

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1904. Heft 49.

Alleinige Annahme von Inseraten bei der Annoncenexpedition von August Scherl G. m. b. H., Berlin SW. 12, Zimmerstr. 37—41

sowie in deren Filialen: **Breslau**, Schweidnitzerstr. Ecke Karlstr. 1. **Dresden**, Seestr. 1. **Elberfeld**, Herzogstraße 38. **Frankfurt a. M.**, Zeil 63. **Hamburg**, Alt-er Wall 78. **Hannover**, Georgstr. 89. **Kassel**, Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.**, Hohestr. 146. **Leipzig**, Königstr. 33 (bei Ernst Keile Nicht G. m. b. H.). **Magdeburg**, Breiteweg 184, I. **München**, Kaufingerstr. 25 (Domfreiheit). **Nürnberg**, Kaiserstraße, Ecke Fleischbrücke. **Stuttgart**, Königstr. 11, I. **Wien I**, Graben 23.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 8.— M. für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

INHALT:

Hans Th. Bucherer: Die Teerfarbenchemie zu Beginn des 20. Jahrhunderts 1841.

Georg Kafner: Über einige Oxydationserscheinungen 1851.

W. Flemming: Die chemischen Laboratorien der Technischen Hochschule Danzig 1856.

Referate:

Analytische Chemie 1859; — Farbenchemie 1860; — Faser- und Spinnstoffe 1863.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handels-Rundschau: Wien; — Englands Export und Import 1864; — Baku; — St. Petersburg; — Die russischen Bestrebungen für die Hebung des Baumwollbaues in Westasien 1865; — Die Steinkohlenproduktion der Erde; — Gesellschaft zur Hebung der Minenindustrie und Gummigewinnung in Chile; — Wolframerzlager in Queensland; — Handels-Notizen 1866; — Personal-Notizen; — Neue Bücher 1867; — Bücherbesprechungen 1868; — Patentlisten 1869.

Verein deutscher Chemiker:

Bezirksverein Sachsen-Thüringen 1871.

Die Teerfarbenchemie zu Beginn des 20. Jahrhunderts.

VON HANS TH. BUCHERER.

(Eingeg. d. 17.10. 1904.)

Werden, blühen — und vergehen ist das Schicksal nicht nur der einzelnen Menschen, der Geschlechter, Nationen und Rassen, sondern auch in den Sphären wirtschaftlicher Tätigkeit gibt es ein Aufsteigen und, wenn die Höhe des Daseins erreicht ist, ein Niedergehen, das dem Absterben belebter Wesen zu vergleichen ist.

Wenden wir uns dem Gebiete der Teerfarben zu, und betrachten wir es sowohl von seiner wissenschaftlichen wie auch von seiner technischen Seite, so wird schon ein flüchtiger Blick uns darüber belehren, daß wir es hier mit einem Felde menschlichen Schaffens zu tun haben, auf dem kraftvolles Blühen und Gedeihen herrscht, und auf dem Mühe und Arbeit nicht ohne die Krone des Erfolges geblieben sind. Nur noch eine kurze Spanne Zeit trennt uns von dem Augenblick, in dem es 50 Jahre her sein werden, seit das erste zarte Pflänzchen sich aus dem Boden erhob, der in jahrelanger Arbeit von Männern der Wissenschaft vorbereitet worden war für die großen Aufgaben, die zum Teil — im vergangenen Zeitraum — ihre glänzende Lösung gefunden haben, zum Teil noch dem Samenkorn vergleichbar im Schoße der Zukunft ruhen und des Augenblicks harren, wo auch sie vom schöpferischen Gedanken

des Erfinders berührt zum Leben erwachen werden, um in dem nie ruhenden Kampfe der Geister neue Siege an die Fahnen des Chemikers zu heften. Welches ist das Ziel, das dem geistigen Auge des Teerfarbentechnikers vorschwebt und das er mit dem Rüstzeuge seiner Wissenschaft zu erreichen hofft? Der Ersatz der pflanzlichen Farbstoffe durch die Erzeugnisse der von ihm ersonnenen Synthesen. Natur und Kunst! Treten sie hier in ein gegensätzliches Verhältnis oder streben beide im letzten Grunde demselben Ziele zu? Der naturforschende Chemiker, der ähnlich dem Landmanne durch sein Eingreifen das natürliche Geschehen zu beeinflussen und in bestimmte Bahnen zu lenken sucht, bekämpft er die Natur und will er ihr Walten stören, oder macht er nur in gewollter und gewünschter Weise von den Mitteln Gebrauch, mit denen er als denkendes Wesen von einer höheren Einsicht ausgerüstet wurde? Nur blinder Unverstand kann den synthetischen Erzeugnissen mit grundsätzlichem Mißtrauen begegnen, indem er sie — allerdings vergeblich — mit dem Schlagwort „Kunstprodukt“ zu bekämpfen trachtet.

A. Roh- und Ausgangsmaterialien.

Forschen wir nach den Gründen, die es erklärlich machen, daß die Teerfarbenindustrie sich eines so blühenden Zustandes erfreuen darf, so unterliegt es keinem Zweifel, daß abgesehen von dem wissenschaftlichen Geiste, der dieses Gebiet der Technik wie in früheren

Jahrzehnten so auch heute noch durchdringt, vor allem ein Umstand als ausschlaggebend angesehen werden muß. Das ist die Sicherheit nicht nur im Absatz der Endprodukte, deren die verschiedenen Zweige der mächtig entwickelten Textilindustrie zur Fertigstellung ihrer Erzeugnisse bedürfen, sondern vor allem auch in der Beschaffung der Roh- und Ausgangsmaterialien. Hier ruht sie auf einem festen, tiefgründigen Fundament, das zwar leisen Erschütterungen ausgesetzt sein mag, das aber fest genug ist, um nach menschlichem Ermessen auf unabsehbare Zeit den stolzen Bau zu tragen, den wissenschaftliche Erkenntnis und technisches Können errichtet haben. Zwar ist die Leuchtgastechnik, die Mutter der wesentlich jüngeren Teerfarbenindustrie, in den letzten Jahrzehnten sehr wesentlichen Wandlungen unterworfen worden, die nicht ohne Einfluß auf das Abhängigkeitsverhältnis zwischen beiden geblieben sind. Wenn man bedenkt, daß der Gasteer (in früheren Zeiten nahezu das einzige Rohmaterial für die Teerfarbenfabrikation) nur ein untergeordnetes Nebenprodukt darstellt, so wird man es begreiflich finden, daß die Gasanstalten keinen Augenblick Bedenken trugen, diejenigen Fortschritte zu verwirklichen, die ihrem Haupterzeugnis, dem Leuchtgas, zugute kommen sollten; mochte die Beschaffenheit des Teers darunter leiden oder nicht. Ohne Rücksicht auf den Teer und die ihn verarbeitenden Industrien wird daher auch in Zukunft die Leuchtgastechnik die Bahnen wandeln, die ihr durch die neueren Erfindungen und Entdeckungen vorgezeichnet sind. Erweist es sich als ökonomischer, die den Kohlen innewohnende chemische Energie erst nachträglich, durch die Vermittlung von Glühkörpern, in Lichtenergie umzusetzen, so wird man mehr und mehr auf die unmittelbare Erzeugung von Leuchtgas verzichten und den Betrieb der Öfen und Retorten nach der Ausbeute an heizkräftigen Gasen einrichten, unbekümmert um das Schicksal der Teerfarbenindustrie. Die der letzteren daraus erwachsende Gefahr ist aber, so dringend sie eine Zeitlang erschien, nur eine vorübergehende gewesen. Die Zusammenhänge der Dinge haben in den letzten Zeiten sehr wesentliche Verschiebungen erfahren, die das Verhältnis der Teerfarbenindustrie zum Steinkohlenbergbau, zur Koks-erzeugung, zur Eisen- und Stahlbereitung, zur Maschinen- und Feuerungstechnik wesentlich inniger gestaltet haben. Entscheidend ist die zunächst teilweise noch auf dem Boden der Theorie sich bewegende Erkenntnis, daß die Art und Weise, wie die von einer gü- tigen Vorsehung uns vor allem in den Stein-

