verwenden.

Darstellung der Urtitersubstanz.

Die Bestimmung des Natriumnitrits erfolgt im Handel nach der bekannten Oxydationsmethode mit Kaliumpermanganat, welche aber für den Betriebschemiker immer etwas zu hohe Werte ergibt. Es werden durch das Permanganat neben der salpetrigen Säure alle andern oxydablen Substanzen bestimmt, wodurch unter Umständen kleine Fehler entstehen. Trotzdem gilt diese Bestimmungsmethode z. B. für die Nitritwerke in Nottodden und andere Fabriken. Für den Farbenchemiker gibt es nur eine Methode, nämlich die Sulfanilsäuremethode, welche bei einiger Übung ebenso genau und sicherer ist.

Darstellung der reinen Sulfanilsäure.

Man löst 250 g technische Sulfanilsäure in so viel Soda, daß eine stark alkalische Lösung entsteht, und kocht so lange, bis alles Anilin verschwunden ist. Das Volumen betrage ca. 1 l. Nun filtriert man ab und säuert mit konzentrierter Salzsäure stark an. Nach 12 Stunden filtriert man ab, deckt mit wenig Wasser und löst die Krystalle in 400 ccm Wasser und so viel Soda (ca. 60 g), daß eine neutrale Lösung entsteht. Die heiße Lösung läßt man unter stetem Rühren auf 0° erkalten und filtriert das sulfanilsaure Natron ab. Wenn man eine kleine Zentrifuge zur Verfügung hat, schleudert man die Mutterlauge ab. Die Krystalle löst man in 500 ccm destilliertem Wasser, filtriert und säuert mit reiner konzentrierter Salzsäure an. Durch Rühren bewirkt man, daß nur kleine Krystalle entstehen, filtriert tags darauf ab und deckt den Niederschlag sorgfältig mit destilliertem Wasser, bis das Kochsalz herausgewaschen ist. Die so gereinigten Krystalle werden noch einmal aus kochendem destilliertem Wasser umkrystallisiert und darauf im Luftofen bei 120° zur Gewichtskonstanz getrocknet. Man verwahrt die Substanz in einer wohlverschlossenen Glasflasche mit eingeschliffenem Stöpsel. Die so gewonnene Sulfanilsäure ist fast weiß und enthält unter 0,01% an Verunreinigungen. Man löst davon genau 173 g in

100 ccm reinem Ammoniak (20% NH_3) und stellt auf $17,5^\circ$ und 11. Eine solche Lösung hält sich im Dunkeln viele Monate unverändert, soll aber in Intervallen von 3 Monaten nachkontrolliert werden.

Diese Urtitrierlösung dient nur zur Bereitung der N- NaNO_2 -Lösung.

Darstellung der Normal-Nitritlösung (N- NaNO_2).

Man löst 75 g technisches Natriumnitrit in wenig Wasser, filtriert und stellt auf genau 11 und $17,5^\circ$. Mit dieser Lösung titriert man 50 ccm der Normal-Sulfanilsäurelösung wie folgt:

Man mißt die Lösung mit einer Pipette in ein Becherglas von $\frac{1}{2}$ l, verdünnt mit 200 ccm Eiswasser und säuert mit 25 ccm roher konzentrierter Salzsäure an. Man läßt aus einer Bürette die Nitritlösung unter das Niveau der Flüssigkeit einlaufen und, wenn 45 ccm zugegeben sind, tropft man den Rest hinzu, bis ein kleiner Tropfen auf Jodkaliumstärkepapier bei m T u p f e n (nicht Streichen!) sofort (!) eine ganz schwache, aber bleibende Bläuung erzeugt. Die Diazotierung dauert ca. 10 Minuten. Aus dem Verbrauch der Nitritlösung läßt sich leicht berechnen, wieviel Wasser zugegeben werden muß, damit die Lösung genau normal wird. Man stellt genau ein und verzichtet immer auf einen Faktor, der zu viel Arbeit verursacht. Die kleine Mehrarbeit des genauen Einstellens lohnt sich im Verlauf der Zeit.

Wenn man sich derart die Sulfanilsäure und die Nitritlösung bereitet hat, so stellt man noch eine N-Anilinlösung dar. Man destilliert 200 ccm reines Anilin aus einem kleinen Destillationskolben, wie Abb. 46¹⁾ zeigt, in der Weise, daß die Destillation in $\frac{3}{4}$ Stunden beendet ist. Das Anilin, das innerhalb $\frac{1}{2}^\circ$ und zwischen 184 und 185° übergeht, dient zur Darstellung der Lösung. Nebenbei sei gesagt, daß Anilin in den Handel kommt, das sozusagen chemisch rein ist. Das spezifische Gewicht soll bei $17,5^\circ$ 1,0260—1,0265 betragen.

Man löst genau 93 g reines Anilin in 150 ccm reiner 30 proz. Salzsäure und stellt bei $17,5^\circ$ auf 11.

Wenn die Natriumnitritlösung und die Sulfanilsäurelösung richtig bereitet wurden, verbrauchen 100 ccm Sulfanilsäurelösung und 100 ccm N-Anilinlösung genau 100 ccm Nitrit.

Darstellung der $\text{N}/_{10}$ -Phenyldiazoniumlösung.

Man mißt 50 ccm Anilinlösung ab, versetzt mit 50 ccm konzentrierter Salzsäure und kühlt die Mischung durch Einstellen des Meß-

¹⁾ Mit diesem einfachen Apparat destilliert man allgemein hochsiedende Flüssigkeiten, also ohne Liebig'schen Kühler, höchstens berieselt man den Rezipienten mit Wasser.

kolbens in Eiswasser. Dann gibt man unter Schwenken 50 ccm N-Nitritlösung hinzu und läßt im Eiswasser 20 Minuten stehen. Nach dieser Zeit ist die Reaktion auf salpetrige Säure bis auf einen Hauch verschwunden, man füllt mit Eiswasser zur Marke 500 ccm, und die Lösung ist zur Analyse bereit. Unter 20 Minuten darf man bei der Darstellung unter keinen Umständen gehen, da die Diazotierung unter diesen Verhältnissen so lange dauert. Eine solche Lösung ist im Dunkeln bei 0° ca. 4 Stunden unverändert haltbar und muß immer frisch zur Verwendung kommen.

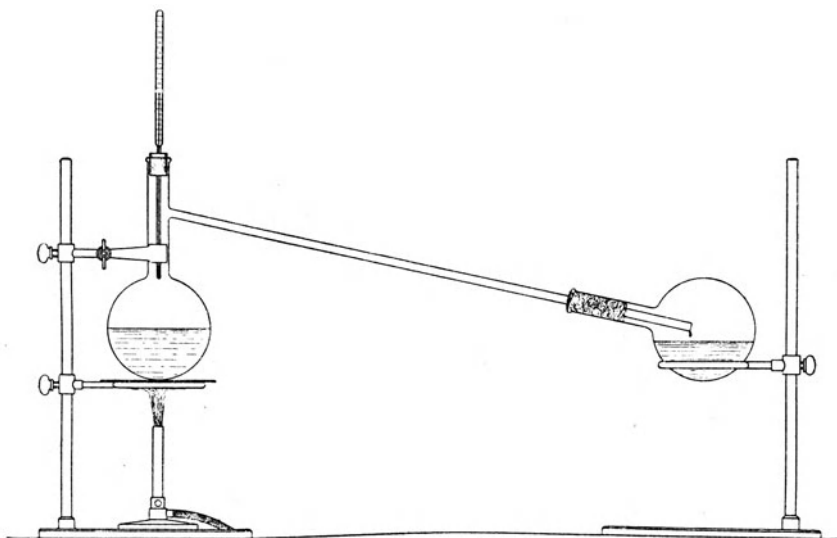


Abb. 46. Wie man hochsiedende Flüssigkeiten destilliert.

Bestimmungen von Aminen.

a) Direkte Bestimmung.

Man titriert die Amine mit Salzsäure und Natriumnitrit in sehr verdünnter Lösung und kuppelt die erhaltenen Diazoniumsalze mit einer genau bestimmten Menge eines Phenols, meistens Schäffersalz. Dadurch wird die Diazotierung kontrolliert. Andere Substanzen, wie H-Säure, Amido-R-Salz usw. diazotiert man und kuppelt eine andere Probe mit Anilin oder einer andern Komponente. Unter Umständen gelingt es, 2 Substanzen nebeneinander zu bestimmen, wenn die eine viel rascher reagiert als die andere. So kann man bei einiger Übung G-Salz und R-Salz ziemlich genau nebeneinander bestimmen, da das R-Salz sehr rasch kuppelt und einen roten Farbstoff mit Anilin gibt,

während G-Salz später kuppelt und einen gelben Farbstoff bildet. Neben derartigen Methoden gibt es eine ganze Reihe von Spezialmethoden, die erlauben, in Gemischen die einzelnen Bestandteile zu bestimmen.

Neben dem Phenyl Diazoniumchlorid verwendet man nur noch wenige Diazokomponenten zur Bestimmung der Kuppelungszahl. So verwenden viele Werke statt Anilin das m-Xylidin, aber ich finde darin gar keinen Vorteil, weil diese Lösung weniger beständig als Anilindlösung ist. Dagegen braucht man in gewissen Fällen das p-Amidoacetanilid, da es etwas energischer kuppelt und recht beständig ist (siehe Chromothropsäure). O- und p-Nitraniline verwendet man selten.

Auf 1 g Nitrit verwende man 5g Soda oder, wenn man essigsauer kuppelt, mindestens 15 g essigsaures Natron, bei Nitranilinen die doppelte Menge. Enthält die Substanz Sulfogruppen, so nimmt man noch mehr Soda oder Acetat. Die Kuppelungstemperatur betrage höchstens 5° und die Lösung sei sehr verdünnt (ca. 1 Proz.).

Den Überschuß an Diazoniumsalz bestimmt man durch Tupfen auf Filterpapier, wobei leichtlösliche Farbstoffe zuerst ausgesalzen werden. Als Reagenz braucht man für leicht kuppelnde Amine oder Phenole, wie Resorzin, R-Salz oder H-Säurelösung. Gewisse Fabriken verwenden eine frische Blausäurelösung, welche eine gelbe Färbung ergibt. Den Überschuß an zu bestimmendem Phenol oder Amin bestimmt man einfach durch Betupfen mit der Diazoniumlösung auf Filterpapier. Der Verlust daran ist so klein, daß man ihn vernachlässigt.

b) Indirekte Bestimmung.

Viele Amine lassen sich nicht direkt durch Diazotierung analytisch bestimmen. Entweder bilden sie Diazoamidverbindungen oder sie bilden Diazoniumsalze, welche Jodkaliumstärkepapier wie freie salpetrige Säure schwärzen. Derartige Amine, wie z. B. Nitraniline, Dichloraniline usw., bestimmt man deshalb indirekt. Man löst z. B. $\frac{1}{100}$ Mol. des betreffenden Amines in konzentrierter oder etwas verdünnter Salzsäure, gießt in Wasser und Eis und diazotiert mit einem ziemlichen Überschuß an Natriumnitrit. Die klare Diazoniumlösung stellt man im kalibrierten Kolben auf ein genau bekanntes Volumen und gibt aus einer Bürette oder einem Meßzylinder von der Diazoniumlösung so lange zu einer stark sodaalkalischen β -Naphthollösung von genau bekanntem Gehalt, bis eine Probe des Farbstoffes im Auslauf auf Filterpapier mit Diazoniumlösung kein Naphthol mehr anzeigt. Gewöhnlich wählt man die Mengenverhältnisse so, daß die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter in 100 dividiert die Prozentigkeit des zu untersuchenden Amines angeben.

Zum Beispiel: 3,45 p-Nitranilin ($= \frac{2,5}{100}$ Mol.) werden gelöst in 10 ccm Salzsäure von 30% HCl und 10 ccm Wasser. Die klare Lösung gießt man auf 50 g Eis und 50 g Wasser und versetzt mit einer Lösung von 2 g 100proz. Natriumnitrit als 20proz. Lösung. Durch den Überschuß an salpetriger Säure (ca. 0,2 g NaNO_2) entsteht eine klare Lösung, die man im Meßkolben auf 250 ccm stellt.

