



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 07 C 113/04



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENT SCHRIFT** A5

⑪

620 198

⑳① Gesuchsnummer:	5947/76	⑦③ Inhaber:	Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt a.M. 80 (DE)
⑳② Anmeldungsdatum:	12.05.1976		
⑳③ Priorität(en):	15.05.1975 DE 2521650	⑦② Erfinder:	Dr. Hasso Hertel, Mühlheim a.M. (DE) Rudolf Kostka, Mühlheim a.M. (DE) Dr. Heinz Milz, Offenbach a.M. (DE) Dr. Rudolf Ullrich, Dietzenbach (DE)
⑳④ Patent erteilt:	14.11.1980		
④⑤ Patentschrift veröffentlicht:	14.11.1980	⑦④ Vertreter:	Brühwiler & Co., Zürich

⑤④ **Verfahren zur sicheren Herstellung von Diazoniumsalzpräparaten und deren Vorstufen.**

⑤⑦ Feuchte Diazoniumsalze und daraus gewinnbare trockene Diazoniumsalzpräparate werden auf sichere Art hergestellt. Das Diazoniumsalz wird aus der Diazotierungslösung abgeschieden. Der erhaltenen Kristallsuspension wird Natriumsulfat-dekahydrat zugesetzt oder darin erzeugt. Das Gemisch von Diazoniumsalz und Natriumsulfat-dekahydrat wird isoliert und thermisch oder durch Vermischen mit wasserbindenden, stabile Hydrate bildenden Stoffen getrocknet.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur sicheren Herstellung von feuchten Diazoniumsalzen und daraus gewinnbaren trockenen Diazoniumsalzpräparaten, dadurch gekennzeichnet, dass man das Diazoniumsalz aus der Diazotierungslösung abscheidet, der entstandenen Kristallsuspension Natriumsulfat-dekahydrat zusetzt oder darin erzeugt, das Diazoniumsalz-Natriumsulfat-dekahydrat-Gemisch isoliert und dieses thermisch oder durch Vermischen mit wasserbindenden, stabile Hydrate bildenden Stoffen trocknet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Natriumsulfat-dekahydrat in einer solchen Menge zusetzt, dass ein Teil davon ungelöst bleibt, oder festes, ungelöst bleibendes Natriumsulfat-dekahydrat in der Kristallsuspension erzeugt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als wasserbindende, stabile Hydrate bildende Stoffe Aluminiumsulfat oder Magnesiumsulfat verwendet.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als wasserbindende, stabile Hydrate bildende Stoffe Aluminiumsulfat der Formel $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und Magnesiumsulfat der Formel $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ verwendet.

5. Das nach dem Anspruch 1 hergestellte Diazoniumsalzpräparat.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur sicheren Herstellung von feuchten Diazoniumsalzen und daraus gewinnbaren trockenen Diazoniumsalzpräparaten.

Feste Diazoniumsalze sind im allgemeinen labile, sich leicht zersetzende, oft sogar explosive Verbindungen (siehe z. B. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band 10/3, S. 1–212 [1965]). Der Grund ihrer Explosionsfähigkeit wird – wie der anderer Explosivstoffe – nach festgelegten Prüfverfahren der Bundesanstalt für Materialprüfung (BAM) beurteilt (vergleiche z.B. «Gesetz über explosionsgefährliche Stoffe [Sprengstoffgesetz] vom 25. 8. 1969», Bundesgesetzblatt Nr. 85, Seite 1358 [1969]). Hierbei werden Proben durch Erwärmen, Schlag oder Reibung beansprucht. Die Prüfverfahren werden wie folgt durchgeführt:

a) Prüfung durch Erwärmen: Eine tiefgezogene, zylindrische Stahlhülse mit einer Wandstärke von 0,5 mm, gefüllt mit 25 cm³ Untersuchungsgut und verschlossen mit einer Platte, welche mit einer Düse von kreisförmigem Querschnitt versehen ist, wird mittels vier Teclubrennern erhitzt. Bestimmt wird der grösste Düsendurchmesser, bei dem noch Explosion erfolgt.

b) Prüfung durch Schlagbeanspruchung: 40 mm³ Untersuchungsgut werden in einem Stahlring von 10 mm Innendurchmesser mittels zwei Stahlstempeln eingeschlossen. Darauf fällt ein Gewicht von 1, 5 oder 10 kg. Bestimmt wird die kleinste Schlagbeanspruchung (in mkp), bei der noch Explosion erfolgt.

c) Prüfung durch Reibung: 10 mm³ Untersuchungsmaterial werden zwischen einer Porzellanplatte und einem belasteten Porzellanstift gerieben. Bestimmt wird die kleinste Stiftbelastung (in kp), bei der noch Explosion erfolgt.