kohlen verliehenen Schätze auch heute noch verwendet werden, als eine geradezu ungeheuerliche Verschwendung bezeichnet zu werden verdient, der im Interesse der allgemeinen Wohlfahrt mit allen Mitteln Einhalt zu gebieten ist. Wie berechtigt diese Forderung ist, wird man erkennen, wenn man bedenkt, daß aus den jährlich auf der ganzen Erde geförderten ca. 800 Mill. t Steinkohlen nur ca. $\frac{1}{3}$ oder noch weniger der theoretisch möglichen Energie ausgenutzt wird. Mehr als 500 Mill. t Kohlen, entsprechend einem Werte von mehr als 5 Milliarden M, werden Jahr für Jahr vergeudet. An dieser Verwüstung beteiligt sich Deutschland, dessen eigener Verbrauch ca. 100 Mill. t beträgt, mit reichlich $\frac{2}{3}$ Milliarde M. Nachdem man die schon lange, wenn auch zum Teil aus anderen Gründen, geübte vollständige Vergasung der Kohlen als das zurzeit beste Mittel erkannt hat, um eine höhere Ausbeute an Wärmeenergie zu erzielen, ist bestimmt zu erwarten, daß man auf diesem Wege fortschreiten und jährlich zunehmende Mengen diesem vorteilhafteren Prozeß unterwerfen wird. Damit steigen aber auch die Ausichten der Teerfarbenindustrie auf Erhaltung des schon seit Jahren bestehenden Zustandes, wonach sie sich einem großen Überfluß an Roh- und Ausgangsmaterialien gegenüber sieht, auch für den Fall, daß ihr Bedarf sich wie bisher in stetig aufwärtsstrebender Richtung bewegt. Heute schon werden in Deutschland mehr als 10 Mill. t Steinkohlen auf Koks (hauptsächlich für den Hochofenbetrieb) verarbeitet. Dabei aber warten Hunderte von Koksöfen darauf, daß man ihre Nebenprodukte, statt sie zu verbrennen, als solche gewinnt. Man unterläßt dies vielfach als nicht lohnend genug, würde es aber sofort aufnehmen, wenn eine Preissteigerung in aromatischen Kohlenwasserstoffen dies angezeigt erscheinen ließe. Bedenkt man, daß der wichtigste Kohlenwasserstoff, das Benzol, in einer Menge von ca. 1 kg aus 1 t Kohle gewonnen werden kann, so erkennt man, welch unermeßliche Quantitäten aus den 800 Mill. t der Gesamtförderung oder allein schon aus den 100 Mill. t des deutschen Anteils erzeugt werden könnten, und wie selbst die 10 Mill. t, die tatsächlich auf Koks verarbeitet werden, an die 10000 t Benzol, abgesehen von seinen weiteren Begleitern, zu liefern imstande wären.

Es handelt sich hier um eine Frage, die mit einer anderen nicht nur innerlich vielfache Ähnlichkeit aufweist, sondern auch äußerlich eng mit ihr verknüpft ist. Ich meine die Stickstofffrage, die gerade in unseren Tagen zu sehr lebhaften Erörterungen

Anlaß gegeben hat, und die auch für die Teerfarbenindustrie als Hauptverbraucherin der Salpetersäure brennend werden könnte. Man ist wenigstens geneigt gewesen, die Möglichkeit einer Stickstoffnot für die nächste Zukunft ernstlich ins Auge zu fassen. Man hat anscheinend aber nicht bedacht, daß die Steinkohlen eine Stickstoffquelle darstellen, die bei richtiger Ausnutzung als überreichlich und vorläufig unerschöpflich angesehen werden kann. Selbst bei den heutigen überaus mangelhaften Ausbeuten an Ammoniak (ca. 10 kg $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ aus 1 t Kohle = ca. 20% d. Theorie) würden die oben genannten 800 Millionen t Kohle, die jährlich gefördert werden, nahezu das Vierfache des augenblicklichen Stickstoffbedarfs (in Form von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und NaNO_3) zu decken vermögen.

Unter diesen Umständen dürfte z. B. die im D. R. P. 125 936 von Bradley u. Jacobs niedergelegte Idee der Erzeugung von aromatischen Kohlenwasserstoffen, insbesondere von Benzol, Naphtalin und Anthracen, aus Metallcarbiden bei den ungenügenden Ausbeuten und dem verhältnismäßig hohen Preise des Carbid (100 kg CaC_2 = ca. 25 M) auch nicht die geringste Aussicht haben, jemals technische Verwirklichung zu finden.

Bezüglich der fraktionierten Destillation des Steinkohlenteers sind wesentliche Verbesserungen in den letzten Jahren nicht bekannt geworden. Die Schwierigkeiten, die sich der unmittelbaren Gewinnung hochprozentigen Anthracens lange Zeit entgegenstellten, können, durch die Anwendung der aus dem Teer erhältlichen Pyridinbasen als Lösungsmittel für die Verunreinigungen, als beseitigt gelten. Die Bestrebungen, außer den Hauptbestandteilen des Teers, wie vor allem Benzol, Toluol, Naphtalin, Anthracen und Phenol, auch noch andere bisher nicht isolierte Anteile in die Farbstofffabrikation einzuführen, haben zu einem durchschlagenden Erfolge bisher nicht geführt. Es ist auch bei der großen Zahl wertvoller Farbstoffe, die sich vom Benzol, Naphtalin und Anthracen ableiten, vorauszusehen, daß es nicht leicht sein wird, aus Phenanthren und Carbazol, sowie aus den in jüngster Zeit isolierten Verbindungen Fluoren und Diphenylenoxyd, bzw. Diphenol, Produkte darzustellen, die gegenüber den schon bekannten wirkliche Vorteile aufweisen, selbst wenn jene Ausgangsmaterialien leicht (und in reiner Form) zugänglich wären, was bisher nicht der Fall ist. Damit soll aber den oben erwähnten Versuchen keineswegs die Berechtigung abgesprochen werden. Im Gegenteil sind dieselben in Anbetracht der verhältnismäßig großen Mengen bisher ungenutzt bleibender Abfälle, um

deren zweckmäßige Verwertung es sich handelt, sehr wohl angebracht. Als ein Beweis, in welcher wissenschaftlicher Weise die Destillation des Teers betrieben wird, und wie weit es die Technik in dieser Kunst gebracht hat, verdient erwähnt zu werden die Gewinnung von Benzoesäure aus dem im Teer in sehr geringer Menge enthaltenen Benzotrinitril. Die Trennung der drei isomeren Kresole, eine Aufgabe, die von verschiedenen Seiten gelöst wurde, ist nicht nur wegen der Verwendung des m-Kresols zu Heil- und Sprengzwecken (Trinitrokresol) von Interesse, sondern auch wegen der Möglichkeit, die beiden anderen Isomeren in reiner Form zu benutzen.

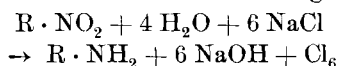
B. Die Zwischenprodukte.

Was die allgemeinen Methoden anlangt, die zur Darstellung von Zwischenprodukten aus den Ausgangsmaterialien dienen, so ist auch auf diesem für die gesamte Teerfarbenfabrikation außerordentlich bedeutungsvollen Gebiet kein Stillstand eingetreten. Besonders hat die technische und wissenschaftliche Bearbeitung der Anthrachinonderivate zu interessanten Ergebnissen geführt, die aber wegen ihrer Wichtigkeit und wegen der Ausnahmestellung, die die Anthrachinonderivate einnehmen, in einem besonderen Abschnitt Erwähnung finden sollen. Zunächst seien an dieser Stelle die Benzol- und Naphtalinderivate ins Auge gefaßt. Bei diesen ist bezüglich der Nitrierung, Sulfonierung¹⁾, Verschmelzung und Halogenisierung wenig zu bemerken; anders hingegen ist es mit den wichtigen Methoden der Reduktion, Amidierung und Umkochung.

