

stichig bis zu einem tiefen blautichigen Bordeaux und sogar Blau, deren Schönheit die von der Fabrik hergestellten Musterkarten zeigen. Dies ist dadurch erreicht worden, daß zum Ersatz des p-Nitranilins eine ganze Reihe Basen (etwa 20) geliefert werden, welche sich mit dem Naphthol A S (dies ist der Name für das Oxy-Naphtholsäureanilid) kuppeln lassen. Endlich kann durch Ersatz des Naphthol A S durch ähnliche von der Oxy-Naphthoesäure ableitbare Abkömmlinge, Naphthol B S, B O und neuerdings Naphthol R L die Mannigfaltigkeit vergrößert werden. Die wertvollsten Töne sind:

Alizarinton gelbstichig - Echtrorbase 3 G L und G L gekuppelt mit Naphthol A S,
Alizarinton blautichig - Echtscharlach R gekuppelt mit Naphthol A S + B S,
rotstichiges Bordeaux - Echtror B gekuppelt mit Naphthol A S,
blautichiges Bordeaux - Echtror B gekuppelt mit Naphthol B O.

Die Färbungen zeigen eine ausgezeichnete Waschechtheit, Chlorochechtheit und eine an das Alizarin heranreichende große, je nach Wahl der Komponenten verstärkbare Lichtechtheit, welche in der blautichigen Kombination: Echtrorbase R L gekuppelt mit Naphthol R L ihren Gipfel erreicht. Ebenso ist die Bügelunechtheit des alten Pararots beseitigt, auch sind die Färbungen zum Teil nicht mehr kupferempfindlich, was für die Wäsche im Kupferkessel von Bedeutung ist. Nur in der Bäuhechtheit, welche bei den Buntwebeartikeln eine große Rolle spielt, besitzt das Alizarinrot erhebliche Vorzüge. Die Ätzbarkeit der Färbungen liegt nicht so einfach, wie bei dem Pararot, weil die mit den neuen Komponenten erzeugten Farbstoffe verschieden leicht reduzierbar sind.

Unterschiedlich kann über die vier Naphtholkomponenten noch gesagt werden, daß mit Naphthol A S die lichtechtesten Färbungen mit Echtror G L (rot) und Echtror 3 G L (gelbstichiges Rot) erzielt werden, mit Naphthol B S blautichige Töne, mit Naphthol B O Bordeauxtöne und mit Naphthol R L blautichige Rot- und Rosatöne erzielt werden.

Dabei ist der Färbvorgang verhältnismäßig einfach. Der Faden wird völlig durchgefärbt, die Chlorechtheit gibt die Möglichkeit, mit Rohweiß zu verweben und die fertige Ware im Stück zu bleichen.

Ist auch die Trocknung umgangen, so erscheint doch eine möglichste Entwässerung des naphtholierten Garnes zwecks Erzielung guter Reibechtheit und eine Nachbehandlung durch Seifen unter mechanischer Bewegung des Gutes notwendig. Selbstverständlich ist auch die Kupplung mit fertigen Diazoverbindungen, insbesondere für heiße Länder, ausführbar. Deshalb kommen die Basen auch z. T. als Diazosalze in den Handel. In der Druckerei sind die Farbstoffe unter dem Namen Rapidechtfarbstoffe eingeführt, welche Diazokomponente und Kupplungskomponente vereinigt enthalten. Die Entwicklung erfolgt durch Verhängen oder Dämpfen und eine Behandlung mit Essigsäure und Glaubersalzbädern.

Mit dem neuen Griesheimerrot ist zweifellos ein bedeutsamer Fortschritt in der Rotfärberei erzielt, und es zeigt sich, wie schon so oft in der Geschichte der Farbstoffchemie, daß nach längerem Stillstand ein, wenn auch nicht völlig neuer Gedanke mit Eifer und Energie durchgeführt, Erfolge bringt.

Die neue, seit 1913 fortschreitend in Erscheinung getretene Änderung in der Rotfärberei beginnt dem Alizarin erheblichen Abbruch zu tun, und es ist anzunehmen, daß die Durchmusterung der organischen Verbindungen hier noch manche Bereicherung bringen wird, besonders, wenn es gelingt, bäuhechtere Farbstoffe dieser Art zu finden. Der Anwendung derartiger Verfahren für Wolle steht die Alkaliempfindlichkeit derselben im Wege. Hier könnte nur ein neuer und großer Erfindungsgedanke helfen, welcher unbegrenzte Möglichkeiten in sich böte.