Die bei diesen Untersuchungen erhaltenen Zahlenwerte sind ein Mass für die Gefährlichkeit und machen Vergleiche mit anderen Stoffen möglich.

Die Explosivität von Diazoniumsalzen kann durch Zumischen von reaktionsträgen Stoffen, z. B. Natriumsulfat oder Natriumchlorid, verringert werden. Bei der Herstellung von Diazoniumpräparationen für die Eisfarbenfärberei macht man hiervon seit jeher Gebrauch.

Solche Diazoniumsalzpräparationen werden wie folgt hergestellt:

Ein aromatisches Amin wird diazotiert und die entstandene Diazoniumsalzlösung geklärt. Durch Zugabe eines Fällungsmittels, z. B. Zinkchloridlösung, Natriumtetrafluorboratlösung, Arylsulfonatlösung, Natriumchlorid oder Schwefelsäure, wird das Diazoniumsalz kristallin abgeschieden und mittels einer Saugnapfsche oder einer Filterpresse von der wässrigen Phase getrennt. Durch Schleudern in einer Korbzentrifuge kann die Menge der anhaftenden Mutterlauge noch weiter verringert werden. Zur Vermeidung der besonders explosionsgefährlichen trockenen, konzentrierten Form wird das anfallende Feuchtprodukt mit einem Inertsalz, z. B. Natriumsulfat oder Natriumchlorid, verdünnt und erst dann thermisch getrocknet. Anschliessend erfolgt die EndEinstellung auf den vorgesehenen Reingehalt.

Eine sehr beliebte, weil gefahrlose und produktschonende Trocknungsart besteht in der Zumischung eines hydratbildenden Salzes, wobei das der Feuchtware noch anhaftende Wasser vom Zuschlagstoff als Kristallwasser gebunden wird. Voraussetzung hierfür ist neben der Verträglichkeit des Trockenmittels mit dem Diazoniumsalz und dessen Verwendungszweck ein niedriger Wasserdampfpartialdruck und eine gewisse Temperaturbeständigkeit (bis wenigstens 55°C) des gebildeten Hydrats. Besonders eignen sich hierfür Magnesiumsulfat, Zinksulfat und vor allem Aluminiumsulfat.

Je mehr inerte Zusatzstoffe die Diazoniumsalzpräparationen enthalten, desto grösser ist die Explosivitätsverminderung. Man macht sie so unempfindlich, dass sie nicht mehr explosionsgefährlich sind und ihre sichere und gefahrlose Handhabung gewährleistet ist. Dies ist erfahrungsgemäss der Fall, wenn die Produkte erst durch Beanspruchungen zur Explosion gebracht werden, die jenseits der im Sprengstoffgesetz angegebenen Grenze liegen. Bei der Prüfung durch Erwärmen darf also eine Explosion nur bei einem Düsendurchmesser von < 2 mm erfolgen. Bei der Prüfung durch Schlagbeanspruchung darf eine Explosion erst bei einer Schlagenergie über 4 mkp eintreten und bei der Prüfung durch Reibung muss eine Stiftbelastung von wenigstens 36 mkg ohne Explosion ertragen werden.

Das aus der Diazotierungslösung isolierte feuchte Diazoniumsalz ist durch die anhaftende Feuchtigkeit zwar in gewissem Mass gegenüber der trockenen Ware phlegmatisiert. Trotzdem liegt die Explosivität in vielen Fällen bei sicherheitstechnisch nicht tolerierbaren Werten. Eine Verminderung derselben durch Erhöhung des Wassergehaltes ist selten möglich, da einerseits die meist recht grobkristallinen Produkte einer weiteren Wasseraufnahme enge Grenzen setzen und andererseits für die Weiterverarbeitung (Mischen, Trocknen) möglichst krümelige, nicht zusammenbackende Produkte erwünscht sind.