Von den verschiedenen Arten der Reduktion ist nach wie vor die wichtigste die Überführung der Nitro- in die Amidverbindungen; daneben kommt in Betracht die Darstellung von Benzidinderivaten einerseits und von p-Amidophenolen andererseits. Besonders seit der Einführung der elektrolytischen Verfahren sind die Verhältnisse bei der Reduktion von Nitro-, Azoxy-, Azo-, Hydrazo- usw. Körpern von verschiedenen Seiten einem eingehenden Studium unterworfen worden, was zu einer sehr wesentlichen Bereicherung unserer Erkenntnis von den dabei stattfindenden Vorgängen sowie zu einer Berichtigung der früheren Vorstellungen geführt hat. Fragt man hingegen nach den technischen Folgerungen, die aus diesen zahl-

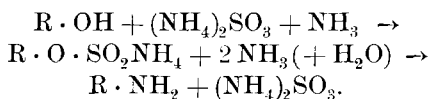
¹⁾ Einer privaten Anregung des Herrn Prof. Graebe entsprechend, die mir im Interesse der Deutlichkeit sehr beachtenswert erschien, werde ich im folgenden die Bezeichnungen Sulfonierung, sulfonieren, Sulfonsäuren usw. gebrauchen, statt der früheren Sulfierung, sulfieren, Sulfosäuren usw.

reichen Arbeiten gezogen wurden, so sind dieselben von recht mäßiger Bedeutung; insbesondere ist die Anwendung gerade der Elektrolyse — quantitativ betrachtet — bisher eine noch ziemlich beschränkte. Die im größten Maßstabe dargestellten Amine, z. B. Anilin, o- und p-Toluidin, sowie α -Naphthylamin und ihre Sulfonsäuren, dürften wohl kaum von irgend einer Fabrik durch elektrolytische Reduktion gewonnen werden, trotz der sehr beachtenswerten Ergebnisse, die nach dem Verfahren des D. R. P. 130742 erzielt wurden, das in seiner Wirkung hinausläuft auf die Erreichung eines technischen Ideals, wie es durch die Gleichung

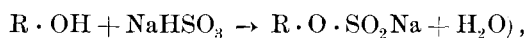


angedeutet werden kann. Daß übrigens auch mittels Eisen, ohne Anwendung der Elektrolyse, Nitro-, Azoxy- usw. Körper bei alkalischer Reaktion zu Aminen reduziert werden können, wurde im D. R. P. 138496 gezeigt. Mit einem wirklichen Fortschritt scheint die Elektrolyse verbunden zu sein bei der Darstellung einzelner Benzidinbasen, bei denen es auf gewöhnlichem Wege nicht so leicht ist, die Bedingungen herzustellen, die zur Vermeidung von Nebenreaktionen wesentlich sind.

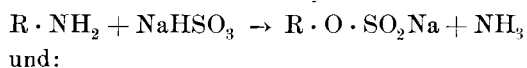
Im hohen Maße überraschend sind die Wirkungen, die bei der Darstellung von Amido- aus Hydroxylverbindungen in zahlreichen Fällen ein Zusatz von Ammoniumsulfid auszuüben vermag. Wichtig ist diese Sulfidmethode vor allem für die Darstellung von β -Naphthylamin und seinen Derivaten aus β -Naphtholen, da für die β -Naphthylamine bekanntlich die technisch unzugänglichen β -Nitronaphtaline als Ausgangsmaterial nicht in Betracht kommen. Was z. B. die Darstellung des β -Naphthylamins aus β -Naphthol anlangt, so erhält man nach dem neuen Verfahren in ca. $\frac{1}{4}$ der früher erforderlichen Zeit nahezu theoretische Ausbeuten an β -Naphthylamin gegen sonst höchstens 55%. Die 1,4-Naphtolsulfonsäure vermag in Gegenwart von Ammoniumsulfid schon bei Wasserbadtemperatur Ammoniak zu addieren und in die 1,4-Naphthylaminsulfonsäure überzugehen. Wie aus den eingehenden Untersuchungen (s. Bucherer, J. prakt. Chem. 69, 49—91) zu schließen ist, wird die Entstehung der Amidkörper durch die intermediäre Bildung von Schwefligsäureestern vermittelt, so daß die Reaktion nach dem allgemeinen Schema verläuft:



Das Gegenteil einer Amidierung bezweckt die sog. Umkochung. Auch hier hat sich neben den älteren Verfahren (hydrolytische Spaltung durch Erhitzen der Amidoverbindung mit Wasser, Säuren oder Alkalien einerseits und Diazotieren andererseits) die Anwendung saurer schwefligsaurer Salze als ein ganz ausgezeichnetes Mittel zur Abspaltung von Ammoniak bewährt. Es stellt diese Methode also die Umkehrung der oben erwähnten Sulfidmethode dar. Bei ihr spielen gleichfalls die Schwefligsäureester, die übrigens auch aus den entsprechenden Hydroxylverbindungen und Bisulfid erhalten werden können (nach dem Schema:



eine vermittelnde Rolle, und der Prozeß verläuft demgemäß nach dem Schema:

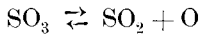


Diese Reaktion, die hauptsächlich für die α -Amidoverbindungen Bedeutung hat, tritt in vielen Fällen schon bei Temperaturen unter 100° ein und ist durch glatten und schnellen Verlauf ausgezeichnet, der sich in der Reinheit der erzeugten Produkte und den nahezu quantitativen Ausbeuten ausprägt. Die Sulfidmethoden sind nicht nur auf primäre, sondern auch auf alkylierte und arylierte Amine anwendbar, allerdings mit gewissen Ausnahmen, die hier zu erläutern zu weit führen würde. Von allgemeinen Methoden wären ferner noch zu erwähnen die Oxydation, Acylierung und Alkylierung, die Kondensationen und Umlagerungen.

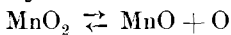
Die treibende Kraft bei den Versuchen zur Verbesserung der Oxydationsmethoden war vornehmlich das jahrelang andauernde Bestreben, o-Nitrotoluol möglichst einfach und billig in o-Nitrobenzaldehyd überzuführen. Da die Indigosynthese mittels dieses Aldehyds zurzeit nur sehr geringe Aussichten auf technische Verwirklichung hat (vgl. unter IX), so ist die unmittelbare praktische Bedeutung der auf diesem Sondergebiete erzielten Erfolge nicht allzu hoch anzuschlagen. Trotzdem ist die große, auf die Lösung dieses Problems verwendete Mühe nicht ganz und gar vergeblich gewesen in Anbetracht der vielseitigen Verwendung, die die Aldehyde auf anderen Gebieten der Farbenchemie (Triphenylmethanderivate), sowie für die Zwecke der Parfümerie und die Synthese von Genußmitteln (Vanillin) gefunden haben. Auch hat man bei der Darstellung von Carbonsäuren und Ketonen aus Kohlenwasserstoffen (mit den Gruppen CH_3 und CH_2) die Er-

fahrungen benutzen können, die bei der Bearbeitung der erst erwähnten Aufgabe gemacht wurden.