[A. 119.]

Zur Geschichte des Neosilbersalvarsans.

Von A. BINZ.

(Eingeg. 8./6. 1923.)

Dritte Mitteilung über Arseno-Metallverbindungen¹⁾.

Neosilbersalvarsan ist eine seit kurzem im Handel befindliche Verbindung, welche aus Neosalvarsan und Silbersalvarsan entsteht und die chemotherapeutischen Vorzüge des Silbersalvarsans mit der praktisch wichtigen leichten Löslichkeit des Neosalvarsans vereinigt²⁾. Da das Präparat außerdem sehr wirksam und zugleich gut verträglich ist, so bedeutet es gegenüber den schon

¹⁾ Die zweite Mitteilung s. Ber. 55, 3826 [1922].

²⁾ Kollé und Hetsch, Die experimentelle Bakteriologie und die Infektionskrankheiten. 6. Aufl., II, 944 [1922]. Berlin und Wien.

bekannten Antilueticis einen Fortschritt. Ich habe darum in einer kurzen Mitteilung³⁾ einem ärztlichen Leserkreise vorgeführt, in welcher Weise das neue Präparat erfunden worden ist. An dieser Stelle könnte Eingehenderes und experimentell Abgeschlossenes darüber berichtet werden; da ich aber als ehemaliger Leiter der Chemischen Abteilung des Georg-Speyer-Hauses zu Frankfurt a. M. zur Zurückhaltung genötigt bin, so muß ich mich darauf beschränken, mitzuteilen, welche gemeinsamen von W. Kollé, H. Bauer und mir angestellten Erwägungen bei dem Suchen nach einer zur praktischen Verwendung geeigneten Kombination von Arsenoverbindungen unter anderem obwalteten. Es liegt mir daran, den dabei innegehaltenen Gedankengang festzulegen, weil er zur Geschichte des Neosilbersalvarsans gehört und außerdem einen theoretisch neuen Gesichtspunkt in Betreff der gemischten Arsenoverbindungen eröffnet.

Bei den Arbeiten, die zur Erfindung des Neosilbersalvarsans führten, wurde auch die Theorie dieser gemischten Arsenoverbindungen herangezogen, welche Karrer⁴⁾ nach der Gleichung:

$$(1) \quad R \cdot As : As \cdot R + R' \cdot As : As \cdot R' = 2R \cdot As : As \cdot R'$$

durch Vereinigung der Komponenten in wässriger Lösung dargestellt hat. Karrer hat symmetrische Arsenoverbindungen in Lösung zusammengebracht, und er gibt an, daß in allen von ihm darauf untersuchten Fällen ein vollkommener Austausch zwischen den Arsenoverbindungen stattfand, so daß sie sich zu neuen, unsymmetrischen Arsenoverbindungen zusammenschlossen. Dagegen hat sich Karrer nicht darüber geäußert, was geschieht, wenn man statt von symmetrischen von unsymmetrischen Arsenoverbindungen ausgeht. Um zu prüfen, ob auch hierfür Gleichung (1) gilt, mußten Verbindungen vom Typus $R \cdot As : As \cdot R'$ und $R \cdot As : As \cdot R''$ gewählt werden. Es waren dann, falls ein Reaktionsverlauf gemäß Gleichung (1) eintrat, zwei Fälle möglich: Entweder es entstehen neue gemischte Verbindungen

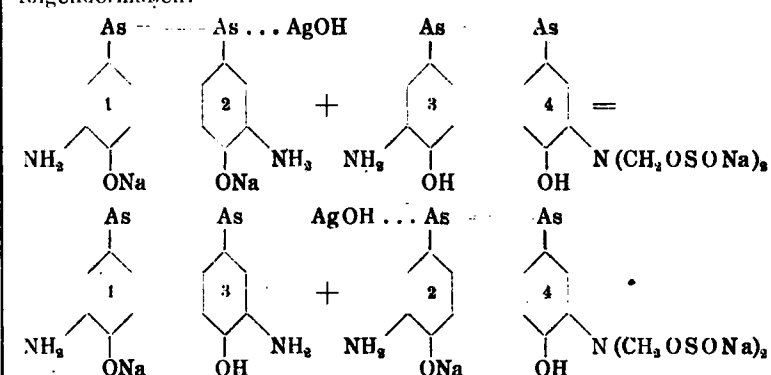
$$(2) \quad R \cdot As : As \cdot R' + R \cdot As : As \cdot R'' = R \cdot As : As \cdot R + R' \cdot As : As \cdot R''$$