Es wurde nun gefunden, dass man gut weiter verarbeitbare feuchte Diazoniumsalze und daraus herstellbare trockene Diazoniumsalzpräparate mit guter Lagerstabilität, ansprechenden anwendungstechnischen Eigenschaften sowie einwandfreiem sicherheitstechnischem Verhalten sicher herstellen kann, wenn man das Diazoniumsalz aus der Diazotierungslösung abscheidet, der entstandenen Kristallsuspension Natriumsulfat-dekahydrat zusetzt oder drin erzeugt, das Diazoniumsalz-Natriumsulfat-dekahydrat-Gemisch isoliert und dieses thermisch oder durch Vermischen mit wasserbindenden, stabile Hydrate bildenden Stoffen trocknet.

Gemäss einer bevorzugten Verfahrensform setzt man der erhaltenen Diazonium-Salz-Kristallsuspension das Natriumsulfat-dekahydrat in einer solchen Menge zu, dass ein Teil davon ungelöst bleibt, oder erzeugt Natriumsulfat-dekahydrat direkt in der Kristallsuspension in einer Menge, dass ein Teil davon sofort auskristallisiert.

Als wasserbindende, stabile Hydrate bildende Stoffe werden

Magnesiumsulfat und Aluminiumsulfat verwendet. Sie werden zweckmässigerweise als teilentwässerte Salze, z. B. Magnesiumsulfat-mono-hydrat oder Aluminiumsulfat-hexa-hydrat, eingesetzt, da diese Wasser wesentlich rascher aufnehmen als die völlig entwässerten Salze.

Als Diazoniumsalze kommen für das erfindungsgemässe Verfahren beispielsweise in Betracht: Benzoldiazoniumsalze, Naphthalindiazoniumsalze, Anthrachinondiazoniumsalze, Azobenzoldiazoniumsalze, Diphenyl-bis-diazoniumsalze sowie Diazoniumsalze von Heterocyclen, wobei die aromatischen Reste durch Halogen, Alkyl-, Alkoxy-, Aryloxy-, Nitro-, Trifluormethyl-, Sulfonsäureamid-, Carbonsäureamid-, Alkylsulfon-, Arylamino-, Dialkylamino- sowie Arylsulfongruppen substituiert sein können. Das Anion des Diazoniumsalzes kann Chlorid, Sulfat, Tetrachlorozinkat, Tetrafluorborat oder Arylsulfonat sein. Ganz besonders kommt das erfindungsgemässe Verfahren in Betracht für Diazoniumsalze, die sich von in der Eisfarbentfärberei verwendeten Aminen ableiten wie z. B. 2-Nitro-benzol-diazonium-tetrafluorborat, 4-Chlor-2-nitro-benzol-diazonium-tetrachlorozinkat, 5-Nitro-2-methoxy-benzol-diazonium-tetrachlorozinkat, 6-Nitro-4-methoxy-benzol-diazonium-tetrachlorozinkat, 5-Trifluormethyl-phenyl-äthylsulfon-2-diazonium-tetrachlorozinkat, 6'-Nitro-2,4'-dimethyl-5-methoxy-1,1'-azobenzol-4-diazonium-tetrachlorozinkat und 3,3'-Dimethoxy-diphenyl-4,4'-bis-diazonium-tetrafluorborat.

Natriumsulfat-dekahydrat kann als solches in den Ansatz eingebracht werden; zweckmässigerweise wird es jedoch in dem Ansatz nach der Abscheidung des Diazoniumsalzes erzeugt. Die Arbeitstemperatur liegt in beiden Fällen wegen der mit fallender Temperatur stark abnehmenden Löslichkeit von Natriumsulfat nahe bei 0°C. Die Kristallgrösse soll vorzugsweise mit ca. 0,5 bis 2 mm in der gleichen Grössenordnung wie die der Diazoniumsalze liegen, um Trenneffekte bei der Isolierung zu vermeiden.