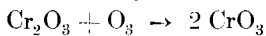
Als billigstes Oxydationsmittel ist der Sauerstoff der Luft anzusehen, und demgemäß sind diejenigen Methoden von großer Bedeutung, die unter Beihilfe von Sauerstoffüberträgern dieses billige Reagens auszunutzen gestatten. Dies wurde durch Vermittlung von SO_3 :



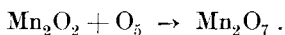
und von MnO_2 :



ermöglicht. Daneben laufen die Versuche, auf elektrolytischem Wege in billiger Weise die höhere Oxydationsstufe zu regenerieren, wie dies z. B. für die Cr- und Mn-Verbindungen von Bedeutung ist:

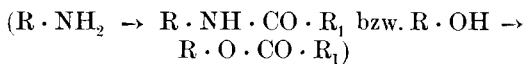


und:



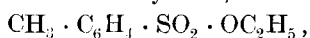
Schließlich sind noch zu erwähnen die kombinierten Verfahren, die Oxydation und Regeneration zeitlich vereinigen durch Anwendung der elektrolytischen Oxydation, wodurch es möglich ist, mittels verhältnismäßig geringer Mengen des Oxydationsmittels große Mengen von Sauerstoff zu übertragen.

Für die Zwecke der Acylierung von Aminen und Phenolen



kam bisher ganz vorwiegend in Betracht die Essigsäure; daneben die Benzoesäure (in Form von $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COCl}$) und die Kohlensäure (hauptsächlich in Form von COCl_2); ferner in einzelnen Fällen die Oxalsäure und die Phtalsäure (in Form von $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagdown \\ \diagup \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \text{O}$). In neuester Zeit beginnt die sehr reaktionsfähige Ameisensäure der Essigsäure das Feld streitig zu machen, nachdem es gelungen ist, ihre Darstellung oder die ihres Na-Salzes (aus $\text{NaOH} + \text{CO}$) wesentlich zu verbilligen. Besonders seien in diesem Zusammenhang noch erwähnt die Derivate des Harnstoffs, des Thioharnstoffs und des Guanidins, die aus COCl_2 , CSCl_2 und CS_2 einerseits und gewissen Amidonaphtolsulfosäuren, vornehmlich der 2,5,7-Säure (I-Säure), anderseits erhalten werden, und die besonders als Komponenten für Baumwollazofarbstoffe Bedeutung erlangt haben.

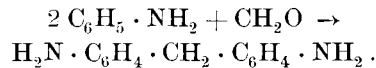
Die Mittel zur Alkylierung von Aminen und Phenolen haben durch Einführung der Dialkylsulfate (besonders Dimethylsulfat) und der aromatischen Sulfonsäureester (besonders p-Toluolsulfonsäureäthylester,



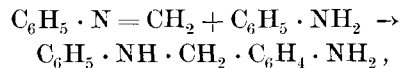
aus dem Sulfonylchlorid von der Saccharinfabrikation) eine in vielen Fällen sehr schätzenswerte Bereicherung erfahren.

Für die Kondensationen hat der Formaldehyd eine stetig wachsende Bedeutung erlangt. Es erscheint angezeigt, sich in einem kurzen Überblick die wichtigsten Synthesen mittels Formaldehyd vor Augen zu führen:

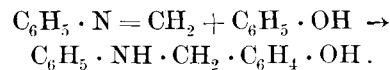
1) Sym. und asym. Diphenylmethanderivate:



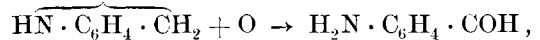
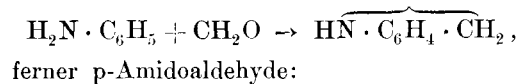
2) Amido- und Oxybenzylaniline:



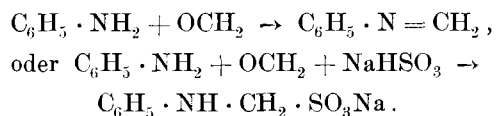
und



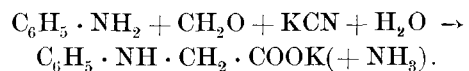
3) Anhydro-p-amidobenzylalkohole:



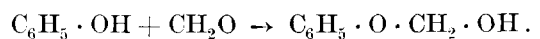
4) Schiffsche Basen oder ω -Sulfonsäuren:



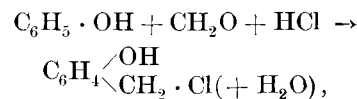
5) Glycine:



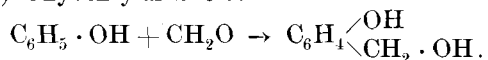
6) Oxymethylphenoläther:



7) Halogenmethylphenole:

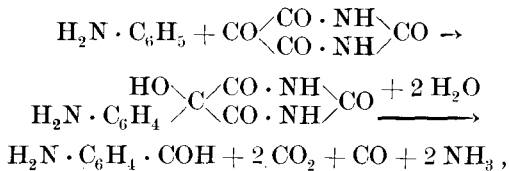


8) Oxybenzylalkohole:



Wie man sieht (s. 3), kommt der Formaldehyd auch für die Darstellung aromatischer Aldehyde in Betracht, nachdem man in den Arylhydroxylaminen ein geeignetes Oxydationsmittel für die Amido- und Oxybenzylalkohole gefunden hat, wobei die Aldehyde durch die Bildung substituierter Benzylidenaniline und analoger Anhydrobasen vor zu weitgehender Oxydation geschützt werden. Es ist allerdings zu befürchten, daß dieses Verfahren ebenso wie die schönen Aldehydsynthesen von Gattermann (mittels $\text{CO} + \text{HCl}$ oder HCN) sowie die Methode von Scholl

(mittels Knallquecksilber) ein etwas zu teureres Produkt liefert, um, abgesehen von ganz besonderen Fällen, den Weg aus dem Laboratorium in die Technik zu finden. Das Gleiche dürfte auch für diejenigen Verfahren gelten, die auf der Verwendung des Alloxans zur Einführung einer COH-Gruppe beruhen, z. B.



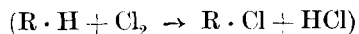
während die alte Tiemann-Reimersche Reaktion (mittels CHCl_3) nach wie vor technische Anwendung findet und auch auf Naphtolsulfon- und Carbonsäuren ausgedehnt wurde.

Von den technisch bemerkenswerten Umagerungen ist die Darstellung der Benzidinbasen fortgesetzt Gegenstand eingehender Versuche geblieben, besonders, wie bereits oben erwähnt, im Zusammenhang mit der elektrolytischen Reduktion von Nitro-, Azoxy- und Azokörpern. Der bekannte Austausch zwischen o- und p-ständigen Nitro- und Methyl- oder Methylengruppen hat einige Erweiterungen erfahren, die sich auf die Darstellung von Azoxy- und Amidobenzylidenanilinen aus Nitrobenzylanilinen, von Anthranilsäure aus o-Nitrotoluol und von Sulfonanthranilsäure aus o-Nitrotoluolsulfonsäure beziehen. Die mit Rücksicht auf die Indigosynthese vielfach bearbeiteten Umagerungen des Phtalylhydroxylamins und der Phtalylhydroxylaminsäure sowie des Chlorphtalimids zu Anthranilsäure oder Isatosäure und Carboxyanthranilsäuredialkylestern dürften im Hinblick auf die guten Ausbeuten an Anthranilsäure nach dem Verfahren von Hoogewerff und van Dorp, besonders aber im Hinblick auf das bevorstehende Erlöschen des entsprechenden Patentes keine technischen Änderungen nach sich ziehen.