100 ccm dieser Lösung werden im Meßzylinder abgemessen und portionenweise unter gutem Rühren zu einer Lösung von 1,44 g 100proz. β -Naphthol, gelöst in 2 ccm Natronlauge von 30% NaOH und 20 g Soda in 300 g Eiswasser, zugegeben. Durch Tüpfelproben bestimmt man den Punkt, wo im Auslauf auf Filterpapier mit Diazoniumlösung die Reaktion auf β -Naphthol verschwunden ist. Die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter Nitranilinlösung werden in 100 dividiert (100 : ccm) und ergeben den Prozentgehalt. Ist das Nitranilin 100proz., dann braucht man gerade 100 ccm. Meistens braucht man 101—102 ccm.

Bestimmung von Naphtholen.

β -Naphthol.

Man löst $\frac{1}{100}$ Mol. = 1,42 g Naphthol in 2 ccm Natronlauge von 30% NaOH, verdünnt auf 400 ccm und gibt 25 ccm 10proz. Sodalösung zu. Dann gibt man aus dem Meßzylinder oder aus der eisgekühlten Bürette so lange eiskalte $\text{N}/_{10}$ -Phenyldiazoniumlösungen, bis ein Tropfen auf Filterpapier mit der Diazolösung im Auslauf keinen orangefarbenen Farbstoff bildet. Oft geben Verunreinigungen nach einigen Sekunden auch einen farbigen Berührungstreifen, der aber immer trübe ist und bei einiger Übung leicht vom reinen Naphtholfarbstoff zu unterscheiden ist. Die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter gibt direkt den Prozentgehalt des β -Naphthols. Eine gute Ware ist mindestens 99,5proz.

α -Naphthol.

Das α -Naphthol kuppelt viel leichter als das β -Naphthol und würde in alkalischer Lösung viel zu hohe Werte ergeben. Man kuppelt daher in essigsaurer Lösung in folgender Weise.

Man löst das α -Naphthol wie das β -Naphthol, verdünnt wie dort angegeben und fällt mit verdünnter Essigsäure in Gegenwart von 25 ccm 25proz. Natriumacetatlösung. Darauf kuppelt man wie beim β -Naphthol angegeben, und wenn die Reaktion auf α -Naphthol verschwunden ist, löst man durch Zusatz von Natronlauge, fällt wieder mit Essigsäure, gibt „Anilinlösung“ zu, und so fort, bis die Reaktion

auf α -Naphthol verschwunden ist. Oft muß man gegen 30% der Diazolösung in dieser Weise nachträglich zugeben, da so viel Naphthol durch den Farbstoff niedergerissen wird.

Auf diese Weise bestimmt man nur das α -Naphthol, da das β -Naphthol essigsauer nicht kuppelt. Will man nachträglich noch den Gehalt an β -Naphthol ermitteln, so gibt man so lange Nitranilindiazoniumlösung zu, bis das β -Naphthol weggekuppelt ist. Es ist also leicht, in unreinem α -Naphthol beide Naphthole nebeneinander zu bestimmen.

Dioxy-naphthaline (Mol. 160).

Diese bestimmt man genau gleich wie das α -Naphthol. Sie kuppeln sehr rasch, und die „Nachkuppelung“ ist meistens stark und sehr unrein, wodurch der Endpunkt leicht zu ermitteln ist.

Amidosulfosäuren.

Man löst $\frac{1}{100}$ Mol. der Säure in der nötigen Menge Sodalösung, verdünnt auf ca. 250 ccm, gibt 25 ccm konzentrierte Salzsäure zu und titriert mit N-Nitritlösung. Die Anzahl der ccm $\times 10$ ergeben den Prozentgehalt. Man tupft auf das Nitritpapier, da man beim Streichen keine genauen Resultate erhält.

Es ist zu beachten, daß viele sehr energische Diazoniumsalze das Jodkaliumstärkepapier rasch bläuen, auch muß man die Empfindlichkeit des Papiere genau kennen. Sulfanilsäure, Metanilsäure, Naphthylaminsulfosäuren diazotiert man bei 15°. Die Clevesäuren kann man nicht so einfach bestimmen, da sie sofort mit sich selbst kuppeln. Es ist hier am besten, die Hauptmenge des Nitrites zu der neutralen Lösung hinzuzugeben und unter gutem Rühren anzusäuern. Man kann allerdings auch bei 0° direkt diazotieren und so lange Nitrit zugeben, bis die anfänglich violette Farbe einer rein braunen Platz macht. Ich ziehe aber die indirekte Methode, weil sie rascher ist, vor.

Bestimmung von Amidonaphtholsulfosäuren.

Man macht immer zwei Bestimmungen verschiedener Art. Erstens bestimmt man die Menge Nitrit, welche verbraucht wird, und nennt diese Zahl die Nitritzahl. Dann bestimmt man die Menge Diazoniumlösung, die verbraucht wird, und nennt diese Zahl die Kuppelungszahl. Wenn beide Zahlen übereinstimmen, so wissen wir, daß die Amidonaphtholsulfosäure richtig geschmolzen wurde. Ist dagegen die Nitritzahl zu hoch, so schließen wir daraus, daß man zu kurz verschmolzen hat; ist sie kleiner als die Kuppelungszahl, so wurde zu hoch verschmolzen. Eine richtig fabrizierte Amidonaphtholsulfosäure soll Nitrit- und

Kuppelungszahlen aufweisen, die innerhalb eines Prozentes übereinstimmen.

Es ist wohl kaum nötig, zu bemerken, daß man alle Bestimmungen wie überall in der analytischen Chemie doppelt ausführt.

Amidonaphtholdisulfosäure 1.8.3.6 (H-Säure).

a) Nitritzahl (auf das saure Natronsalz, Mol. 341, berechnet). Man löst 3,41 g H-Säure in 5 ccm 10proz. Sodalösung, verdünnt auf 250 ccm, fällt mit 25 ccm konzentrierter Salzsäure und diazotiert bei 5° mit N-Natriumnitrit. Die H-Säure soll eine schön eigelbe Diazoverbindung geben, die beim Aussalzen prächtig krystallisiert ausfällt. Die Anzahl der ccm $\times 10$ geben die Prozente an.

b) Kuppelungszahl. Man löst 3,41 g H-Säure in 50 ccm 10proz. Sodalösung, verdünnt auf 300 ccm und fügt bei 0° so viel $N/_{10}$ -Diazonilinlösung zu, bis ein minimaler Überschuß vorhanden ist. Zu diesem Zwecke bringt man auf ein Stück Filterpapier ein kleines Häufchen Salz und darauf einige Tropfen der roten Kuppelungslösung. Man wartet 5 Minuten und streicht dann mit der Anilinlösung in den farblosen Auslauf. Wenn noch H-Säure vorhanden ist, so entsteht sofort ein roter Rand. Ist Anilin im Überschuß, so gibt H-Säurelösung ebenfalls einen roten Rand. Die letzten Mengen H-Säure trennen sich oft nur langsam von dem Farbstoff, so daß man bei der letzten Prüfung eine Viertelstunde warten muß. Zum Schluß entsteht immer eine mehr oder weniger starke Nachkuppelung. Je reiner die H-Säure, desto schwächer diese nachträgliche Färbung. Die Nitritzahl einer guten H-Säure ist ca. 0,3% höher als die Kuppelungszahl. Die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter Anilinlösung ist gleich dem Prozentgehalt.

Alle Amidonaphtholdisulfosäuren, aber auch die Monosulfosäuren werden so bestimmt. Man bringe die Diazoniumlösung in einen Glaszylinder von 100 ccm und lese daran direkt die Prozente ab. Viele Werke haben eisgekühlte Büretten, die elegant, aber kompliziert sind. Zum Rühren verwende man einen Glasstab, dessen Ende zu einer großen Öse umgebogen ist. Die Kuppelung erfolgt in einer sauberen Porzellanschale.

Bestimmung von Naphtholsulfosäuren, Disulfosäuren, Dioxynaphthalin-mono- und Disulfosäuren.

Beispiel: Nevile-Winther-Säure = Naphtholsulfosäure 1.4, Mol. 224.

Man kuppelt, genau wie bei der H-Säure angegeben, mit $N/_{10}$ -Anilinlösung und salzt zum Schlusse den Farbstoff in der Schale aus, wodurch der Rest der Naphtholsulfosäure leicht zu bestimmen ist. Bei

einer Menge von 2,24 g geben die Kubikzentimeter verbrauchte Anilinlösung direkt den Prozentgehalt an. Die Kuppelungstemperatur betrage 0°.

Genau gleich bestimmt man Schäffersalz, R-Salz und andere Naphtholsulfosäuren. Dagegen muß man Sultone vorher mit etwas heißer Natronlauge aufspalten.

Dioxynaphthalinsulfo- und Disulfosäuren kuppeln so rasch, auch das zweite Mal, daß man sie in essigsaurer Lösung in Gegenwart von Natriumacetat mit Anilin oder auch mit dem etwas energischeren p-Amidoacetanilid kuppelt. Bei vielen Säuren dauert die Kuppelung mehrere Stunden, z. B. bei der Dioxynaphthalindisulfosäure 1.8.3.6, der Chromothropsäure. Auch trennt sich der Farbstoff wegen seiner großen Löslichkeit nur langsam von der unveränderten Chromothropsäure, so daß große Vorsicht am Platze ist.

Die Bestimmung von verschiedenen Sulfosäuren nebeneinander kann in gewissen Fällen auch erfolgen, obgleich die erhaltenen Zahlen selten genau sind. So gelingt es z. B. Schäffersalz (Naphtholsulfosaures Natron 2.6) neben dem R-Salz (naphtholdisulfosaures Natron 2.3.6) ziemlich genau auf folgende Art zu bestimmen. Man bestimmt zuerst in einer Probe den Gesamtgehalt an kuppelbarer Substanz mit „Anilinlösung“. Dann löst man eine andere Probe in möglichst wenig Wasser und versetzt mit dem 20fachen Volumen an 96proz. Alkohol. Das R-Salz fällt aus, und man kann in dem Rückstand den Gehalt an R-Säure bestimmen und in dem Extrakt die Monosulfosäure. Es ist nötig, den Niederschlag nach dem Vermischen mit Alkohol etwa $\frac{1}{2}$ Stunde zu schütteln, da sonst zu viel Schäffersalz eingeschlossen wird.

Eine andere Methode besteht darin, daß man das Gemisch zuerst als Ganzes mit Anilinlösung bestimmt und darauf in einer zweiten Probe mit Formaldehyd das Schäffersalz eliminiert. Man löst z. B. 5 g des Gemisches in 100 ccm Wasser, gibt 5 ccm 30proz. reine Salzsäure und 2,5 ccm 40proz. Formaldehyd zu und erwärmt 1 Stunde auf dem Wasserbade. Die Differenz gegen die erste Bestimmung gibt den Gehalt an Monosulfosäure an.

Als dritte Methode sei die Jodmethode erwähnt, welche auf folgender Tatsache beruht. Jod wirkt sowohl auf R-Salz als auch auf Schäffersalz jodierend ein, und zwar am besten in Gegenwart von Natriumbikarbonat. Man titriert zuerst mit $N/_{10}$ -Jodlösung, indem man einen Überschuß an Jod verwendet und diesen zurücktitriert. Dann trennt man eine andere Probe mit Alkohol, wie oben angegeben, und bestimmt wieder. Die Elberfelder Farbwerke behaupten, daß diese Methode die beste sei, da die Kuppelungsmethode zu hohe Resultate gebe, und nach dem mir vorliegenden Material ist diese Behauptung richtig.

Bestimmung der Naphthylamindisulfosäure 2.5.7 neben der Naphthylamindisulfosäure 2.6.8.

Die Bestimmung dieser beiden Säuren nebeneinander ist sehr einfach. Zuerst ermittelt man den Gesamtgehalt an mit NaNO_2 titrierbarer Substanz. Darauf titriert man die Naphthylamindisulfosäure 2.5.7 mit Natriumhypobromit.

Die 2.5.7-Säure addiert nämlich in salzsaurer Lösung glatt zwei Atome Brom, während die 2.6.8-Säure Brom gegenüber ganz indifferent ist. Die Analogie mit dem Schäffer und R-Salz ist überraschend.

Zur Ausführung der Bestimmung löst man eine bestimmte Menge der zu untersuchenden Säure in der dreihundertfachen Menge Wasser und gibt auf 2 g Sulfosäure 20 ccm conc. Salzsäure hinzu. Durch Eis erniedrigt man die Temperatur auf 0° und fügt so eine N/5 NaOBr-Lösung hinzu bis Jodkaliumstärkepapier deutlich gebläut wird. Die N/5-Hypobromitlösung stellt man in folgender Weise her.