Die Erzeugung von Natriumsulfat-dekahydrat im Ansatz kann durch gleichmässiges Zugeben von handelsüblichem calciniertem Natriumsulfat erfolgen, am besten mit einer Dosiereinrichtung, wie einer Vibrationsrinne, einer Dosierschnecke oder einer Förderbandeinrichtung. Der Übergang in das Dekahydrat ist jedoch nicht vollständig, da sich die einzelnen wasserfreien Natriumsulfat-Kristalle mit einer Schicht von festem Dekahydrat umgeben, was die tiefer gehende Hydratisierung sehr erschwert. Quantitativ entsteht Dekahydrat, wenn man in den gekühlten Ansatz wegen des Löslichkeitsmaximums ca. 35°C warme gesättigte Natriumsulfatlösung einlaufen lässt.

Will man das Natriumsulfat-dekahydrat nicht im Ansatz selbst erzeugen, so kann man es ihm auch zufügen – am besten als Kristallbrei, den man durch Abkühlen einer konzentrierten Natriumsulfatlösung unter Rühren hergestellt hat.

Durch das Hydratwasser des Natriumsulfat-dekahydrats wird in das feuchte Diazoniumsalz die zu dessen Inertisierung nötige Wassermenge eingebracht, ohne dass das Produkt seine für die Weiterverarbeitung wichtige krümelige Struktur verliert. Dieses Hydratwasser ist sehr locker gebunden (Wasserdampfpartialdruck ca. 80% des Dampfdrucks von Wasser, Beständigkeit des Hydrats nur bis 32°C). Beim Vermischen mit den wasserbindenden Stoffen wird es von diesen als wesentlich beständigeres Hydrat gebunden.

So besitzt z. B. Magnesiumsulfat-tetrahydrat einen Wasserdampfpartialdruck von ca. 20% des Dampfdrucks von Wasser und eine Temperaturbeständigkeit bis 67°C. Für Aluminiumsulfat-dekahydrat betragen diese Werte ca. 1% und 105°C, für Aluminiumsulfat-hexadekahydrat ca. 6% und 82°C.

In praktisch verwendeten Diazopreparaten muss das Kristallwasser so fest gebunden sein, dass die Produkte beim Stehen an der Luft kein Wasser abgeben, wodurch Reingehalt und Explosivität ansteigen würden, und dass sie auch bei tropi-

schon Temperaturen nicht durch Hydratzerfall zerfliessen. Natriumsulfat-dekahydrat ist deshalb als Stellmittel für unter Praxisbedingungen einsetzbare Diazoniumpräparate ungeeignet, wohingegen es wegen seines hohen Wassergehalts ein für die Explosivitätsverminderung der feuchten Diazoniumsalze sehr geeigneter Stoff ist. Dazu ist es wegen seiner geringen Löslichkeit bei den hier üblichen Arbeitstemperaturen sehr wirtschaftlich.

Die krümelige Struktur der verfahrensgemäss erhaltbaren feuchten Diazoniumsalze erlaubt ein inniges Vermischen mit den zuzusetzenden Stoffen ohne stärkere mechanische Produktbeanspruchung. Sie ist auch verantwortlich für das Entstehen von rieselfähigen Produkten mit einheitlichem Aspekt, frei von Krusten und Klumpen, die ohne weitere Mahlung direkt verkaufsfähig sind.

Die nachstehenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Die Temperaturangaben beziehen sich auf °C.

Beispiel 1

270 Teile 4-Nitro-2-amino-1-methoxy-benzol werden in 860 Teile Wasser und 590 Teile 32%ige Salzsäure eingetragen. Durch Aussenkühlung wird auf 0° abgekühlt und bei 0–5° durch Zulauf von 283 Teilen 40%iger Natriumnitritlösung unter die Oberfläche diazotiert. Wenn die Diazotierung beendet ist, werden 2,4 Teile Kieselgur und 10 Teile Klärkohle zugegeben. Nach halbstündigem Nachrühren wird über eine mit Kieselgur belegte Nutsche oder Presse filtriert. Der Rückstand wird mit wenig Wasser gewaschen und Filtrat und Waschwasser vereinigt.

Zu der klaren Diazolösung laufen bei 5° 121 Teile Zinkchlorid als ca. 65%ige wässrige Lösung. Dabei scheidet sich das 5-Nitro-2-methoxy-benzol-1-diazonium-tetrachlorozinkat in groben Kristallen ab.