Bevor ich dazu übergehe, die Neuerungen auf dem Gebiete der Farbstoffe selbst zu schildern, erscheint es mir bei der Wichtigkeit des Gegenstandes geboten, einen Blick zu werfen auf diejenigen Hilfsstoffe, die bei der Darstellung sowohl der Vor- und Zwischenprodukte als auch der Farbstoffe eine wesentliche Rolle spielen. Was die Salpetersäure anlangt, so haben zwar einschneidende Änderungen bezüglich ihrer Darstellung — abgesehen etwa vom Vakuumverfahren — nicht stattgefunden; dagegen ist, wie schon oben angedeutet, sehr lebhaft die Frage erörtert worden, wie lange noch der Chilesalpeter den Abnehmern zur Verfügung stehen werde. Diese Frage ist für

die chemische und insbesondere die Teerfarben- (und Sprengstoff-) Industrie allerdings insofern etwas dringender wie für die Landwirtschaft, die Hauptverbraucherin desselben, als letztere einen vollwertigen Ersatz im Ammoniumsulfat gefunden hat, das natürlich für die Zwecke der Nitrierung nicht in Betracht kommt. Nach den früheren Berechnungen sollte bei gleichbleibender Steigerung der Ausfuhr der chilenische Vorrat noch etwa 20 Jahre ausreichen. Falls sich aber die neueren Nachrichten über diesen Gegenstand bewahrheiten, soll es gelungen sein, ein verbessertes Reinigungsverfahren ausfindig zu machen, das auch die geringerwertigen Lager auszubeuten gestattet. Damit wäre die schwierige Frage der Erzeugung von Salpetersäure aus dem Stickstoff der Luft oder aus Ammoniak einstweilen vertagt und der Verbraucher von einer drohenden Sorge befreit. Für das gleichfalls aus dem Nitrat (durch Reduktion) erhältliche Nitrit, das ja seine fast ausschließliche Verwendung in der Farbstofffabrikation findet, sind in letzter Zeit mehrfach neuere Verfahren vorgeschlagen worden, die auch eine tatsächliche Änderung der Darstellungsweise zur Folge gehabt zu haben scheinen. Die Umwälzungen, die die Schwefelsäureindustrie durch das Kontaktverfahren erlitten hat, sind zu bekannt, als daß an dieser Stelle näher darauf einzugehen wäre. Es sei nur daran erinnert, daß gerade die Teerfarbenindustrie infolge ihres starken Bedarfs an hochprozentigem Oleum zur eingehenden Bearbeitung der Kontaktmethode angeregt hat. Aus der glücklichen Lösung dieses Problems konnte sie auch noch insofern Nutzen ziehen, als einerseits sich das SO_3 im Verein mit dem Quecksilber als ein sehr geeignetes Oxydationsmittel bei der Darstellung von Phtalsäure aus Naphtalin erwiesen hat (vgl. u.), und andererseits die Darstellung der Chlorsulfonsäure, die in gewissen Fällen als Sulfonierungsmittel von Bedeutung ist, wesentlich erleichtert wurde.

Trotz der abnehmenden Anwendung des Leblancschen Sodaverfahrens ist ein Mangel an Salzsäure, die für gewisse Zwecke unentbehrlich und durch Schwefelsäure nicht zu ersetzen ist, nicht eingetreten; im Gegenteil scheint nach wie vor bei der Erzeugung von Sulfat (für die Glasfabrikation) mehr Salzsäure abzufallen als der Verbrauch verlangt. Im übrigen wird die Technik der Frage näher zu treten Veranlassung nehmen, wie die bei der Chlorierung organischer Körper



auf tretende Salzsäure nutzbar zu machen ist. Bei der Darstellung der Monochloressigsäure

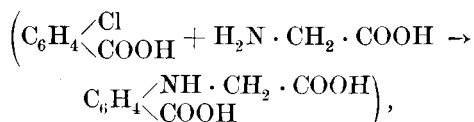
z. B., die bisher in Tausenden von kg für die Zwecke der Indigofabrikation verbraucht wurde, kommt theoretisch auf 1 t des gechlorten Produkts mehr als die gleiche Menge rauchender Salzsäure.

Obwohl die zunehmende elektrolytische Darstellung des Chlors zu einer gesteigerten Anwendung desselben zu Oxydationszwecken drängt, wie sie z. B. bei der Darstellung des Benzaldehyds und der Benzoesäure (aus Toluol) tatsächlich vorliegt, so steht dem (vgl. o.) die nicht nur rein theoretische Überlegenheit des noch billigeren Sauerstoffs entgegen, die in dem bekannten Kreisprozeß: Naphtalin + $x\text{SO}_3 \rightarrow$ Phtalsäureanhydrid + $x\text{SO}_2 + y\text{CO}_2 + z\text{H}_2\text{O}$ und $x\text{SO}_2 + x\text{O} \rightarrow x\text{SO}_3$ einen sehr beachtenswerten Ausdruck gefunden hat. Neuerdings ist in analoger Weise SO_2Cl_2 (aus $\text{SO}_2 + \text{Cl}_2$) als Chlorierungs- und Oxydationsmittel empfohlen worden.

Von sonstigen Oxydationsmitteln sind auch heute noch von Wichtigkeit die Chromsäure und ihre Salze (für Anthrachinon und Phtalsäure, sowie für zahlreiche Farbstoffe, darunter auch Anilinschwarz), ferner Brauneisenstein nebst den Manganaten und Permanganaten (für Aldehyde und Carbonensäuren). Von untergeordneter Bedeutung sind vorläufig die Persulfate, die Carosche Säure und das Kaliumchlorat.

Unter den organischen Verbindungen haben neben dem CO_2 , CO und COCl_2 insbesondere die Blausäure und ihre Salze eine größere Bedeutung erlangt, vornehmlich für den Indigo. Der Ameisensäure und ihres Wettbewerbs mit der Essigsäure sowie des Formaldehyds wurde bereits gedacht. Von den übrigen Hilfsstoffen verdienen noch Erwähnung das Essigsäureanhydrid und das Acetylchlorid, für deren Gewinnung verbesserte Verfahren mehrfach in Vorschlag gebracht wurden, die Sulfiten wegen ihrer neuerdings wieder mehrfach benutzten Fähigkeit zu reduzieren und gleichzeitig zu sulfonieren (bezüglich der Sulfitmethoden s. o.), die Ätzalkalien nicht nur wegen ihrer unverminderten Bedeutung für die Farbstofffabrikation, insbesondere als Mittel zur Verschmelzung von Sulfonsäuren, sondern auch wegen der engen Beziehungen, in die sie durch die Elektrolyse zum Chlor getreten sind. Von den Natriumsalzen ist außer der Soda, dem Acetat, Thiosulfat und dem Kochsalz, das Schwefelnatrium zu einem stark gebrauchten Artikel geworden und zwar weniger für bloße Reduktionszwecke als für die Erzeugung von Farbstoffen in der sog. Schwefelschmelze. Das Natriumamalgam, das neuerdings wieder zur Abspaltung von Sulfogruppen (aus der Anthra-

nil- oder der Phenylglyncarbonsulfonsäure) in Vorschlag gebracht wurde, dürfte wohl für technische Zwecke sich als zu teuer erweisen, während Natriumamid, NaNH_2 , infolge seiner hervorragend kondensierenden Wirkung große Bedeutung für die Indigosynthese erlangte. Eisen und Zinkstaub haben ihre alte Stellung als Reduktionsmittel bewahrt; für die elektrolytische Reduktion kommen wegen ihrer eigenartigen günstigen Wirkungen noch Sn, Pb, Cu, Cr, Hg oder deren Salze, wie SnCl_2 und Cu_2Cl_2 , in Betracht. Eine ganz überraschende, und zwar förderliche Wirkung üben bei der Kondensation der o-Chlorbenzoesäure mit Ammoniak und seinen Derivaten, insbesondere Amidoessigsäure:



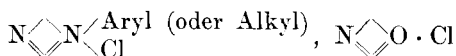
Kupfer und seine Salze aus. Die bisher noch wenig aufgeklärte Reaktion erinnert in mehrfacher Hinsicht an die bekannte Sandmeyersche Reaktion der Umkochung von Diazoverbindungen in Gegenwart von Cu-Salzen, wobei die entsprechende Halogen- und Sulfinsäurederivate usw. entstehen.