Man löst 14 g reines KOH in 500 ccm Wasser und ca. 200 g reinem Eis, und vermischt damit unter gutem Rühren 16 g Brom. Dann verdünnt man auf einen Liter und stellt nach bekannten Methoden (z. B. gegen arsenige Säure) ein.

Reine 2.6.8-Säure gibt selbst in ganz verdünnter Lösung in Gegenwart von Salzsäure schon mit einem Tropfen der Bromitlösung augenblicklich die Reaktion auf freies Halogen.

Die gebräuchlichsten Reagenspapiere.

1. Rotes und blaues Lackmuspapier. Dieses zeigt alle schwachen und starken Säuren und Basen an. Säuren röten, Basen bläuen.

Darstellung. Man verwende nur besten Lackmus. Die Würfel, welche 50—90% Gips enthalten, werden zerkleinert und einmal mit Alkohol extrahiert. Dann löst man 4—5 g der Würfel in 1 l Wasser und tränkt reines Filterpapier damit. Zum Trocknen hängt man sie über Bindfaden und zerschneidet die Bogen in dünne Streifen. Für rotes Lackmuspapier gibt man einige Tropfen Essigsäure zu der Lösung, für blaues Lackmuspapier gibt man einige Tropfen Ammoniak zu. Je weniger ausgesprochen die Färbung des Papiers, desto empfindlicher ist es.

2. Kongopapier. Das Reagens auf starke Säuren. Es wird durch Mineralsäuren rein blau, durch starke organische Säuren violett.

Darstellung. Man löst 0,5 g konzentriertes Kongorot in 1 l Wasser und gibt 5 Tropfen Essigsäure zu. Dann tränkt man Filterpapier mit der warmen Lösung und läßt an einem sauberen Orte trocknen.

3. Thiazolpapier (Mimosapapier). Das Reagens auf freies Alkali. Es wird durch Alkalien rein rot gefärbt und ist Curcuma bei weitem vorzuziehen. Man verfährt wie beim Kongopapier angegeben, nur fällt die Essigsäure weg. Ammoniak ist ohne Einfluß auf dieses Papier, außer in hochkonzentrierter Form.

4. Phenolphthaleinpapier. Es wird durch Alkalien rot. Gegen Ammoniak reagiert es, ebenso auf Sodalösung, nicht aber auf Bicarbonate. Es kann für genauere Unterscheidungen mit Vorteil benützt werden.

Darstellung. Man löst 1 g Phenolphthalein in 1 l heißen Wassers und tränkt mit der heißen Lösung das Filterpapier.

5. Jodkaliumstärkepapier (Nitritpapier). Das Reagens auf salpetrige Säure und unterchlorige Säure (Salze). Es wird mit wenig Oxydationsmittel blau-violett, mit viel braun. Man soll darauf tupfen und nicht streichen!

Darstellung. 10 g reine Stärke werden mit wenig Wasser verrieben und unter gutem Rühren mit 1 l siedenden Wassers übergossen. Nach dem Erkalten mischt man 2 g Jodkalium zu und tränkt saubere Bogen Filtrierpapier damit, die man an einem sauberen Orte trocknen läßt. Ein derartiges Papier zeigt in einer Salzsäure von 1% einen Tropfen Normalnitrit im Liter deutlich an; es ist also sehr empfindlich.

6. Bleipapier. Das Reagens auf Schwefelwasserstoff.

Darstellung. Man tränkt Filtrierpapier mit einer Lösung von 5 g Bleinitrat im Liter und trocknet in schwefelwasserstofffreier Luft. Statt dieses Papierees kann man auch feuchtes Filterpapier verwenden, das man mit Eisenvitriol oder Bleizuckerlösung getränkt hat.

Reagenslösungen zum Tupfen auf Filterpapier.

1. H-Säurelösung, 1proz. mit 5% Soda. Diese Lösung zeigt im Auslaufe auf Filterpapier leicht kuppelnde Diazoverbindungen an. An Stelle der H-Säure verwendet man auch R-Salz, β -Naphthol, Blausäure usw.

2. Resorzinlösung, 1proz. mit 5% Soda. Diese Lösung zeigt alle Diazoverbindungen an, auch solche, welche mit H-Säure nicht mehr reagieren (Amidonaphtholsulfosäure 1.2.4).

3. Diazotiertes p-Nitranilin. Dieses reagiert mit allen Phenolen und Aminen. Es muß im Dunkeln aufbewahrt werden und gibt nach 1—2 Tagen schon mit Soda allein eine gelbe Färbung, weshalb Vorsicht geboten ist. Statt p-Nitranilin kann man ebensogut o-Chloranilin verwenden.

4. Schwefelalkalilösung, zum Erkennen der Schwermetalle in Lösung (Eisen, Kupfer, Zinn usw.).

Wertbestimmung von Zinkstaub.

Man löst 1 g Zinkstaub mit 4,00 g Natriumbichromat auf 1 l und fügt unter gutem Schütteln 20 ccm Schwefelsäure von 20% hinzu.

Von dieser Lösung werden 250 ccm genommen und mit 900 ccm Wasser verdünnt. Dann gibt man 150 ccm 20proz. Schwefelsäure zu und 100 ccm 10proz. Kaliumjodid. Diese Lösung läßt man im Dunkeln $\frac{1}{2}$ Stunde stehen und titriert den Überschuß an Jod mit $\frac{N}{10}$ -Thiosulfat zurück.

Zur Bestimmung der Stärke des Bichromates werden genau 0,800 g auf die gleiche Weise behandelt.

Berechnung: B = ccm Thiosulfat für 0,800 g Bichromat.

A = ccm für 4 g Bichromat + Zinkstaub.

$(B \times 1,25 - A) \times 1,308 = \% \text{ Zinkmetall.}$

Wertbestimmung von Bleisuperoxydpaste.

Man wiegt zwischen zwei Uhrgläsern ein gutes Durchschnittsmuster von 3—5 g Paste ab. Dann versetzt man mit genau 5 g Mohrschem Salz und spült in einen 200 ccm-Kolben. Dann erwärmt man $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem kochenden Wasserbade und fügt 25 ccm konzentrierte Schwefelsäure hinzu.

Man kocht einmal auf und titriert nach dem Erkalten den Überschuß des Mohrschen Salzes mit Kaliumpermanganat zurück.

Namenverzeichnis.

- A. G. F. A.** (Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation) 85, 121.
Armstrong 2, 20.
- B. A. S. F.** (Badische Anilin- und Sodafabrik; β -Naphthol 9, 56, 87, 102, 142, 176, 232.
Bamberger, E. 137.
Bernthsen 188.
Béchamp - Brimmeyr Reduktionsapparatur, Abbild. 7; Verhalten von Carbonsäuren bei der Reduktion nach B. 18, 67, 153.
Béchamp 153.
Bucherer, Lehrbuch der Farbenfabrikation 2.
- Caro** 175.
Carter, Zeitschr. f. das gesamte Spreng- und Schießwesen 94.
Cassella 122, 127.
Ciba 181.
Cleve, Säuren von 27ff.
- Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt** 174.
D. H. (Farbwerke vorm. Durand und Huguenin) 121, 184.
- Engi, G.** 173.
Escher Wyß & Co. in Zürich 231.
- Farbwerke** vorm. Friedrich Bayer 132, 143.
Feer 166.
Frash 174.
Frederking 99, 167.
Freund, Säure von 26, 123.
- Geigy, J. R.** 56, 178, 181; A.-G. 153; in Grenzach (Baden) 174; Rudolf 183.
Gesellschaft für chemische Industrie in Basel = Ciba 175.
Gnehm, R. 102.
Green, Arthur 101, 160.
Griesheim-Elektron 103.
Grieß, Peter 85.
- Hagenbach, H.** 56, 144.
Heumann, Lehrbuch der Anilinfarbenfabrikation 2.
Höchst = Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning 181, 236.
Hofmann, A. W. 169.
- Jansen, Fußnote** 97.
- Kalle** 56, 73, 173.
Koch 12, 175.
Köchlin, Horace 185.
Kolbe-Schmitt 112.
Kubierschky 91.
Kühnle, Kopp u. Kausch 222, 230.
- Laubenheimer** 170.
Lauth 189.
Leblanc 169; Soda 193.
Leonhardt 101.
Lunge, Nitrometer 58.
- Mendelejew** 208.
Mettler, Carl 153.
Müller, P. 75.
- Nietzki** 51.
- Paul, S.** (Z. f. angew. Chemie) 85.
- Raschig** 91.
Read-Holliday 75, 135.
Richard, B. 145.
Roll, v. 205.
Rummelsburg bei Berlin 59.
- Sandmeyer, T.** 56, 87, 89, 100, 156, 166, 169.
Schmidt, Robert Emanuel 182.
Schoop, Spritzverfahren 225.
Schultz, Chemie des Steinkohlenteers 49.
— Farbstofftabellen 124.
Schweiz. Lokomotiv- und Maschinenfabrik in Winterthur 231.
Steiner 157.
Sulzer, Gebr., in Winterthur 206, 230.
- Ulrich** 188.
Ullmann, Enzyklopädie d. techn. Wissenschaften 57.
- Walther, Johann** 189.
Weiler-ter-Meer 61, 67, 142.
v. Weinberg 122.
Weldon, Manganschlamm 190.
Werner v. Pfeleiderer 159.
Wickop, L., Die Herstellung der Alkalibichromate; Knapp, Halle a. d. Saale 192.
Winther, Patentsammlung 2.
Witt, O. N., Sulfurationsmethode 3, 28, 85.
— Farbentheorie 147.
Witte, Kompressor, System 199, 231.
Wynne 2, 20.

Sachverzeichnis.

- Abweichungen vom Optimum, Wirkung derselben 14.
Aceton, Schädlichkeit bei der Darstellung des Dimethylanilins 109.
Acetyl-H-Säure 120.
Acidur 220.
Ätzkali, Schmelzen mit 25.
Ätznatron, Gehalt an Chlorat 8.
—, Qualität und Herstellung von Vorratslösungen 25—26.
Acetanilid, Darstellung aus Anilin 75.
—, Ausbeuten und Schmelzpunkt 76.
Aldehydsulfosäuren, Empfindlichkeit gegen Alkalien 159.
Alizarin 174—176, 227.
—, Weltproduktion 176.
—, Exportware 176.
—, Technische Bemerkungen 176.
Alizarinreinblau B 181.
Alizarinschwarz 227.
Aluminium 221.
Aluminiumthiosulfat 187.
Amidoacetanilid, Darstellung und Reinigung, Ausbeute 76.
p-Amidoacetanilid aus Anilin 75.
— als Anfangskomponente in leuchtenden Farbstoffen 148.
 α -Amidoanthrachinon 179ff.
 β -Amidoanthrachinon 178.
—, Acetylderivat 179.
Amidoazobenzol aus Anilin 140.
—, Kondensation mit Dinitrochlorbenzol 142.
Amidoazobenzolsulfosäure 142.
Amidoazofarbstoffe, Darstellung durch Reduktion von Nitroazofarbstoffen mit Na_2S oder durch Verseifung von Acetylamidoazofarbstoffen 131.
Amidoazotoluol 141.
p-Amidodimethylanilin 185.
Amidodiphenylaminsulfosäure 54—55.
Amido-G-Salz 194.
Amidonaphtholdisulfosäure 1.8.2.4 (S-Säure; Chicagosäure) 34.
— 1.8.3.6 2.
— —, Ausbeute 22.
Amidonaphtholdisulfosäure 1.8.3.6 in bezug auf die erschöpfende Sulfuration des Naphthalins 2.
— —, Löslichkeit, Fußnote 22.
— —, Schmelze 21.
— —, Technische Bemerkungen 22 bis 26.
Amidonaphtholrot G, 6 B. 120, 121.
1.2.4-Amidonaphtholsulfosäure aus β -Naphthol 55.
—, Diazotieren in Gegenwart von Cu-Salzen oder ZnCl_2 56.
—, Diazokörper aus α -Nitronaphthalin 87.
Amidonaphtholsulfosäure 1.5.7 35.
Amidonaphtholsulfosäure 1.8.4 25.
— — (S-Säure) 34.
Amidonaphtholsulfosäure 2.5.7 (J-Säure, Iso- γ -Säure) 39—46.
— —, Schmelze 46.
Amidonaphtholsulfosäure 2.8.6 (γ -Säure) 39—46.
— —, Schmelze 45.
Amidonaphtholsulfosäuren, analytische Bestimmung 249.
p-Amidophenoldisulfosäure 57.
Amidosulfosäuren, analytische Bestimmung 249.
Amine, analytische Bestimmung 246 bis 248.
Ammoniak, katalytische Zersetzung durch „Gußhaut“ bei 500° 78.
—, Verbindung mit CaCl_2 167.
Ammoniumoxalat, Zusatz zum Malachitgrün als Krystallisationsbeförderer 156.
Analytisches 243—253.
Angaben, allgemeine, über die Benützung von Druckgefäßen 217.
Anilin aus Nitrobenzol 60.
—, Ausbeute 61.
—, Technische Bemerkungen 61.
—, Destillation im Großen 199.
—, Diazotierung 115.
Anilinblau 182.
Anilinschwarz 61.