Nach 30 Minuten wird zur Vervollständigung der Fällung mit ca. 300 Teilen Siedesalz (= 15% des Volumens) gesalzen. Bei 5° werden mit einer Dosiereinrichtung 500 Teile Natriumsulfat calc. innerhalb 30 Minuten eingetragen. Nach halbstündigem Nachrühren bei dieser Temperatur wird über eine Nutsche abgesaugt. Das abfiltrierte Produkt wird in eine säurefest ausgekleidete Korbzentrifuge gepackt und 5 Minuten lang bei einer Radialbeschleunigung von 450 g entwässert. Es resultieren 900 Teile Feuchtware mit einem Gehalt von 39,5% 5-Nitro-2-methoxy-benzol-1-diazonium-tetrachlorozinkat, 44,5% Natriumsulfat (gerechnet als kristallwasserfrei) und 16,0% Wasser (zum grössten Teil als Kristallwasser gebunden). Das Natriumsulfat ist nur teilweise in das Dekahydrat übergegangen, da sich die einzelnen Partikelchen mit einem Mantel von Dekahydrat umgeben haben, die die weitere Hydratisierung sehr hemmen.

Zur Bereitung eines in der Praxis verwendbaren Diazoniumsalzpräparates werden in einem säurefest ausgekleideten, mit einem Kühlmantel versehenen, das Mischgut langsam umschaukelnden Mischer 560 Teile teilentwässertes Aluminiumsulfat mit einem Restwassergehalt, der der Formel $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ entspricht, vorgelegt. Das feuchte Diazoniumsalz-Natriumsulfatgemisch wird portionsweise eingetragen, wobei mit Wasser von ca. 15° gekühlt wird.

Nach einer Kontrolle des Diazoniumgehalts wird noch so viel teilentwässertes Aluminiumsulfat zugegeben, dass das entstandene Diazoniumpräparat 25,3% 5-Nitro-2-methoxy-benzol-1-diazonium-tetrachlorozinkat enthält. Das Präparat besitzt eine gute Lagerfähigkeit und ist gut geeignet zur Verwendung bei der Herstellung von Eisfarben.

Das erhaltene feuchte Diazoniumsalz-Natriumsulfatgemisch explodiert bei der Prüfung durch Erhitzen bei einem Düsendurchmesser von 1 mm.

Untersucht man dagegen feuchtes 5-Nitro-2-methoxy-benzol-1-diazonium-tetrachlorozinkat, wie es bei einer

Abscheidung ohne Natriumsulfatzugabe anfällt (Zusammensetzung 89% Diazoniumtetrachlorozinkat, 9% Wasser, 2% anorganische Salze), so stellt man Explosion schon bei 5 mm Düsendurchmesser fest. Beide Präparate sind durch Schlag- (10 mkg) oder Reibbeanspruchung (36 kp) nicht zur Explosion zu bringen.

Die aus beiden Feuchtprodukten erhaltenen fertigen Diazoniumpräparate mit 23,3% Diazoniumsalzgehalt explodieren weder bei Schlag- (10 mkg), Reib- (36 kp) oder Hitzebeanspruchung (1 mm Ø).

Beispiel 2

270 Teile 4-Nitro-2-amino-1-methoxy-benzol werden, wie in Beispiel 1 angegeben, diazotiert. Nach der Abscheidung des Diazoniumsalzes läuft bei +5° innerhalb 15 Minuten eine ca. 40° warme Lösung aus 300 Teilen wasserfreiem Natriumsulfat in 630 Teilen Wasser zu. Durch Aussenkühlung wird die Temperatur auf 5° gehalten. Nach halbstündigem Nachrühren wird abgesaugt und das Produkt wie in Beispiel 1 entwässert. Es resultieren 800 Teile Feuchtware mit einem Gehalt von 55% 5-Nitro-2-methoxy-benzol-1-diazonium-tetrachlorozinkat, 21% Natriumsulfat (gerechnet als kristallwasserfrei) und 24% Wasser (zum grössten Teil als Kristallwasser gebunden).

Zur Bereitung eines in der Praxis verwendbaren Diazoniumsalzpräparats wird das so erhaltene Feuchtprodukt, wie in Beispiel 1 angegeben, in 700 Teile teilentwässertes Aluminiumsulfat eingetragen. Durch weiteren Zusatz dieses Salzes wird ein Gehalt von 25,3% Diazoniumsalz eingestellt. Dieses Präparat ist ebenfalls gut lagerfähig und zur Verwendung bei der Herstellung von Eisfarben gut geeignet.