oder aber es tritt keine Änderung ein, weil ein Austausch nach der Gleichung:

$$(3) \quad R \cdot As : As \cdot R' + R \cdot As : As \cdot R'' = R \cdot As : As \cdot R'' + R' \cdot As : As \cdot R$$

auf der rechten Seite dieselben Verbindungen gibt wie auf der linken. Mit andern Worten: An Stelle des nach dem bisherigen Verfahren entstehenden einheitlichen Reaktionsproduktes $R \cdot As : As \cdot R'$ (Gleichung 1) waren verschiedene zu erwarten. Je nachdem, ob sich diese Folgerung experimentell verwirklichen ließ oder nicht, war Gleichung (1) auch für die Reaktionen unsymmetrischer Arsenoverbindungen heranzuziehen oder aber auszuschalten.

Um diese Entscheidung herbeizuführen, war es notwendig, die Komponenten so zu wählen, daß die nach (2) und (3) zu erwartenden Reaktionsprodukte analytisch trennbar waren, und aus diesem Grunde wurde als eine der Komponenten Neosalvarsan⁵⁾ genommen. Wenn man dieses mit Silbersalvarsan vereinigt, so lautet Gleichung (2) folgendermaßen:



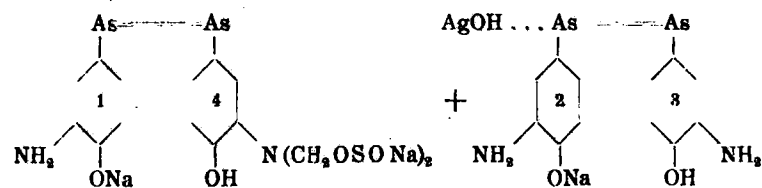
und eine Trennung der Reaktionsprodukte mußte durch Einleiten von Kohlendioxyd möglich sein, weil hierbei Dioxydiaminoarsenobenzol (Ringsysteme 1+3) ausfällt, während von der Vereinigung der Ringsysteme 2+4 zu erwarten ist, daß sie durch die geschwefelte

³⁾ A. Binz: „Zur Geschichte des Neosilbersalvarsans“, Klin. Wochenschr. 2, 6 [1923].

⁴⁾ Ber. 49, 1648 [1916]. Herr Karrer macht mich brieflich darauf aufmerksam, daß zwischen dem, was er über gemischte Arsenoverbindungen mitgeteilt hat, und den beim Neosilbersalvarsan beobachteten Erscheinungen kein Widerspruch besteht, da Karrer seine Theorie auf die von ihm untersuchten symmetrischen Arsenoverbindungen beschränkt hat. Da man meine Mitteilung in der Klinischen Wochenschrift anders deuten könnte, was nicht in meiner Absicht liegt, so entspreche ich gerne dem Wunsche des Herrn Karrer, indem ich seine Auffassung wiedergebe.

⁵⁾ Betreffs der hier gebrauchten Formel des Neosalvarsans s. Binz, Ztschr. f. angew. Chem. 33, 265 [1920].

Seitenkette in Lösung gehalten wird. Oder aber: falls Gleichung (3) vorwaltet, so stände auf der rechten Seite:



und auch aus diesem Gemisch müßte Kohlendioxyd einen Niederschlag, nämlich die vereinigten Ringsysteme 2 + 3 (Silbersalvarsan) auscheiden, während 1 + 4 in Lösung bleiben würde. Der Versuch ergab nun, daß Kohlensäure keinerlei Niederschlag erzeugt, daß vielmehr alles in Lösung bleibt, und damit ist der Nachweis erbracht, daß der vorliegende Fall nicht nach obigen Gleichungen gedeutet werden darf. Es liegt also in der Bildung des Neosilbersalvarsans eine neuartige Erscheinung vor, die außerhalb des Begriffes der gemischten Arsenverbindungen fällt, wie Karrer ihn aufgestellt hat. Die daraus abzuleitenden Schlüsse müssen einer späteren Mitteilung vorbehalten bleiben. [A. 139.]

Über die Austreibung adsorbierter Stoffe aus großoberflächigen Körpern.

Von E. BERL und W. SCHWEBEL.

Mitteilung aus dem chemisch-technischen und elektrochemischen Institut der Technischen Hochschule zu Darmstadt.