- Anthracen 102ff.
 Anthracenbraun F.F 177.
 — F.D 177.
 Anthrachinon aus Anthracen 102.
 —, Darstellung mit NO_2 , oder N_2O_3 103.
 Anthragallol 77.
 Apparaturen für Zwischenprodukte, ihre Zerstörung durch Chemikalien 1.
 Apparatur zur Sulfuration von Naphthalin im Laboratorium 3.
 Arbeiterzahl, Verhältnis 1.
 Armstrong-Wynnesche Regel bei der Sulfuration von Naphthalin 2.
 Arylhydrazinsulfosäuren, Technische Bemerkungen 71.
 Asbestpappe für Autoklavendichtung 207.
 Äthylierung des Brillantgelb mit Alkohol oder Kalk 146.
 Auramin G 169.
 Auramin 00 166.
 Ausbeute an β -naphthalinsulfosaurem Natron 5.
 Autogene Schweißung für Autoklaven 204.
 Autoklav, Fülloch und Füllung desselben 208.
 Autoklaven, Konstruktion und Verwendung 204ff.
 —, technische Abb. 30, 31, 32, 205, 206, 208.
 —, Berechnung 209.
 —, Montage 209.
 Azetessigeste, Kondensation mit Phenylhydrazinsulfosäure 143.
 Azobenzol 63.
 —, Reduktion mit Zinkstaub oder H_2S 64.
 Azodunkelgrün 131.
 Azogelb für für mit Zinnphosphat beschwerte Seide 137.
 —, salpeter- und salpetrigsäurefreies 139.
 — G. 139.
 Azofarbstoffe 115ff.
 Azoflavin F.F 142.
 Azosalicylsäure 151—153.
 Azoxyverbindungen, Bildung bei unrichtiger neutraler Reduktion 17.

 „Backöfen“ mit Dampfplatten; mit elektrisch geheizten Platten 48.
 Backprozeß 48.
 —, Ausbeuten 50.
 — im Vakuum 50.
 —, technische Bemerkungen 50.

- Bambusrohr als säurefestes Thermometerrohr 140.
 Barometerkondensation der Dämpfe 233.
 Baumwolle für Filtertücher 225.
 Bengalblau 185, 237.
 Benzalchlorid aus Toluol 94.
 Benzaldehyd aus Toluol 94ff.
 1.2.4-Benzaldehyddisulfosäure 157.
 Benzidin aus Nitrobenzol 61.
 —, „Backen“ von 48.
 —, Destillation im Vakuum; Ausbeuten, technische Bemerkungen, Preis 66.
 —, elektrolytische Reduktion 67.
 —, Tetratzotierung 117.
 2.2'-Benzidindisulfosäure aus Nitrobenzol 69.
 —, Ausbeute, langsame Ausscheidung 70.
 —, für Säureanthracenrot G und Chromocitronin 121.
 Benzidindisulfosäure, Kuppelung der unlöslichen Tetrazoverbindung mit β -Naphthol 122.
 Benzidinfarbstoffe 126ff.
 Benzidin-Salicylsäure, Zwischenverbindung 126.
 Benzidinsulfat, Umsetzung mit Soda 65.
 Benzoechtscharlach 227.
 Benzoesäure 94.
 Benzollichtblau F.R von Bayer 147.
 —, technische Bemerkungen 151.
 Benzopurpurin 4 B 136.
 Benzotrichlorid 95.
 Benzylchlorid, Überführung in Benzaldehyd 96.
 Berechnung eines einfachen Farbstoffes 237—244.
 Betoneisen 221.
 Betrieb einer Farbenfabrik 229.
 Betriebschemiker, seine Aufgaben 232ff.
 Betriebsspesen 229.
 Biebricher-Scharlach-Typus 142.
 Bindschädlers Grün, Thiosulfosäure des 186.
 Birnbaumholz für Filterhahnen 225.
 Bismarckbraun G und R 124.
 „Bis“-Dehydrothiolutidin oder Primulinbase 160.
 Blattkupfer 153.
 Blei 221—222.
 — als Dichtungsmaterial bei Autoklaven 206.
 Bleipapier, Darstellung 252.
 Bleisuperoxyd aus Bleinitrat 154.
 Bleisuperoxydpaste, Wertbestimmung 253.

- Bleizinn als Bäderfüllung von Autokla-
ven 207.
—, Eigenschaften (Fußnote 1) 221.
Bockfilter, transportabler (Abb. 15) 68.
Bodenstück, abschraubbare an Reduk-
tionskesseln 24.
—, ausgemauertes, an Reduktions-
kesseln 24.
Brillantgelb 145ff.
Brom, Gewinnung in der Kubierschky-
Kolonie 199.
Buchenholz 224.
Bucherersche Reaktion 107.
- Chicagosäure 34.
Chinesen-Haartücher 25.
Chinesenhaare für stark saure Nieder-
schläge 225.
Wie man Chloralkyle einfüllt (Abb. 16a)
79.
Chloramidbenzoesäure 151.
Chloramingelb F.F. 160ff.
— aus Primulin 165.
Chlorammonium, Zusatz zur Reduktion
zur Hydroxylamino-Benzol-sulfosäure
69.
Chloranilin, Diazotierung 116.
Chloranilinsulfosäuren, Diazotierung
116.
p-Chloranilin-o-Sulfosäure 144.
 α -Chloranthrachinon 182.
o-Chlorbenzaldehyd 151.
o-Chlorbenzoesäure 151.
Chlorbenzol aus Benzol 89.
—, Ausbeuten 91.
—, Sulfuration 47.
Chlorieren in der Seitenkette mit künst-
lichem Lichte (Uviollicht, Starklicht-
lampen) 95 (Fußnote).
Chlorierungen 89ff.
Chlorierungssalzsäure 93.
Chlorkalk, seine große Löslichkeit 154.
Chlornitrobenzoesäure 2.4.1 und Red-
uktion 152.
2.6-Chlornitrotoluol aus o-Nitrotoluol
96.
2.6-Chlornitrotoluol 97.
Chlorphenylhydrazinsulfosäuren 71.
Chlorsulfosäure und Amine oder Phe-
nole 51.
—, Sulfuration von Azofarbstoffen 51.
2.6-Chlortoluidin 97.
Chlorzinklauge, „reduktionsneutrale“
187.
Chrombraun R von Kalle 73.
Chromocitronin 121, 153.
Chromothropsäure 121.
—, analytische Bestimmung 251.
- Chromschwarz 227.
Chrysophenin G 00 145ff.
Chrysophenin 227.
—, technische Bemerkungen 147.
Cibagrau G 173.
Cibarat G 173.
Cibaviolett B und 3 B 173.
Claytonyellow 163.
Cleve-Säuren 27.
—, Ausbeute 31.
—, Reduktion zur Hydroxylaminstufe
33.
—, Schwierigkeit der Reduktion 29, 31.
—, technische Bemerkungen 31.
—, Variante 30.
Clevesäure 1.7 147.
Cleve-Säuren für billige Azofarben 193.
Clusiron 220.
Coelestinblau 185.
Columbiaschwarz F.F. 30.
Cyannatrium, elektrothermische Dar-
stellung 174.
Cyanose 60.
- Dampfdestillation des β -Naphthols 9.**
Dampfverbrauch 230.
Dauer der Nitrierungen im Großen 23.
Dehydrothiolutidine, „Backen“ der
sauren Sulfate, Isomeren 48.
Dehydrothio-p-Toluidin 160ff.
Dehydrothiolutidinsulfosäure, Ammo-
niaksalz 162.
Denitriertürme 94.
Dephlegmieren 91, 198.
Desintegrator (Abb. 44) 235.
Destillation mit überhitztem Wasser-
dampf im Großen (Abb. 21) 104.
Destillieren mit überhitztem Wasser-
dampf (Abb. 17) 88.
Diamantschwarz P.V. 227.
Diamidodibenzylidisulfosäure, Eigen-
schaften des Phenol- und H-Säure-
Farbstoffes 102.
Diamidodiphenylaminsulfosäure 53—54.
Diamidostilbendisulfosäure 100ff.
—, Diazotierung 116.
Diamidostilbendisulfosäure 145.
Diaminbraun M. 127.
Diaminechtrot F. 127.
Diamingrün B. von Cassella 130.
Diamingrün G 132.
Dianilbraun 3 G N 128.
o-Dianisidin 82, 194.
—, Tetrazotierung 117.
Diäthylanilin 110, 169.
Diazoäther 146.
Diazosulfanilsäure, Explosibilität 71.

- Diazosulfanilsäure, ihre Gefährlichkeit im trockenen Zustande 137.
 Diazotierung von Aminen, allgemeine Angaben 115.
 2.6-Dichlorbenzaldehyd aus o-Nitrotoluol 69.
 —, technische Bemerkungen 99ff.
 2.6-Dichlorbenzalchlorid 99.
 —, Verseifung 99.
 1.4-Dichlorbenzol 89.
 2.6-Dichlortoluol 98.
 Dichtung von technischen Autoklaven 206.
 Dimethylamin 57.
 Dimethylanilin 108ff.
 Dinitranilin 93.
 Dinitroanisol, aus Dinitrochlorbenzol 82.
 Dinitrobenzol aus Nitrobenzol 58.
 o-Dinitrobenzol 60.
 p-Dinitrobenzol 60.
 Dinitrobenzolsulfosäure 52.
 Dinitrochlorbenzol aus Chlorbenzol 93.
 —, Giftigkeit 94.
 2.6.1-Dinitrochlorbenzol 165.
 Dinitrobenzol, Sulfuration 47.
 Dinitrochlorbenzolsulfosäure 48.
 Dinitrodiphenylamin aus Dinitrochlorbenzol 93.
 Dinitrokresol 83.
 1.5-Dinitronaphthalin 87.
 —, Sulfuration 48.
 Dinitronaphthol 1.2.4. 83
 Dinitronaphtholsulfosäure 1.2.4.6. 83.
 Dinitrophenol aus Dinitrochlorbenzol 93.
 Dinitrostilbendisulfosäure aus p-Nitrotoluol 100.
 Dinitrotoluol, Sulfuration 48.
 Dioxin N 55.
 Dioxynaphthalin, analytische Bestimmung 249.
 Dioxynaphthalindisulfosäure 1.8.3.6 121.
 Dioxynaphthalinsulfosäure 2.6.8 39, 44.
 Diphenylamin aus Anilin und Anilinsalz 105.
 —, Wirkung von Kupfer 106.
 —, Kuppelung 119.
 —, — in Alkohol oder Wasser 136.
 Diphenylin 65—67.
 Direktblau 227.
 Direkttechtviolett R 124.
 Direkttechtviolett RR 124.
 Direkttiefschwarz E.W. von Bayer 132.
 Direkttiefschwarz E.W. 227.
 Direkttiefschwarz V. 134.
 Drehautoklav 215ff.
 Druckfaß 120.
 Druckfässer 225.
 Druckkurve für wässriges Ammoniak 179.
 Druckluft im Betrieb 231.
 —, Kosten pro cbm 231.
 Dunstkamme 225.
Echtgelb aus Amidoazobenzol 141.
Echtlichtgelb G von Bayer 143.
Echtrot A.V. 51.
 — für Säureschwarz 4 B 137.
Eichenholz 224.
Eisen als Konstruktionsmaterial, Gußeisen, Stahl usw. 219—220.
 —, anätzen 18.
 —, Schädlichkeit bei der Bildung der Dinitrobenzolsulfosäure 53.
Eisenbecher für neutrale Reduktionen 17.
Eisen, Qualität für die alkalische Reduktion 62.
Eisenpulver, Qualität zur neutralen Reduktion 16.
Eisenspäne, Entfettung zur alkalischen Reduktion beim Azobenzol 57.
Eisen, Verwendung von graphitfreiem Eisen bei der sauren Reduktion der Nitronaphthalintrisulfosäure 1.3.6.8 21.
 —, Zersetzung von Wasser, wenn aktiviert 19.
Elsässergrün N 55.
Emaile 224.
Erdmannsche Säure = 1.8-Naphthylaminsulfosäure 31ff.
Erika Z 163.
Eschenholz 224.
 ϵ -Säure 162.
Essigsäure für neutrale Reduktionen 18, 26.
Essigsäureanhydridprobe zur Reinheitsbestimmung des Dimethyl- und Diäthylanilins 109/10.
Eriochromblauschwarz B 56.
Eriochrom Flavin A 151.
Eriochromrot B von Geigy 144.
Eriochromschwarz A und **T** 56.
Eriochromschwarz T 227.
Erioglaucin 100, 156.
Erythrooxyanthrachinonmethyläther 182.
Explosionen bei Nitrierungen 59.
Fabrikation 232.
Fabrikbetrieb, technische Angaben 226 bis 237.