Das feuchte Diazoniumsalz-Natriumsulfat-Gemisch explodiert nur bei der Prüfung durch Erwärmen und zwar bei einem Düsendurchmesser von 1 mm. Das fertige Diazoniumpräparat ist wie das in Beispiel 1 nach den dort angegebenen Bedingungen nicht zur Explosion zu bringen.

Beispiel 3

100 Teile 4,4'-Diamino-3,3'-dimethoxy-diphenyl werden in 600 Teilen Wasser gut verrührt. 230 Teile 32%ige Salzsäure werden zugegeben, wobei die Chlorhydratbildung erfolgt. Nach einigem Nachrühren wird durch Aussenkühlung auf 5° abgekühlt und bei dieser Temperatur durch Zugabe von 140 Teilen 40%iger Natriumnitritlösung in ca. 30 Minuten diazotiert. Nach ca. 30 Minuten werden – Nitrit soll dabei stets in geringem Überschuss vorhanden sein – 1 Teil Klärkohle, 6 Teile Kieselgur und 175 Teile Natriumchlorid eingetragen. Nach weiteren 30 Minuten wird nochmals 1 Teil Klärkohle zugesetzt und sodann filtriert.

Zum hellgelben Filtrat laufen bei 5° in ca. 30 Minuten 61,5 Teile Zinkchlorid als ca. 70%ige Lösung. Nach kurzem Nachrühren werden 100 Teile Natriumchlorid zugesetzt. Anschliessend läuft innerhalb 20–30 Minuten eine 40° warme Lösung von 100 Teilen wasserfreiem Natriumsulfat in 220 Teilen Wasser zu, wobei durch Aussenkühlung ein Temperaturanstieg verhindert wird.

Nach halbstündigem Nachrühren wird auf einer Nutsche abgesaugt. Das Kristallisat wird durch Zentrifugieren in einer Korbzentrifuge bei einer Radialbeschleunigung von 450 g vom grössten Teil der anhaftenden Mutterlauge befreit. Seine Zusammensetzung ist nun 68% 3,3'-Dimethoxydiphenyl-4,4'-bis-diazonium-tetrachlorozinkat, 16% Natriumsulfat (Mol 142) und 16% Wasser (hauptsächlich als Kristallwasser gebunden); es explodiert weder bei einer Schlagbeanspruchung mit 10 mkp noch bei einer Reibbeanspruchung mit 36 kp Stiftbelastung noch bei der Erwärmungsprüfung bei einem Düsendurchmesser von 1 mm. Demgegenüber explodiert ein 3,3'-Dimethoxy-diphenyl-4,4'-bis-diazonium-tetrachlorozinkat, wie es bei einer bis auf die Natriumsulfat-Zugabe identischen Darstellung anfällt (Zusammensetzung 93% Tetrachlorozin-

kat, 7% Wasser) sowohl bei einer Schlagbeanspruchung mit 3 mkp als auch bei der Erwärmungsprüfung mit einem Düsendurchmesser von 1 mm.

Zur Überführung in ein trockenes Diazoniumpräparat werden die erhaltenen 272 Teile Diazoniumsalz-Natriumsulfatdekahydrat-Gemisch mit 13 Teilen Aluminiumsulfat-hexahydrat und 97 Teilen Magnesiumsulfat-monohydrat in einem Mischer nach Beispiel 1 vermischt. Diese Ware ist weder mit einer Schlagbeanspruchung mit 10 mkp, einer Reibbeanspruchung mit 36 kp Stiftbelastung noch bei einer Erwärmungsprüfung mit einem Düsendurchmesser von 1 mm zur Explosion zu bringen.

Beispiel 4

172,5 Teile 4-Chlor-2-nitro-1-aminobenzol werden mit 450 Teilen Wasser gut verrührt. Nach der Zugabe von 360 Teilen 32%iger Salzsäure wird auf 5° gekühlt und bei dieser Temperatur mit 175 Teilen 40%iger Natriumnitritlösung diazotiert (Dauer ca. 2 Stunden). Zur Einhaltung der Temperatur von 5° werden ca. 170 Teile Eis eingeworfen. Nach beendeter Diazotierung werden 0,7 Teile Klärkohle zugesetzt.