C. Die Farbstoffe.

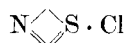
Es ist bei der hervorragenden technischen Bedeutung der Farbstoffe an sich, ferner aber auch im Hinblick auf die ungeheueren Werte der aus den Färbereien und Zeugdruckereien hervorgehenden Erzeugnisse (Seiden-, Wollen-, Baumwollen-, Lederwaren usw.) nicht zu verwundern, daß die exakte wissenschaftliche Forschung in den letzten Zeiten begonnen hat, mit steigendem Nachdrucke sich einem Gebiete zuzuwenden, das, abgesehen von einigen älteren Versuchen, mehr oder minder der reinen Empirik überlassen geblieben ist. Vor allem hat die wichtige Frage nach dem Zustandekommen der Färbungen von verschiedenen Seiten Bearbeitung gefunden, und wenn es auch heute noch nicht möglich ist, eine endgültige Entscheidung zwischen den verschiedenen Theorien zu treffen, so ist doch ein reiches experimentelles Material zur Erörterung gestellt worden, aus dem hervorgeht, daß es sich bei der üblichen Art der Zeugfärberei mit gelösten Farbstoffen weder um einen rein mechanischen, noch um einen ausschließlich chemischen Vorgang handelt. Nur ist es bis jetzt schwer, in jedem einzelnen Falle den Anteil genau abzugrenzen, den chemische Bindung, mechanische Adsorption oder starre Lösung am Zustandekommen des Färbeprozesses haben.

Auch der Theorie der Beizenfärbungen ist man, angeregt durch die großen technischen Fortschritte auf dem Gebiete der Alizarin- und beizenziehenden Azofarbstoffe, näher getreten. Eine Erweiterung der früheren Anschauungen, die man den grundlegenden Arbeiten von Liebermann und Kostanecki verdankte, ist die Folge gewesen. Aber auch auf diesem Gebiete der wissenschaftlichen Forschung ist man von einer Klärung weiter entfernt denn je; im Gegenteil, man ist sich jetzt erst der Schwierigkeiten der Aufgabe, das Gesetzmäßige in der Mannigfaltigkeit der Erscheinungen zu erkennen, bewußt geworden. Vor allem erscheint es mir dringlich, eine Einigung über den Begriff „Beizenfarbstoff“ herbeizuführen, falls dies bei den allmählichen Übergängen und der anscheinenden Unregelmäßigkeit und Zusammenhangslosigkeit der verschiedenen Echtheitseigenschaften (gegenüber Wasser, Seife, Walke, Licht, Säure usw.) überhaupt möglich ist. Daß die Art der Beizen (ob Al oder Cr oder Fe oder seltene Erden u. dgl.), ferner die Art des Fasermaterials (z. B. ob Wolle oder Baumwolle) und, wie sich mit zunehmender Deutlichkeit gezeigt hat, auch die Anwesenheit von Protoxyden (vor allem Kalk) für den Ausfall der Beizenfärbungen von großem Einfluß ist, darüber besteht heute kein Zweifel mehr. Alle diese Umstände aber sind, wie leicht erkennbar, geeignet, die Aufstellung von Gesetzen zu erschweren. Was von der alten Liebermann-Kostaneckischen Beizregel aber im wesentlichen unerschüttert geblieben ist, das ist ihr positiver Teil, nämlich der Satz, daß 2 Hydroxyle o-ständig neben dem Chromophor, d. h. in der sog. Alizarinstellung, stets einen im früheren (d. h. technischen) Sinne echten Beizenfarbstoff erzeugen.

Was die Konstitution der Farbstoffe anlangt, so hat sich das Interesse in letzter Zeit wieder den Triphenylmethanderivaten zugewandt, nachdem durch die früheren Arbeiten die Grundlage für eine neue Betrachtungsweise der Azin-, Oxazin- und Thiazin-farbstoffe geschaffen worden war, deren salzsaure Salze man heute als Azonium-, Azoxonium- und Azthioniumchloride anspricht, und deren chromophore Gruppen sich durch die Symbole:

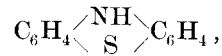


und



andeuten lassen. Das nach unseren sonstigen Begriffen tiefe Dunkel, das auch heute noch,

trotz ihrer großen praktischen Bedeutung, auf den Schwefelfarbstoffen ruht, ist kaum von einzelnen Lichtstrahlen erhellt. Daß ein Gehalt an Schwefel wesentlich für sie ist, kann als selbstverständlich gelten; daß viele von ihnen als Abkömmlinge des Thiodiphenylamins,



den Thiazin-farbstoffen nahe stehen, diese Erkenntnis ist zwar von großem theoretischen und praktischen Interesse, bedeutet aber kaum mehr als den ersten Schritt in eine terra incognita.

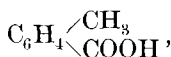
Auf die besonders von Formanek vervollkommnete spektralanalytische Methode der Untersuchung und Bestimmung der Farbstoffe kann hier nur hingewiesen werden.

I. Triphenylmethanfarbstoffe.

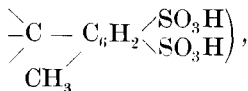
Die Arbeiten auf diesem Gebiete sind vor allem beherrscht von dem Bestreben, die Echtheitseigenschaften, insbesondere die Alkaliechtheit zu verbessern. Nachdem der günstige Einfluß einer zum Methankohlenstoff o-ständigen Sulfongruppe schon vor längerer Zeit am typischen Beispiel des Patentblaus erkannt worden war, hat man versucht, sich diese Erfahrungen auch noch in anderer Richtung zu Nutzen zu machen, um den Vorzug der Alkaliechtheit mit demjenigen des guten Egalisierungsvermögens, des glänzenden Farbentons, des vollkommenen Ausziehens der Bäder, der Lichtechtheit usw. zu verknüpfen und teilweise auch um unter dem Zwange patentrechtlicher Notwendigkeit, das gesuchte Ziel auf Umwegen zu erreichen. Dabei hat es sich gezeigt, daß nicht nur Sulfogruppen, sondern auch andere Elemente und Gruppen in o-Stellung einen die Alkaliechtheit fördernden Einfluß, wenn auch im abgeschwächten Maße, auszuüben vermögen, wie z. B. NO₂, Cl, Br, OH, COOH und sogar überraschender Weise CH₃. Ob, wie bei der indifferenten Natur gerade der Methylgruppe zu vermuten naheliegt, tatsächlich auch rein sterische Hindernisse die Wirkung des Alkalis abzuschwächen oder gar aufzuheben imstande sind, muß mangels systematischer Untersuchungen noch dahingestellt bleiben. Die Farbstoffsynthese aber hat, ihrer Vielgestaltigkeit entsprechend, in der verschiedenartigsten Weise von der neueren Erkenntnis Gebrauch gemacht, worüber an dieser Stelle nur in Kürze Andeutungen gemacht werden können. Beschränken wir uns bei unserer Betrachtung auf die beiden auch technisch wichtigsten Haupttypen der Triphenylmethanfarbstoffsynthese, nämlich:

- I. 1 Mol. Aldehyd oder Säure (Komp. α) + 2 Mol. Amin (Komp. β) \rightarrow }
 II. 1 Mol. Hydrol oder Keton (Komp. γ) + 1 Mol. Amin (Komp. β) \rightarrow }
 Triphenylmethan-Farbstoff od. Leukoverbindg.,

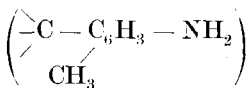
so erkennt man, daß bei der Synthese o-substituierter Triarylmethanderivate zahllose Variationen dadurch ermöglicht sind, daß entweder o-substituierte Aldehyde bzw. Säuren (α) oder substituierte Amine (β) oder substituierte Hydrole bzw. Ketone (γ) zur Anwendung gelangen. Als neuere Beispiele seien erwähnt für α : Benzaldehyd-2,4-disulfonsäure, p-Chlor-Benzaldehyd-o-sulfonsäure, o-Nitro-, o-Chlor-m-nitro-, o-Chlordiäthyl-p-amido-, o,o-Dichlordimethyl-p-amidobenzaldehyd, o-Chlormonomethyl-p-amido-Tolualdehyd, die Oxynaphtaldehydsulfonsäuren, die o-Phtalaldehydsäure, die o-Toluylsäure,