- Fabrikfärberei 234.
 Farbenmischmaschine (Abb. 45) 236.
 Farbstoffabscheidung, allgemeine Angaben 118.
 Farbstoffe 115ff.
 —, Weltproduktion 226.
 Filterpressenhähnen 225.
 Filtertücher 225.
 Flavanthren 179.
 Floating-process mit α -Naphthylamin 89.
 Formyl-p-Phenylendiamine 131.
 Freundsche Säure 26, 123.
 Frederking, Heizung von Chlorierungsapparaten 99.
 —, Heizungskessel (Abb. 24, 25) 167, 168.
 Frederking-Apparate zur Vakuumdestillation 199.
- Gallamid** aus Tannin 113.
 —, Gehaltsbestimmung 183.
 Gallaminblau 182ff.
 —, wasserlöslich 184.
 Galläpfel 113.
 Gallocyanine 185.
 Gallussäure aus Tannin 113.
 Gallussäure 177, 225.
 Gammasäure 39—46.
 —, Schmelze 45.
 — und J-Säure, I. Methode 40—42.
 — — —, II. Methode, erschöpfende Sulfuration 43—44.
 —, Varianten über die G-Säure 44—45.
 γ -Säure, alkalische und essigsäure Kuppelung 127.
 —, in Diaminbraun M, Diaminechtrot F. 127.
 Generatorgasheizung bei der β -Naphtholschmelze 10.
 Glas 224.
 Glaubersalz, Gewinnung bei der H-Säurefabrikation 26.
 Gips, nutschen, filtrieren, zentrifugieren 24.
 Großautoklav (Abb. 30, 31 u. 32) 205, 206, 208.
 G-Säure 36, 37.
 — (Salz) Ausbeute 39.
 Gußeisen aus dem Kupolofen für die neutrale Reduktion 16.
- Handelsware**, Stellen auf 234.
 Hartblei 223.
 Hartglas 224.
 Hartgummi 225.
 Heizbad, Wichtigkeit für Autoklaven 207.
- Helianthin 138.
 Hexamethylen-tetramin als Vulkanisationsbeschleuniger 61.
 Holz, Wirkung auf Nitroazofarbstoffe in Gegenwart von Lauge 132.
 H-Säure, Ausbeute 22.
 —, Ausfällung im Großen 25.
 —, Löslichkeit (Fußnote) 22.
 —, Mahlung derselben 25.
 —, Schmelze 21.
 —, technische Bemerkungen 22—26.
 —, Trocknen im Vakuum 25.
 —, analytische Bestimmung 250.
 H-Säurelösung 253.
 — als Anfangskomponente in leichten Baumwollfarbstoffen 148.
 Heizung von Schmelzapparaten 10.
 Hexanitrodiphenylamin 93.
 Hilfsbombe zum Einfüllen von Chloralkylen (Abb. 16b) 80.
 Holz als Konstruktionsmaterial 224.
 Homogene Verbleiung 222.
 Hydraulische Akkumulatoren 10.
 — Pressen 10, (Abb. 5) 11.
 Hydrazobenzol 63, 64.
 —, Ausbeute 65.
 —, Umlagerung 65.
 Hydrocyan-carbodiphenylimid 170, 171.
- Ianusschwarz** 193.
 „Impfen“ mit α -Naphthalinsulfosäure 32.
 Indanthren R, GCD 179.
 Indanthren 227.
 Indigo, nach Sandmeyer 169.
 Indigo 170, 173, 227.
 —, technische Bemerkungen 174.
 Indischgelb 138.
 Indoine 193.
 Jodkaliumstärkepapier, Darstellung 252.
 „Jod“methode zur Bestimmung von Schäffersäure neben R-Säure 251.
 Ironac 220.
 Isatin 173.
 α -Isatinanilid 170, 172.
 J-Säure 39—46, 124, 147.
 —, Schmelze 46.
 — und Gammasäure, I. Methode 40 bis 42.
 — — —, II. Methode, erschöpfende Sulfuration 43—44.
 Iso-Gammasäure 39—46.
 Jute für Filtertücher 225.
- Kaliumhydroxyd**, Angriff von Eisen 220.
 —, Schmelzen mit 25.

- Kalken der Nitronaphthalintrisulfosäure 1.3.6.8 16.
 → in der Technik 24.
 Kalk, gelöschter, Empfindlichkeit der Nitrosulfosäuren des Naphthalins 16.
 — —, zum Kalken der Nitronaphthalintrisulfosäure 16.
 Kalkstein zum Kalken 16.
 Kalkulationsbureau 229.
 Kamelhaartücher zum Pressen 225.
 Kautschuk 225.
 Kieselguß 220.
 Kochen unter Rühren (Abb. 18 a, 18 b, 19) 90.
 Kochsche Säure, Naphthylamintrisulfosäure 1.3.6.8 12ff.
 Kohlensäure, Verwertung 16.
 Kollergänge, Nachteile 234.
 Kolonnen zum Dephlegmieren 91.
 Kondensationen 105ff.
 „Kongopapier“, Darstellung 252.
 Kongorot 135.
 Konstruktionsmaterialien der Farbenchemie 219.
 —, organischen Ursprungs 224—226.
 Konstruktionswerkstätten 229.
 Konvention für Gammasäure 38.
 Kreide zum Kalken 16.
 Kresidin (= meta-Amido-para-Kresolmethyläther), Kuppelung 119.
 Kresidin 124, 147—148.
 Ortho-Kresotinsäure 113.
 o-Kresotinsäure, Stärke des Farbstoffes an Stelle der Salicylsäure in Azosalicylsäure 153.
 Kubierschky-Kolonne (Abb. 20 a, 20 b) 91—92.
 —, Wirkungsweise 198.
 Kühlen bei Sulfurationen und Nitrierungen 23.
 Kupfer 221.
 — als Dichtungsmaterial bei Autoklaven 206.
 —, Angriff durch N_3 207.
 — als Katalyt zur Elimination von Cl-Atomen 153.
 —, Schädlichkeit bei der Bildung der Dinitrobenzolsulfosäure 53.
 Kupferchlorür, Darstellung zur Sandmeyerschen Reaktion 98.
 Kupferoxyd als Katalyt zur Eliminierung von Cl 151.
 Kuppelung einer Azokomponente, allgemeine Angaben 117.
 Kuppelungskufen aus Beton, technische Bemerkungen 119ff.
 Kuppelungsstutzen mit Einteilung (Abb. 22) 118.
 Laboratoriumsautoklaven (Abb. 33 bis 39) 211ff.
 Lackmuspapier, Darstellung 252.
 Lärchenholz 224.
 Lauretsche Säure = 1.5-Naphthylaminsulfosäure 31ff.
 Leder 225.
 Ledermanschetten für hydraulische Pressen 225.
 Lauthsches Violett 189.
 Leukomalachitgrün 154.
 Leukoxylenblau V.S. 157ff.
 Lichtechtheit, Erhöhung durch orthoständige Sulfogruppen bei den Auxochromen (NH_2 , N_2) 141, 144.
 Löslichkeit von β -Naphthalinsulfosau-rem Natrium in NaCl- und Na_2SO_4 -Lösungen 12.
 Luftstrom, Einblasen zum Mischen von Eis und Salzwasser 23.
 Mahlen der Farben 234.
 Malachitgrün 153—156.
 —, Krystallisation 155.
 —, Oxalat, Formel 155.
 „Manganschlamm“ oder „Manganit“ 158.
 Manometer bei Autoklaven 206.
 Martinsgelb 83.
 Massenartikel der Farbenindustrie 227.
 Mehrfachverdampfer 230.
 Meldolablau 185.
 Metachrombraun 85.
 Metalle als Konstruktionsmaterial 219 bis 222.
 Metanilsäure (Anilinsulfosäure 1.3) 46 bis 48.
 —, Diazotierung 116.
 —, technische Bemerkungen 48.
 Methylalkohol, Reinheit 109.
 Methylenblau 185ff.
 —, zinkfrei 188.
 Methylenblau 184.
 Methylenblau 188.
 $MgCO_3$ -Zusatz zu den Nitro-Clevesäuren 29.
 Michlersches Keton 167.
 Mimosa 164.
 Mimosapapier, Darstellung 252.
 Mirbanöl 96.
 Mikadogelb 101.
 Mischdauer von Oleum und Naphthalinschwefelsäure 15.
 Mischen der Farben 237.
 Mischungstemperatur von SO_3 und Naphthalinsulfosäure 14.