Zur filtrierten Diazolösung laufen bei 5° 81,5 Teile Zinkchlorid als 65%ige Lösung. Die Fällung des Diazoniumsalzes wird durch Eintragen von 155 Teilen Natriumchlorid vervollständigt. Sodann wird eine ca. 5° warme Suspension von Natriumsulfat-dekahydrat-Kristallen zugegeben, die durch Abkühlen einer warmen Lösung von 150 Teilen Natriumsulfat in 450 Teilen Wasser unter Rühren hergestellt wurde. Nach etwa 20 Minuten wird der Ansatz auf einer Nutsche von der Mutterlauge abgetrennt. Das Kristallisat wird in einer Korbzentrifuge bei einer Radialbeschleunigung von 450 g nachentwässert. Es besitzt eine Zusammensetzung von 70% 4-Chlor-2-nitrobenzol-1-diazonium-tetrachlorozinkat, 8% Natriumsulfat, 1% Natriumchlorid und 21% Wasser (z. T. als Kristallwasser gebunden). Bei der Erwärmungsprüfung mit einem Düsendurchmesser von 1 mm ist es zur Explosion zu bringen, ein ohne Natriumsulfatzugabe analog hergestelltes 4-Chlor-2-nitrobenzol-1-diazonium-tetrachlorozinkat (Zusammensetzung 90% Tetrachlorozinkat, 1% Natriumchlorid, 9% Wasser) dagegen bereits bei einem Düsendurchmesser von 3,5 mm. Durch eine Schlagbeanspruchung mit 10 mkp und eine Reibbeanspruchung mit 36 kp Stiftbelastung sind beide nicht zur Explosion zu bringen.

Zur Überführung in ein trockenes Diazoniumpräparat werden die erhaltenen 390 Teile, wie in Beispiel 1 angegeben, in 520 Teile Aluminiumsulfat-hexahydrat eingemischt und durch Zugabe von weiterem Aluminiumsulfat-hexahydrat auf einen Gehalt von 26,9% Diazoniumtetrachlorozinkat gestellt.

Beispiel 5

Zu 148 Teilen 6'-Nitro-4-amino-5-methoxy-2,4'-dimethyl-1,1'-azobenzol, die in 5700 Teilen Wasser und 310 Teilen Salzsäure gut verrührt sind, werden bei 45° 37,5 Teile Natriumnitrit in 40%iger Lösung innerhalb 5 Minuten zugegeben. Nach 30 Minuten wird nach einem Zusatz von 2 Teilen Klärkohle und 20 Teilen Kieselgur geklärt.

Zu dem klaren Filtrat laufen bei 40° langsam 33,5 Teile Zinkchlorid als 20%ige Lösung. Mit 700 Teilen Natriumchlorid wird gesalzen. Nach dem Abkühlen auf 5° werden innerhalb 30 Minuten 600 Teile wasserfreies Natriumsulfat in gleichmässigem Strom eingetragen. Nach weiteren 30 Minuten wird auf einer Nutsche abgesaugt und das Kristallisat sodann in einer Korbzentrifuge bei einer Radialbeschleunigung von 450 g nachentwässert. Es besteht aus 30% 6'-Nitro-5-methoxy-2,4'-dimethyl-1,1'-azobenzol-4-diazonium-tetrachlorozinkat, 2% Natriumchlorid, 42% Natriumsulfat und 26% Wasser (zumeist als Kristallwasser gebunden) und kann weder durch

eine Schlagbeanspruchung mit 10 mkp, eine Reibbeanspruchung mit 36 kp Stiftbelastung noch durch eine Erwärmungsprüfung mit einem Düsendurchmesser von 1 mm zur Explosion gebracht werden. Ein bis auf die Natriumsulfatzugabe

gleichartig hergestelltes Diazoniumtetrachlorozinkat (Zusammensetzung 84 % Diazoniumtetrachlorozinkat, 2 % Natriumchlorid und 14 % Wasser) explodiert dagegen bei der Erwärmungsprüfung mit einem Düsendurchmesser von 2 mm.