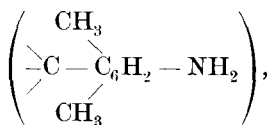
und ihre Derivate; für β : Metanilsäure und gewisse Naphtylaminsulfonsäuren, deren Amidogruppe nach der Kondensation durch H oder SO_3H ersetzt wird (bei den Farbstoffen aus α -Naphtylaminsulfonsäuren wie z. B. 1,4 gelangt auf diese Weise erst nachträglich eine Sulfogruppe in o-Stellung), vor oder nach der Kondensation alkylierte m-Oxysulfonsäuren, Toluol-p-sulfonsäure (nachträglich weiter sulfoniert zu:



m-Toluidine

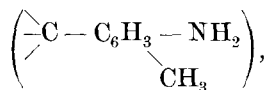


und symm. Xylidine

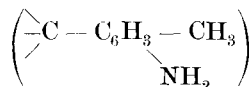


m-Chlordialkylaniline; für γ : Hydrosulfonsäure. Es liegt auf der Hand, daß mehrfach (theoretisch, entsprechend den 3 Kernen, bis 6 fach) substituierte Farbstoffe entstehen, wenn sowohl die Komponenten α wie die Komponenten β , oder bei II sowohl γ wie β o-substituiert sind. Daß außer der Art der o-Substituenten auch ihre besondere Stellung im Farbstoffmolekül (z. B. im chinoiden Teil), ferner die Anwesenheit weiterer Sulfogruppen im Kern oder in den etwa vorhandenen Benzylresten, schließlich auch die Natur der

Amine (primär, sekundär, tertiär) und der an ihrem Stickstoff hängenden Alkyle und Aryle von großem Einfluß auf die Eigenschaften desschließlich erhaltenen Farbstoffs sein werden, war zu erwarten und hat auch durch die Erfahrung Bestätigung gefunden. In Übereinstimmung mit den früher schon beim p-Toluidin gemachten Beobachtungen hat sich bei den Kondensationen mit o-Toluidin gezeigt, daß der Verlauf der Synthese von der Beschaffenheit des Kondensationsmittels abhängt, insofern als bei Anwendung von Salzsäure die Amidogruppe

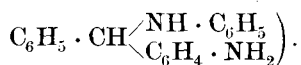


von konz. Schwefelsäure die Methylgruppe



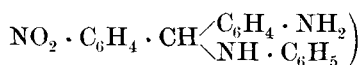
in p-Stellung zum Methankohlenstoff tritt, was naturgemäß die Entstehung stark voneinander abweichender Farbstoffe zur Folge hat. Im ersteren Falle erhält man violettblaue Farbstoffe, die den Charakter von Fuchsinderivaten aufweisen; im letzteren Falle ist der Ton, infolge der mehr oder weniger als inaktiviert anzusehenden m-ständigen Amidogruppe, stark nach Grün verschoben, wodurch die Verwandtschaft mit den Farbstoffen der Malachitgrünreihe zutage tritt. Dem o-Toluidin analog verhalten sich in o-Stellung durch z. B. Cl, Br, NO_2 , Alkoxy usw. substituierte Amine. Bemerkenswert ist die z. große Zahl der in neuester Zeit dargestellten Diphenylnaphtylmethanderivate, die in Form ihrer Di- und Polysulfonsäuren, zufolge ihres stark blautichigen Tons, als Säurefarbstoffe verwendbar zu sein scheinen. Neben den Naphtalin-, Chlornaphtalin- und Naphtylaminsulfonsäuren wurden als β -Komponenten vorgeschlagen die (sec.) arylierten α - und β -Naphtylamine oder deren (tert.) Alkylderivate, wie z. B. p-Alkoxyphenyl- α -naphtylamin, Phenyl- und Toly- β -naphtylamin, Methyl- und Äthylphenyl- β -naphtylamin, Benzyl-m-tolyl- α - und - β -Naphtylamin, Di- β -naphtyl-m-phenylendiamin. Wenn auch nicht ohne Interesse, so doch ohne jede technische Bedeutung dürften diejenigen Verfahren sein, die bezwecken, aus aromatischen Hydrazinen durch bloßes Erhitzen mit konz. Schwefelsäure oder durch Kondensation mit Rosolsäure und Hydrolen fuchsinartige und analoge Farbstoffe zu gewinnen. Das Gleiche gilt wohl für die eigenartigen Synthesen mittels des Blausäuresesquichlorhydrats, der Amidophenyltartronsäuren

und der substituierten Amidobenzylbasen (wie z. B.



Auch das sehr interessante als Baumwollfarbstoff gedachte Oxydationsprodukt aus Leukofuchsinen und SO_3 oder S_2O_3 scheint praktischen Wert nicht zu besitzen. Obwohl diejenigen Farbstoffe (noch nicht genau bekannter Konstitution), die bei der Kondensation von Diamidobenzophenonen mit α -Methyl- und Phenylindolen sowie deren N-Alkyl- oder Bz-p-methyl- und Halogenderivaten entstehen, die wertvolle Eigenschaft der Alkalibeständigkeit aufweisen, so dürfte es doch zweifelhaft sein, ob, abgesehen vielleicht von einzelnen Fällen, in denen es sich um besondere Zwecke handelt, der hohe Preis der Indolkomponenten eine ausgedehnte Verwendung dieser Farbstoffe zuläßt.

Über die Auramine, deren Konstitution neuerdings gleichfalls Gegenstand mehrfacher Untersuchungen gewesen ist, läßt sich wenig Neues berichten. Eine beschränkte Bedeutung besitzen sie, bzw. ihre Leukoverbindungen, außer als Farbstoffe noch als Zwischenprodukte für die Darstellung von Benzophenonderivaten (aus z. B.



einerseits und von Akridinfarbstoffen anderseits.

II. Azofarbstoffe.

Für diese dürfte der Beginn des neuen Jahrhunderts einen wichtigen Wendepunkt bezeichnen. Es war in Anbetracht der unerschöpflichen Variations- und Kombinationsmöglichkeiten nicht zu verwundern, daß die Azofarbstoffe, nachdem einmal in der Griebßschen Reaktion sozusagen der Zauberschlüssel gefunden war, Jahr für Jahr neue Gebiete der Färberei an sich rissen. Gab es doch kaum irgend ein technisches Fasermaterial vegetabilischen oder tierischen Ursprungs, für das nicht auch Azofarbstoffe in Betracht kamen. Auch für alle Töne der Farbenskala standen sie, sei es als einheitliche Verbindungen, sei es als Gemische dem Färber zu Gebote, nachdem auch z. B. das lang gesuchte Grün (für Baumwolle) in dem Diamingrün einen Vertreter gefunden hatte. So wurden nicht nur Gelb-, Rot- und Blauholz mehr und mehr verdrängt, sondern auch die synthetischen Produkte aus anderen Farbstoffklassen mußten den starken Wettbewerb der Azofarbstoffe spüren; ja sogar Indigo und Alizarin sahen sich bedroht einerseits durch die stetigen Fortschritte, die man in der Herstellung