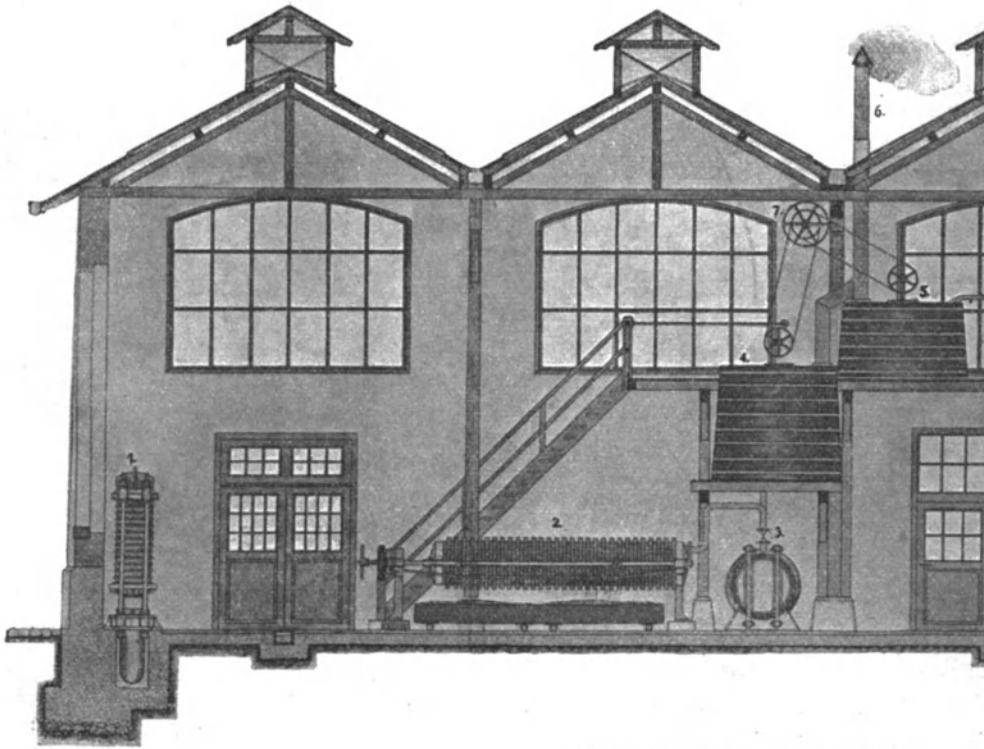
- Modernviolett 184.
 Mono- und Diäthylanilin; Tabelle der spez. Gewicht und von deren Mischungen 111.
 Monomethyl-o-Toluidin 169, 189.
 Monte-jus 120.
 Musterfärben 232.
- Naphthalin**, Isomerie der verschiedenen Sulfosäuren 2.
 —, Produkte der erschöpfenden Sulfuration 2.
 —, Qualität zur Darstellung von β -Naphthol, u. a. Zwischenprodukten 3.
 α -Naphthalinsulfosäure; Bildung durch örtliche Abkühlung 13.
 —, Entfernung aus der Sulfurationsmasse durch Einblasen von heißem Dampf 9.
- Naphthalin**, Sulfuration, Regel von Armstrong und Wynne 2.
 Naphthalin- α und β -Sulfosäure, ihr Verhältnis 3.
 Naphthalin- β -Sulfosäure, für β -Naphthol 3f.
 Naphthalin- β -sulfosaures Natrium, das Trocknen 5.
 — —, die Ausbeute 5.
 Naphthalin- β -Sulfosäure, Methoden der Aufarbeitung 5.
 Naphthalinsulfosaures Natrium, Schmelzen der feuchten Preßkuchen 10.
 Naphthalin- β -sulfosaures Natrium, Schmelze zu β -Naphthol 5ff.
 β -Naphthalinsulfosaures Natron, seine Aufarbeitung im Großen 10.
 Naphthalintetrasulfosäure 1.3.5.7 (= 2.4.6.8), Verhalten gegen Salpetersäure 3.
 Naphthamingelb NN 160, 227.
 —, Darstellung 162ff.
 Naphthazarin 48.
 Naphthionsäure 49.
 —, Ausbeute 50.
 — aus α -Nitronaphthalin 87.
 —, Diazotierung 116.
 Naphthogenblau 4 R 147.
 α -Naphthol aus α -Naphthylamin 108.
 β -Naphthol, Ausbeute 9.
 — aus Naphthalin 3ff.
 —, Rohnaphthol, Verluste bei der Destillation 9.
 —, Destillation im Großen 199.
 Naphtholpech, Verwendung 200.
 β -Naphtholschmelze 8.
 β -Naphthol, seine Unlöslichkeit in Sulfid 9.
 —, Sulfurierung 35ff.
- β -Naphthol, technische Bemerkungen 9.
 —, Trocknen desselben 9.
 Naphtholblau 185, 237.
 Naphtholblauschwarz B 130, 137.
 Naphtholdisulfosäure 1.3.6 163.
 Naphtholdisulfosäure 1.3.8 162.
 Naphtholdisulfosäure 2.3.6 (R-Säure) 36, 37.
 Naphtholdisulfosäure 2.6.8 (G-Säure) 36, 37.
 Naphtholdisulfosäuren, analytische Bestimmung 250.
 Naphthole, analytische Bestimmung 248.
 Naphtholgelb S 83.
 1.4-Naphtholsulfosäure 107.
 —, analytische Bestimmung 250.
 Naphtholsulfosäure 2.6 36.
 Naphtholsulfosäuren, analytische Bestimmung 250.
 Naphthosulton 34, 35.
 α -Naphthylamin 85—89.
 —, Diazotierung 116.
 —, Kuppelung in Alkohol 119.
 β -Naphthylamin aus β -Naphthol 106.
 Naphthylamindisulfosäure 1.3.6 26, 123.
 —, Ausbeute 27.
 Naphthylamindisulfosäure 2.4.8 147.
 Naphthylamindisulfosäure 2.5.7 40ff.
 Naphthylamindisulfosäure 2.6.8. 40ff., 194.
 2.4.8-Naphthylamindisulfosäure 194.
 Naphthylamindisulfosäuren 2.5.7 und 2.6.8, analytische Bestimmung nebeneinander mit NaOBr 252.
 Naphthylaminschwarz D 122.
 —, Variante mit Abscheidung des zweiten Diazokörpers 124.
 — für Säureschwarz 4 B 137.
 1.4-Naphthylaminsulfosäure 49.
 Naphthylaminsulfosäuren 1.5 und 1.8 31.
 — — — —, Ausbeuten 32.
 — — — —, technische Bemerkungen 33.
 — — — —, Variante 33.
 1.5-Naphthylaminsulfosäure, Nebenprodukt bei der Darstellung der Naphthionsäure 50.
 1.5-Naphthylaminsulfosäure 87.
 Naphthylaminsulfosäure 1.5 für billige Azofarben 193.
 Naphthylaminsulfosäuren 1.6 und 1.7 27.
 — — — —, Ausbeuten 31.
 — — — —, technische Bemerkungen 31.

- Naphthylaminsulfosäuren 1.6 und 1.7, Variante 30.
- Naphthylamintrisulfosäure, Ausbeuten beim alten Verfahren 19.
- — beim neuen Verfahren 20.
- Naphthylamintrisulfosäure 1.3.6.8 aus Naphthalin 12.
- —, nichttechnische Methoden 25.
- —, Isolierung 19ff.
- —, zweite, „saure“ Methode 20 bis 21.
- Naßkondensation der Dämpfe 233.
- Natriumbichromat, Gehalt an CrO_3 102.
- Natriumhypochlorid, Zersetzung durch Metalle, Holz usw. 102.
- Natriumthiosulfat aus den Mutterlaugen der Schwefelschwarzfabrikation 165.
- Natronlauge, kohlen säurefrei 112.
- Naturkupfer 153.
- Nebenprodukte, Gewinnung 227.
- Nerole (A.G.F.A.) 55.
- Neutrale Reduktion der Nitronaphthalintrisulfosäure 1.3.6.8 15.
- Nevile-Winther-Säure 107.
- , analytische Bestimmung 250.
- Nichtmetalle als Konstruktionsmaterial 222—226.
- Nickel als Zusatz zu Eisen 220, 221.
- Nigosine 58.
- m-Nitranilin aus m-Dinitrobenzol 72.
- , Ausbeuten 72.
- , Diazotierung 115.
- , technische Bemerkungen 72.
- o-Nitranilin, Diazotierung 116.
- p-Nitranilin 194.
- aus Anilin 75.
- o-Nitranilin, Darstellung aus p-Nitrochlorbenzol 78.
- , Diazotierung 116.
- , technische Bemerkungen 78.
- Nitranilinlösung (diazotierte) 253.
- Nitranilinsulfosäure 1.3.4 aus 1.3-Dinitrobenzol 51.
- p-Nitranilinsulfosäure aus p-Nitrochlorbenzol 53.
- Nitranilinsulfosäuren, Diazotierung 116.
- Nitriertessel mit Innenkühlung (Abb. 10) 58.
- Nitrierungen und Reduktionen 57ff.
- Nitrierungsdauer in der Technik 23.
- Nitritlösung, Darstellung der N-Nitritlösung 245.
- Nitroacetanilid 76.
- , Verseifung 77.
- Nitroamidophenol 73.
- aus Dinitrochlorbenzol 93.
- o-Nitroanisol 194.
- aus o-Nitrochlorbenzol 81.
- Nitrobenzol 57.
- , Ausbeuten, technische Bemerkungen 58.
- , technische Bemerkungen 60.
- Nitrobenzolsulfosäure aus Nitrobenzol 46—48.
- Nitrochlorbenzoesäure 4.2.1, Reduktion 152.
- o-Nitrochlorbenzol, Giftigkeit 94.
- , Siedepunkt 92.
- , Sulfuration 47.
- , Trennung von para-Derivat 93.
- , Umwandlung in o-Nitroanisol 81.
- o- und p-Nitrochlorbenzol, Verschiebung des Verwendungsgebietes 194.
- p-Nitrochlorbenzol, Giftigkeit 94.
- , Siedepunkt 92.
- , Trennung von ortho-Derivat 93.
- , Sulfuration 47.
- , Umwandlung in p-Nitranilin 78.
- , technische Bemerkungen 78.
- 2.5-Nitrochlorotoluol 97.
- 2.6-Nitrochlorotoluol 96.
- 2.5.6-Nitrodichlorotoluol 97.
- Nitrofilter 83, 177, 226.
- Nitrokresol, Alkylierung, Variante 80.
- α -Nitronaphthalin 85.
- Nitronaphthalintrisulfosäure 1.3.6.8 15.
- , Reduktion, neutrale 17.
- , —, saure 21.
- 5-Nitro-Diazonaphtholsulfosäure 1.2.4 56.
- Nitrophenole, Alkylierung 80.
- ortho- und para-Nitrophenol und deren Alkyläther 78.
- — —, I. Methode über Nitrophenol 79. II. Methode 81.
- Nitrophenolsulfosäuren, Reduktion mit H_2S -Salzen unter Druck 75.
- — mit Na_2S und NaSH 75, 196.
- p-Nitrosodiäthylanilin 183.
- p-Nitrosodimethylanilin 183ff.
- , Umwandlung in Amidophenoldisulfosäure 57.
- als Vulkanisationsbeschleuniger 61.
- Nitroso- β -Naphthol 55.
- o-Nitrotoluol 194.
- p-Nitrotoluol 194.
- Oelbadkessel mit Doppelrührbock (Abb. 13) 66.
- Oleum, seine Konzentration, 30—60-proz. 14.
- Orange II, Berechnung 237—244.
- , Darstellung 119.
- , Fabrikation aus den Mutterlaugen des Azogelb 139.
- , technische Darstellung, Variante 120.

- Orange IV 136.
 Organisation einer Farbenfabrik 227 ff.
 Oxalsäure, krystallisierte, Zusatz bei der Darstellung der Naphthionsäure 50.
 —, Verwendung zur Darstellung des Safranins 192.
 p-Oxalylamidoanilin als Anfangskomponente in lichtechten Baumwollfarbstoffen 131, 148.
 Oxalyl-p-Phenylendiamine 131, 148.
 Oxazine 114.
 α - Oxyanthrachinon - Erythrooxyanthrachinon 182.
 Oxydationen 100ff.
 β -Oxythionaphthen 173.
- Para-Rot (Paranitranilinrot) 78.**
 Paßburg, Trockenschrank 233.
 Patentblau 100.
 Patentbureau 229.
 „Perplex“-Mühle 234.
 Phenol, Schwierigkeit der Kuppelung 146.
 Phenoldisulfosäure 82.
 Phenolphaleinpapier 52.
 —, Darstellung 252.
 η_{10} -Phenyldiazoniumlösung 245.
 m-Phenylendiamin 61.
 — aus m-Dinitrobenzol 73.
 — für Bismarckbraun 125.
 —, Reinigung, Vakuumdestillation, Ausfrieren 74.
 p-Phenylendiamin als Vulkanisationsbeschleuniger 61.
 1.2.4-m-Phenylendiaminsulfosäure aus Dinitrochlorbenzol 52.
 —, Ausbeute 53.
 —, technische Bemerkungen 53.
 m-Phenylendiaminsulfosäure 73.
 Phenyl- γ -Säure 107.
 Phenylhydrazinsulfosäure aus Sulfanilsäure 70.
 —, Ausbeute 71.
 Phenylhydrazinsulfosäure, Kondensation mit Acetessigester 143.
 Phenyl-naphthylaminsulfosäure 1.8 34, 35.
 Pflügrührer für Schmelzpfannen 10.
 Pikraminsäure 83.
 —, Variante 84.
 Pikraminsäure-Farbstoffe, deren Mahlung 237.
 Pikrinsäure 82.
 — aus Dinitrochlorbenzol 93.
 Pikrylchlorid, Anmerkung Fußnote 93.
 Pitchpine-Holz 224.
 —, Wirkung auf Acetyl-H-Säure 121.
- Polargelb 5 G von Geigy 145.
 Ponceau R 37.
 Porzellan 224.
 Primulin 160.
 —, Trennung der Schmelze 161 bis 162.
 Primulinsulfosäure, Diazotierung 116.
 Propellerrührer für neutrale Reduktionen 17.
 Propagandafärberei 234.
- Qualität des Naphthalins zur Gewinnung von β -Naphthol u. a. Zwischenprodukten 3.**
 — des zur neutralen Reduktion verwendeten Eisens 16.
 Quarz 224.
 Quarzlampe zur Chlorierung 100.
- Raschig-Kolonnen (Abb. 20c) 91, 92.**
 —, Wirkungsweise 198.
 Raschig-Ringe 91.
 Reagenslösungen zum Tupfen auf Filterpapier 253.
 Reagenspapiere 252.
 Reaktionskessel mit Rührer usw. (Abb. 12) 63.
 Reduktion der Nitronaphthalintrisulfosäure 1.3.6.8, neutrale 17.
 — — — —, saure 21.
 Reduktionen 57ff.
 — mit Eisen, Verhalten der COOH-Gruppe 75.
 —, partielle mit H₂S (und dessen Salzen), allgemeine Bemerkung 72.
 — von Nitrofarbstoffen mit Na₂S, Reaktionsgleichung 131.
 Reduktionsapparatur nach Béchamp-Brimmeyr (Abb. 7) 18.
 Reduktionsgefäße der Technik (Abb. 9) 24.
 Reduktion von Nitrophenolsulfosäuren mit H₂S 75.
 Resorcinlösung 253.
 Rhus coriaria 113.
 Roccellin 51.
 — für Säureschwarz 4 B 137.
 Rohanthrachinon, Reinigung 103.
 Roheisen 16.
 Roh- β -Naphthol, Verluste bei der Vakuumdestillation 9.
 Rotationskompressor der Schweiz. Lokomotiv- und Maschinenfabrik (Abb. 41) 231.
 Rotierautoklav 215ff.
 R-Säure 36.
 —, Ausbeute 37, 39.
 —, analytische Bestimmung 251.

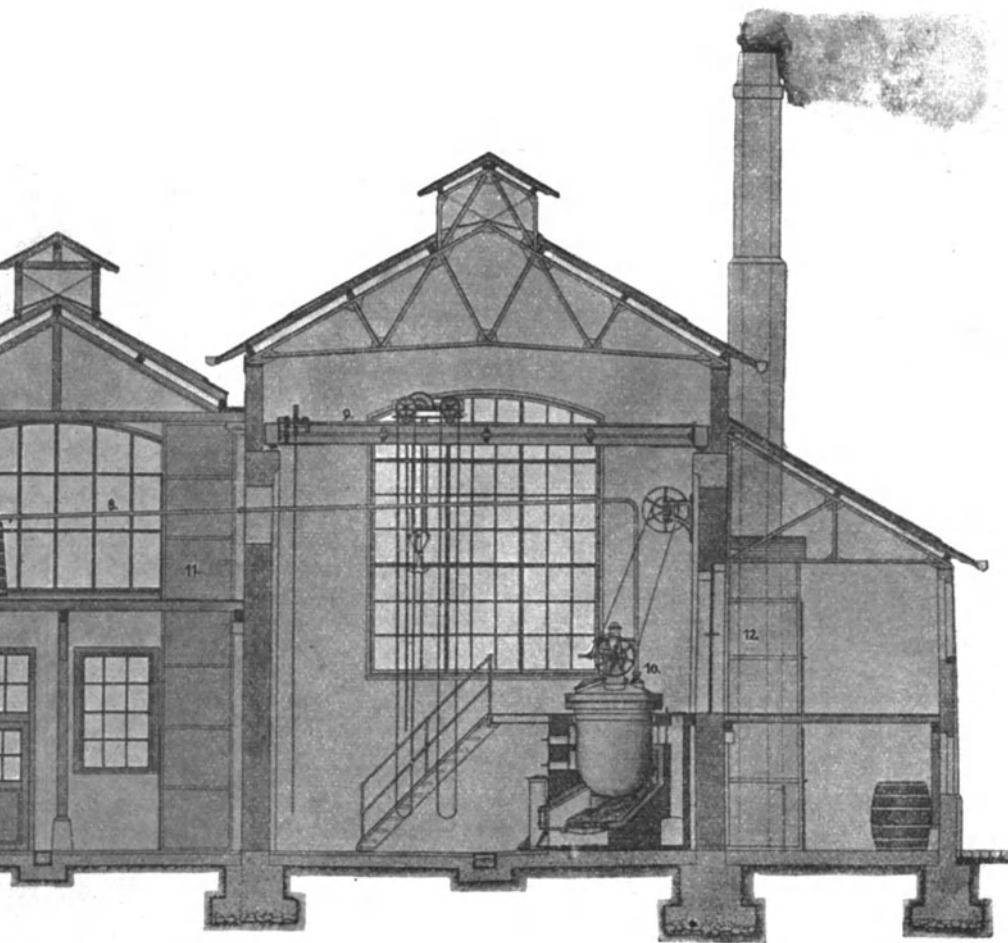
- Salicylsäure aus Phenol 112.
 Salzkrusten, Gefährlichkeit bei Autoklaven 207.
 Salzsäure, schwefelsäurefreie 65, 117.
 Safranin 189.
 Salzsole, zum Kühlen 23.
 Sambesischwarz V 30.
 Säureanthracenrot G 121.
 Säurefeste Reservoirs, Herstellung 223.
 Säure-Orange A, Darstellung 119.
 —, technische Darstellung, Variante 120.
 —, Berechnung 237—244.
 Saure Reduktion der Nitronaphthalin-trisulfosäure 1.3.6.8 15, 20.
 Säureschwarz 4 B 137.
 „Silbersalz“ = β -Anthrochinonsulfosäure 174.
 Spesen 229.
 Spezialitäten einer Farbenfabrik 226.
 Spindelpresse zum Pressen von Niederschlägen, Abbildung 6.
 Spiralfaschen 90.
 S-Säure 34.
 S-S-Säure 34.
 Sulfanilsäure (Backprozeß) 48.
 —, Ausbeute 49.
 —, Diazotierung 116.
 —, reine, zur Analyse 244.
 Sulfhydrat, Reduktion von Nitrophenolsulfosäuren 75.
 Sulfide als Reduktionsmittel für Nitro-körper 153.
 o-Sulfobenzaldehyd 153.
 Sulfchloride, Bildung durch Chlorsulfonsäure 51.
 Sulfochrysoidin aus Sulfanilsäure und m-Phenylendiamin 128.
 Sulfogruppe in Ortho-Stellung zur Amidogruppe, Erhöhung der Lichtechtheit in Azofarbstoffen 141, 144.
 — — — zum Carboniumatom in Triphenylmethanfarbstoffen 156.
 Sulfone, Bildung bei der Sulfuration 46, 48.
 Sulfophenyl - Azosulfosäure 71.
 1.Sulfophenyl-3.Methyl-5.Pyrazolon 143.
 Sulfurationen 2.
 — anderer Art 51.
 Sulfuration, quantitative Bestimmung 26.
 Sulfurationsapparat, autogengeschweißter aus Eisenblech (Abb. 6) 13.
 Sulfurationsapparatur des Laboratoriums 3.
 Sulfurations- und Nitrierkessel mit Dampfmantel (Doublefond) [Abb. 4] 10.
 Sulfurations- und Nitrierkessel mit Dampfmantel, technisch (Abb. 8) 23.
 Sumach 113.
 Syphonrohr 225.
 Schäffer-Säure 36.
 —, analytische Bestimmung 251.
 —, Ausbeute 37.
 Scheidetrichter mit Schauglas usw. (Abb. 11) 59.
 Schießbaumwollfilter 226.
 Schmelzapparate für offene Schmelzen (Abb. 3a und 3b) 7.
 Schmelzen der feuchten Preßkuchen der β -Naphthalinsulfosäure 10.
 Schmelze des β -Naphthalinsulfosauren Natrons 5ff.
 Schmelzpfannen für β -Naphthol mit Pflügrührer 10.
 Schmiedeeisen 221.
 — als Chlorüberträger 89.
 — für Reduktionen 16, 21.
 Schutzbrille 202.
 Schwefelalkalilösung 253.
 Schwefel als Dichtung von Fugen 224.
 —, Einwirkung auf aromatische Amine 160.
 Schwefelblau 227.
 Schwefelkohlenstoff 169, 174.
 Schwefelsäure, konz., Wichtigkeit der Reinheit beim Backprozeß 51.
 — als Verdünnungsmittel, Unterschied von Laboratorium und Betrieb 13.
 Schwefelsäureanhydrid und Wasser, Wirkung von wenig Wasser 13.
 Schwefelschmelzen 1(Off).
 Schwefelschwarz T 194, 94.
 — aus Dinitrochlorbenzol 165.
 Schweflige Säure, Wiedergewinnung 6.
 Schweizerisches Kavalleriegelb 145.
 Schwimmprozeß für Erze mit α -Naphthylamin 89.
 Stahl 221.
 — für Reduktionen 16, 21.
 Stahlguß 220.
 Stahlspäne als Katalyt bei der Chlorierung 97.
 Standard 234.
 Stapelartikel der Farbenindustrie 227.
 Staubabsaugung 233.
 Steigrohr 225.
 Steingut 222.
 Steinzeughahnen, armierte 222.
 Steinnutsche (Abb. 14) 68.
 Steinsalz, galizisches, zur Auraminfabrikation 168.
 Stopfbüchse der Autoklaven 205.

- Tannin 113.
 Tantiron 220.
 Technische Angaben 198ff.
 Technischer Raum 228.
 Tetramethyldiamidodiphenylmethan 166.
 Tetrasulfosäure 1.3.5.7 des Naphthalins; Verhalten gegen Salpetersäure 3.
 Thiazinblau 189.
 Thiazolgelb 160, 164.
 — aus Primulin 165.
 Thiazolpapier als Indikator bei der partiellen Fällung der β -Naphthol-schmelze 9.
 Thiazolpapier 55.
 —, Darstellung 252.
 „Thioamid“ 170, 172.
 Thiocarbanilid 169, 171.
 — als Kautschuk-Vulkanisierbeschleuniger 61.
 Thioflavin T und S 163.
 Thioindigoscharlach R von Kalle 173.
 α -Thioisatin 170, 173.
 Thiooxamin-diphenylamidin 170, 172.
 Thio-p-Toluidin 160.
 Titanchlorür zur Titration von Auramin 169.
 o-Tolidin-o-Kresotinsäurezwischenverbindung 126.
 o-Tolidin-Salicylsäurezwischenverbindung, Schwerlöslichkeit 126.
 o-Tolidin, Tetratzotierung 117.
 Toluidine, „backen“ von 48.
 —, Diazotierung 115.
 m-Toluidin als Abfallprodukt 194.
 p-Toluidin, Schwefelung 160.
 o- und p-Toluidin, Verschiebung des Verwendungsgebietes 194.
 p-Toluidin-o-Sulfosäure 50.
 1.2.4-Toluoldisulfosäure 157.
 p-Toluolsulfochlorid, Umwandlung in 1.2.4-Benzaldehyddisulfosäure 159 bis 160.
 —, Verseifung durch direkte Sulfuration zur Sulfosäure und Chlorsulfonsäure 160 (Fußnote).
 Toluolsulfoester des Monoäthylanilins 110.
 m-Toluyldiamin für Bismarckbraun 125.
 Tolyhydrazinsulfosäure 71.
 Trinitrophenol (Pikrinsäure) aus Phenol 82.
 Trinitrotoluol 194.
 1.2.3-Trioxyanthrachinon 177.
 Triphenylmethanfarbstoffe 153.
 Trockenbleche aus Kupfer 221.
 Trocknen im Betriebe 232.
 Tropäolin oder Orange IV 136.
 — für Säureschwarz 4 B 137.
 Turbogebälse für Verdampfer 230.
 Typ 234.
 Ultraviolette Strahlen zur Chlorierung 99.
 Urtitersubstanz, Darstellung 244.
 Uviollampe 100.
 Uviollicht 95.
 Vakuum in Betrieb 231.
 Vakuumdestillation 198ff.
 —, Beschreibung der Apparatur und der Destillation 200.
 — im Laboratorium, Beschreibung (Abb. 29) 202.
 Vakuumdestillationseinrichtung (Abbildung 28) 201.
 Vakuumtrockenschrank System Passburg (Abb. 42) 233.
 Vakuumtrocknen 232.
 — von Amidonaphtholrot G und 6 B 121.
 Ventile bei Autoklaven 206.
 Verbleiung, homogene 222.
 „Verlegenheits“-Produkte 153.
 Vesuvin R 125.
 Wasser, Ausdehnung beim Erhitzen 208.
 — und SO₃, Wirkung von wenig Wasser 13.
 Wolle für Filtertücher 225.
 Xylenblau 100.
 —, Fällung der Mutterlauge mit Anilin 159.
 Xylenblau VS von Sandoz 156.
 Xylengelb von Sandoz 144.
 meta-Xylidin 37.
 Xylidine, Diazotierung 115.
 p-Xylidin 147.
 Xylol, rohes, zum Schwimmprozeß 87, 89.
 Zement 222.
 Zementkufen, armierte 223.
 „Zementkupfer“ 153.
 Zentrifuge mit Untenentleerung 188.
 Zink 221.
 Zinkstaub, Selbstentzündlichkeit 64.
 —, Wertbestimmung 253.
 Zinn 221.
 Zusammenstellung der wichtigsten Methoden der Farbenchemie 195.
 Zwischenprodukte, Allgemeines 1.
 „Zwischenverbindung“ des Benzidins 126.