ausgezeichneter blauer Baumwollfarbstoffe gemacht hatte, andererseits durch die überraschende Echtheit, die (früher als unbrauchbar verworfene) einfache und billige Azofarbstoffe bei sachgemäßer Nachbehandlung auf der Faser — hier kommt fast ausschließlich Wolle in Betracht — vor allem durch Nachchromierung an den Tag legten. Doch es scheint, als sollten auch die Azofarbstoffe „nicht in den Himmel wachsen“. Anfänglich wenig beachtet, hat sich in den letzten Jahren ein Gebiet der Farbchemie erschlossen, das nicht so sehr wegen der Mehrung unserer rein wissenschaftlichen Erkenntnis als vielmehr wegen seiner großen technischen Bedeutung vollste Aufmerksamkeit verdient. Es sind die oben bereits erwähnten Schwefelfarbstoffe, die vermöge ihrer Echtheitseigenschaften dazu berufen erscheinen, eine Art Umwälzung in der Erzeugung und Verwendung von Farbstoffen herbeizuführen und insbesondere auch die Vorherrschaft der Azofarbstoffe auf vielen Gebieten für immer zu brechen (s. näheres unter Schwefelfarbstoffen). Ebenso wie die übrigen Klassen werden auch die Azofarbstoffe gegenüber dem Vorteil, der für sie aus einer (durch die Schwefelfarbstoffe bewirkten) Bevorzugung der echten Färbungen entspringt, eine gewisse Einbuße erleiden. Diese wird aber bei den Azofarbstoffen um so erheblicher sein, als, infolge der meist komplizierten und daher teureren Darstellungsweise gerade der besseren unter ihnen, sich die Überlegenheit der Schwefelfarbstoffe stark fühlbar machen wird, wenigstens soweit die Baumwoll-echt- färberei in Betracht kommt. Man kann deshalb heute schon mit ziemlicher Bestimmtheit voraussehen, daß gewisse noch bis vor kurzem eifrig gepflegte Richtungen der Synthese, in die das Streben nach echten Baumwollfarbstoffen geführt hatte, aufgegeben werden; und diese Erscheinung dürfte im Nachlassen der Patententnahme oder im Erlöschen vieler der bereits erteilten Patente schon sehr bald ihren äußerlichen Ausdruck finden. Dies gilt vor allem für einen Teil der sog. basischen Azofarbstoffe (ausgenommen sind natürlich die aus diazotierten Safraninen erhaltlichen, wie insbesondere das Safranindiazo- β -naphtol oder Indoinblau), ferner für die große Schar der Poly- (Tetrakis-, Pentakis-, Hexakis-) Azofarbstoffe, deren Darstellung, sei es, daß sie außerhalb der Faser oder, in ihren letzten Stadien, auf derselben erfolgt, ein sehr vorsichtiges und öfters schwieriges Arbeiten erfordert, das besonders von den Färbereien, soweit deren Mitwirkung bei diesen Operationen in Betracht kommt, als sehr lästig empfunden wird. Anders liegt die Sache für die einfacheren sog. Eisfarben,

die ihrer Schwerlöslichkeit wegen überhaupt erst auf der Faser erzeugt werden können, wie vor allem das p-Nitranilinrot und α -Naphthylaminbordeaux. Die große Bedeutung dieser verhältnismäßig billigen und echten Farbstoffe ist noch gestiegen, nachdem es gelungen ist, in den Verbindungen des Hydrosulfits mit den Aldehyden und Ketonen (praktisch kommt zunächst nur die Formaldehydverbindung in Betracht, die als Hydrosulfit NF oder Hyraldite im Handel erscheint) ausgezeichnete Ätzmittel zu finden, die die Erzielung sehr schöner Weiß- und Bunteffekte ermöglichen. Die außer dem p-Nitranilin und α -Naphthylamin, behufs Erzeugung weiterer Farbentöne, als Diazokomponenten empfohlenen Amine wie p-Nitro- und p-Chlor-o-anisidin, m-Nitrop-phenetidin, α -Nitro- β -naphthylamin und andere haben vorläufig wenigstens noch nicht die Bedeutung der vorgenannten erreicht.

Was die Wollfärberei anlangt, so haben die primären Disazofarbstoffe aus peri-Amidonaphtholsulfonsäuren einen Teil des lebhaften Interesses bereits eingeübt, das sie in den 90er Jahren des vergangenen Jahrhunderts erregt hatten, sozusagen als Nachfolger der sekundären Disazofarbstoffe, die bekanntlich zuerst die billige Erzielung tiefschwarzer Färbungen auf Wolle ermöglicht hatten. Heute sind es die nachchromierbaren oder beizenfärbenden Azofarbstoffe, die infolge ihrer Billigkeit und wesentlich größeren Echtheit die Aufmerksamkeit der Technik in Anspruch nehmen. Wenn sich auch die stürmischen Hoffnungen nicht alle erfüllt haben, mit denen die neuen Erfindungen anfänglich in die Welt gesetzt wurden, so handelt es sich doch hier um ein Gebiet, auf dem den Azofarbstoffen noch mancher Erfolg beschieden sein dürfte, und das ihnen einen gewissen Ersatz bietet für die Verluste, die ihnen in der Baumwollfärberei bevorstehen, oder die sie bereits erlitten haben. Die Bemühungen, die Azofarbstoffe auch in der Wollfärberei durch Schwefelfarbstoffe zu verdrängen, müssen bisher als gescheitert gelten und werden, da sie einem dringenden Bedürfnisse nicht entspringen, auch in Zukunft nur in vereinzelt Fällen (etwa in der Halbwollfärberei) zu einem wirklichen Erfolge führen. Unter den Diazokomponenten für nachchromierbare Farbstoffe spielen die o-Amidophenole oder -naphtole und ihre zahllosen Nitro-, Sulfo-, Chloramido- usw. -Derivate nach wie vor eine fast alle Synthesen beherrschende Rolle. In einzelnen Fällen wurden übrigens durch Nachkupfern bessere Ergebnisse erzielt als durch Behandlung mit Chromaten.

Die geringe Bedeutung der Stilben- und

Azomethinfarbstoffe macht ein näheres Eingehen auf dieselben an dieser Stelle entbehrlich.

(Schluß folgt.)

Über einige Oxydationserscheinungen¹⁾.

Von Prof. Dr. GEORG KASSNER.

(Eingeg. d. 20./10. 1904.)

Wenn ich mir das Thema „Oxydationserscheinungen“ zum Gegenstande meiner Ausführungen gemacht habe, so kann es sich bei der außerordentlichen Fülle und Mannigfaltigkeit des vorliegenden Materials nur darum handeln, einige wenige besonders interessante Vorgänge und Erscheinungen herauszugreifen, um an diesen das Wesen einer gewissen Art von Oxydation zu beleuchten. Und wenn zur Erkenntnis der besonderen Natur solcher Oxydationsvorgänge oder zur Vervollständigung unseres Wissens sich auch das Ergebnis eigener Forschungen in etwa mit heranziehen läßt, so dürfte eine Besprechung der betreffenden Fälle vielleicht um so willkommener und nützlicher sein.

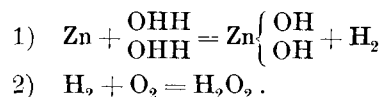
Schließlich aber werden auch Vorgänge berührt, welche eine Fortsetzung und Ergänzung jener wichtigen Arbeiten sind, welche in dieser Stadt Breslau und wohl auch zum Teil in diesem Universitätsinstitut (dem pharmazeutischen) ihren Ausgang genommen oder in der Aussprache mit seinem damaligen Leiter Herrn Geheimrat Poleck eine gewisse Beeinflussung und Förderung erfahren haben.

Ich meine zunächst die klassischen Untersuchungen von Moritz Traube über die Autoxydation.

Es ist bekannt, daß zahlreiche oxydable Körper, sobald sie bei gewöhnlicher Temperatur mit Luft und Wasser geschüttelt werden, Sauerstoff verbrauchen; dabei ist häufig die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd beobachtet worden.

So wies Traube beim Schütteln von Zink mit Wasser und Luft die Entstehung von Wasserstoffsuperoxyd nach; auch Schoenbein hatte schon früher beim Blei dieselbe Erfahrung gemacht.

Nach Traube findet die Oxydation nach folgendem Schema statt:



¹⁾ Vortrag, gehalten während der 76. Versammlung der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Ärzte in Breslau in der ersten Sitzung der Abteilung Pharmazie und Pharmakognosie.