Fabrikationslokal der Farb

- 1 Hydraulische Presse
- 2 Filterpresse mit Holztrögen für den Filterku
- 3 Druckfaß mit eisernen Verstärkungen
- 4 und 5 Holzkufen mit mechanischem Antrieb
- 6 Dunstabzüge mit Dampfstrahl



Benindustrie. (Maßstab 1:100)

- | | |
|--------|--|
| kuchen | 7 Transmission |
| | 8 Druckleitung vom Autoklaven |
| eb | 9 Laufkran (10 Tonnen) |
| | 10 Autoklav, Inhalt 1,5 m ³ |
| | 11 und 12 Warenaufzüge (3 Tonnen) |

Fortschritte der Teerfarbenfabrikation und verwandter Industriezweige.

An der Hand der systematisch geordneten und mit kritischen Anmerkungen versehenen Deutschen Reichspatente dargestellt von Prof. Dr. **P. Friedländer**, Darmstadt.

- I. Teil. 1877—1887. Unveränderter Neudruck. 1920. Preis M. 720.—
II. Teil. 1887—1890. Unveränderter Neudruck. 1921. Preis M. 720.—
III. Teil. 1890—1894. 2. unveränderter Neudruck. 1920. Preis M. 1200.—
IV. Teil. 1894—1897. Unveränderter Neudruck. 1920. Preis M. 1600.—
V. Teil. 1897—1900. Unveränderter Neudruck. 1920. Preis M. 1200.—
VI. Teil. 1900—1902. Unveränderter Neudruck. 1920. Preis M. 1600.—
VII. Teil. 1902—1904. Unveränderter Neudruck. 1921. Preis M. 1000.—
VIII. Teil. 1905—1907. Unveränderter Neudruck. 1921. Preis M. 1600.—
IX. Teil. 1908—1910. Unveränderter Neudruck. 1921. Preis M. 1600.—
X. Teil. 1910—1912. Unveränderter Neudruck. 1921. Preis M. 1600.—
XI. Teil. 1912—1914. Unveränderter Neudruck. 1921. Preis M. 1600.—
XII. Teil. 1914—1916. Unveränderter Neudruck. Unter der Presse

In diesen Preisen ist der Verlagsteuerungszuschlag einbegriffen.

Chemie der organischen Farbstoffe. Von Dr. **Fritz Mayer**, a. o. Hon.-Prof.

an der Universität Frankfurt a. M. Mit 5 Textfiguren. 1921.

Preis M. 69.—; gebunden M. 75.—

Enzyklopädie der Küpenfarbstoffe. Ihre Literatur, Darstellungsweisen,

Zusammensetzung, Eigenschaften in Substanz und auf der Faser. Von Dr.-Ing. **Hans Truttwin** in Wien. Unter Mitwirkung von Dr. **R. Hauschka** in Wien. 1920.

Preis M. 130.—

Die neueren Farbstoffe der Pigmentfarbenindustrie. Von Dr. **R. Staebble**.

Mit besonderer Berücksichtigung der einschlägigen Patente. 1910.

Preis M. 6.—

Die Farbmischungslehre und ihre praktische Anwendung. Von **Karl**

Mayer, Chemiker-Kolorist. Mit 17 Textfiguren und 6 Tafeln. 1911.

Preis M. 4.—

Theorie und Praxis der Garnfärberei mit den Azo-Entwicklern. Von

Dr. **F. Erban**. Mit 68 Textfiguren. 1906. Gebunden Preis M. 12.—

Die Apparatfärberei der Baumwolle und Wolle unter Berücksichtigung

der Wasserreinigung und der Apparatbleiche der Baumwolle. Von **E. J. Heuser**. Mit 191 in den Text gedruckten Figuren. 1913. Gebunden Preis M. 8.—

Hierzu Teuerungszuschläge

Die Apparatefärberei. Von Dr. G. Ullmann. Mit 128 Textfiguren. 1905.
Gebunden Preis M. 6.—

Betriebspraxis der Baumwollstrangfärberei. Eine Einführung von
Fr. Eppendahl, Chemiker. Mit 8 Textfiguren. 1920. Preis M. 7.—

Die Echtheitsbewegung und der Stand der heutigen Färberei. Von
Fr. Eppendahl, Chemiker. 1912. Preis M. 1.—

Bleichen und Färben der Seide und Halbseide in Strang und Stück. Von
Carl H. Steinbeck. Mit zahlreichen Textfiguren und 80 Ausfärbungen auf
10 Tafeln. 1895. Gebunden Preis M. 16.—

Die neuzeitliche Seidenfärberei. Handbuch für Seidenfärbereien, Färberei-
schulen und Färbereilaboratorien. Von Dr. Hermann Ley, Färbereichemiker.
Mit 13 Textabbildungen. 1921. Preis M. 28.—

Die künstliche Seide, ihre Herstellung, Eigenschaften und Verwendung.
Mit besonderer Berücksichtigung der Patentliteratur bearbeitet von Geh.
Regierungsrat Dr. K. Süvern. Vierte, stark vermehrte Auflage. Mit
365 Textfiguren. 1921. Gebunden Preis M. 160.—

Technologie der Textilveredelung. Von Dr. Paul Heermann, Professor, Ab-
teilungsvorsteher der Textil-Abteilung am Staatlichen Materialprüfungsamt
in Berlin-Dahlem Mit 178 Textfiguren und einer Farbentafel. 1921.
Gebunden Preis M. 120.—

Färberei- und textilchemische Untersuchungen. Anleitung zur chemi-
schen Untersuchung und Bewertung der Rohstoffe, Hilfsmittel und Erzeug-
nisse der Textilveredlungsindustrie. Von Prof. Dr. Paul Heermann. Ver-
einigte fünfte Auflage der „Färbereichemischen Untersuchungen“ und
der „Koloristischen und Textilchemischen Untersuchungen“.
In Vorbereitung

Mechanisch- und Physikalisch-technische Textil-Untersuchungen.
Mit besonderer Berücksichtigung amtlicher Prüfverfahren und Lieferungs-
bedingungen sowie des Deutschen Zolltarifs. Von Professor Dr. Paul Heer-
mann. Zweite Auflage. In Vorbereitung

Der Betriebschemiker. Ein Hilfsbuch für die Praxis des chemischen Fabrikbetriebes. Von Fabrikdirektor Dr. **Richard Dierbach**. Dritte, teilweise umgearbeitete und ergänzte Auflage von Chemiker Dr.-Ing. **Bruno Waeser** in Magdeburg. Mit 117 Textfiguren. 1921. Gebunden Preis M. 69.—

Die Diazoverbindungen. Von Dr. **A. Hantzsch**, o. Professor an der Universität Leipzig, und Dr. **G. Reddelien**, a. o. Professor an der Universität Leipzig. 1921. Preis M. 39.—

Die Chemie des Fluors. Von Dr. **Otto Ruff**, o. Professor am anorganisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Breslau. Mit 30 Textfiguren. 1920. Preis M. 14.—

Die Naphthensäuren. Von Dr. **J. Budowski**. Mit 5 Textabbildungen. 1922. Preis M. 36.—

Praktikum der quantitativen anorganischen Analyse. Von **Alfred Stock** und **Arthur Stähler**. Dritte, durchgesehene Auflage. Mit 36 Textfiguren. 1920. Preis M. 16.—

Qualitative Analyse auf präparativer Grundlage. Von Professor Dr. **W. Strecker**, Privatdozent an der Universität Greifswald. Mit 16 Textfiguren. 1913. Preis M. 5.—; gebunden M. 5.60

Anleitung zur qualitativen Analyse. Von **Ernst Schmidt**. Neunte, verbesserte Auflage. Herausgegeben und bearbeitet von Geheimrat Professor **Dr. J. Gadamer**, Direktor des Pharmazeutisch-chemischen Instituts der Universität Marburg. Erscheint im Sommer 1922.

Der Gang der qualitativen Analyse. Für Chemiker und Pharmazeuten bearbeitet von Dr. **Ferdinand Henrich**, Professor an der Universität Erlangen. Mit 4 Textfiguren. 1919. Preis M. 2.80

Grundriß der anorganischen Chemie. Von **E. Swarts**, Professor an der Universität Gent. Autorisierte deutsche Ausgabe von Dr. **Walther Cronheim**, Privatdozent an der Landwirtschaftlichen Hochschule zu Berlin. Mit 82 Textfiguren. 1911. Preis M. 14.—

Fortschritte in der anorganisch-chemischen Industrie an Hand der deutschen Reichspatente dargestellt. Mit Fachgenossen bearbeitet und herausgegeben von Ing. Adolf Bräuer und Dr.-Ing. J. D'Ans. Erster Band 1877—1917. Erster Teil. Mit zahlreichen Textfiguren. 1921.

Preis M. 460.—

Lunge-Berl, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, unter Mitwirkung zahlreicher hervorragender Fachleute herausgegeben von Ing.-Chem. Dr. E. Berl, Professor der Technischen Chemie und Elektrochemie an der Technischen Hochschule zu Darmstadt. Siebente, vollständig umgearbeitete und vermehrte Auflage. In 4 Bänden. Erster Band: Mit 291 in den Text gedruckten Figuren und einem Bildnis. 1921.

Gebunden Preis M. 294.—

Lunge-Berl, Taschenbuch für die anorganisch-chemische Großindustrie. Herausgegeben von Professor Dr. E. Berl in Darmstadt. Sechste, umgearbeitete Auflage. Mit 16 Textfiguren und 1 Gasreduktionstafel. 1921.

Gebunden Preis M. 64.—

Beilsteins Handbuch der organischen Chemie. Vierte Auflage, die Literatur bis 1. Januar 1910 umfassend. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Bearbeitet von Bernhard Prager und Paul Jacobson. Unter ständiger Mitwirkung von Paul Schmidt und Dora Stern.

Erster Band: Leitsätze für die systematische Anordnung — Acyclische Kohlenwasserstoffe, Oxy- und Oxo-Verbindungen. 1918.

Preis M. 75.—; gebunden M. 130.— (einschl. Verlagsteuerzuschlag)
Zweiter Band: Acyclische Monocarbonsäuren und Polycarbonsäuren. 1920.

Preis M. 78.—; gebunden M. 120.— (einschl. Verlagsteuerzuschlag)
Dritter Band: Acyclische Oxy-Carbonsäuren und Oxo-Carbonsäuren. 1921.

Preis M. 316.—; gebunden M. 358.— (einschl. Verlagsteuerzuschlag)
Vierter Band: Acyclische Sulfinsäuren und Sulfonsäuren. — Acyclische Amine, Hydroxylamine, Hydrazine und weitere Verbindungen mit Stickstoff-Funktionen — Acyclische C-Phosphor-, C-Arsen-, C-Antimon-, C-Wismut-, C-Silicium-Verbindungen und metallorganische Verbindungen. 1922.

Preis M. 352.—; gebunden M. 412.—

Literatur-Register der Organischen Chemie geordnet nach M. M. Richters Formelsystem. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft, redigiert von Robert Stelzner. Dritter Band umfassend die Literaturjahre 1914 und 1915. 1921.

Preis M. 480.—; gebunden M. 513.— (einschl. Verlagsteuerzuschlag)

Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen. Vierte, umgearbeitete und vermehrte Auflage unter Mitwirkung hervorragender Fachgelehrter und mit Unterstützung der Preußischen Akademie der Wissenschaften, herausgegeben von Professor Dr. Richard Börnstein und Professor Dr. Walther A. Roth. Unveränderter Neudruck. 1920.

In Moleskin gebunden Preis M. 360.—

Chemiker-Kalender 1922. Ein Hilfsbuch für Chemiker, Physiker, Mineralogen, Industrielle, Pharmazeuten, Hüttenmänner usw. Begründet von Dr. Rudolf Biedermann. Neu bearbeitet von Professor Dr. Walther Roth in Braunschweig. Erscheint alljährlich. Dreiundvierzigster Jahrgang 1922.

In zwei Bänden gebunden Preis M. 66.—