(Schluß von Seite 545.)

Durch die vorhergehenden Ausführungen kann die Richtigkeit der angegebenen Formel als erwiesen betrachtet werden, so daß sie dazu benutzt werden kann, den Dampfverbrauch für das Austreibverfahren zu errechnen, wenn die Adsorptionsisotherme für die betreffende Kohle und den zu adsorbierenden Stoff bei einer beliebigen Temperatur, zweckmäßigerweise bei der Austreibtemperatur, bekannt ist.

Zur kritischen Beurteilung des in der Praxis am meisten verwendeten Verfahrens des Austreibens mit direktem Dampf, diene die in Figur 6 dargestellte Versuchsanordnung.

Der in dem Autoklaven A erzeugte Dampf ging durch ein Drosselventil durch die mit einer Heizspule versehene Messingröhre B in die mit dem adsorbierten Stoff beladene Kohle. Diese befand sich in

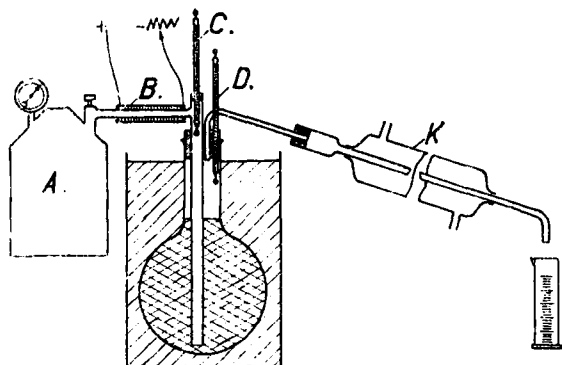


Fig. 6.

einem 2-Liter-Kolben, der in einem Kistchen fest in Watte eingepackt war. Der aus dem Kolben entweichende Dampf wurde in einem Kühler verdichtet und das Kondensat in einem Meßzylinder aufgefangen. Die Temperatur des eintretenden Dampfes wurde bei C und der des austretenden Dampfes bei D gemessen.

Die eingewogene Menge Kohle betrug bei den einzelnen Versuchen 400 g, zu der 20% = 80 g 96%igen Alkohols zugefügt wurden. Die Temperatur des Austreibedampfes betrug 140°. Die Menge des übergegangenen Destillats war 155 ccm mit einem spezifischen Gewicht von 0,957. Hieraus ergibt sich, daß 59 ccm 96%igen Alkohols = 47 g aus der Kohle ausgetrieben waren. In der Kohle befand sich noch 33 g Alkoholrückhalt. Das Gewicht der Kohle nach dem Austreiben betrug aber 492 g, so daß sich ein Wassergehalt der Kohle von 59 g = 14,7% ergibt.

Beim zweiten Versuch wurde eine neue Menge Kohle von 400 g wiederum mit 20% Alkohol beladen, nunmehr aber mit, auf 300–320° überhitztem Dampf solange ausgetrieben, bis wieder 155 ccm überdestilliert waren. Das spezifische Gewicht des Destillats betrug in diesem Falle 0,953, d. h. es waren 64 ccm 96%iger Alkohol, das sind

50,6 g, ausgetrieben worden. Der Alkoholrückhalt der Kohle betrug 29 g, und der Wassergehalt 36 g = 9%.

Es zeigt sich, daß die Überhitzung des Dampfes auf den eigentlichen Austreibprozeß nur wenig Einfluß hat, was ja auch aus der Tatsache, daß die Temperatur nicht über 100° steigt, gefolgert werden kann. Die Überhitzungswärme des Dampfes dient nur dazu, einen Teil des beim Anheizen kondensierten Wasserdampfes wieder in Dampfform überzuführen.

Bei dem ersten Versuch betrug der Wassergehalt 59 g und der gesamte Wasserdampfverbrauch 157 g. Durch die Überhitzung auf 140° liefern diese 157 g auf 140° überhitzten Wasserdampfes eine Wärmemenge, die imstande ist, 5,6 g flüssiges Wasser bei 100° zu verdampfen. Der gesamte Wassergehalt der Kohle nach dem Austreibprozeß bei Verwendung von trockenem, gesättigtem Dampf von 100° würde demnach 65 g, das sind 16,4%, betragen.

Im zweiten Falle betrug der gesamte Wasserdampfverbrauch 134 g und die Überhitzung ging auf 300–320°. Die Überhitzungswärme von 134 g auf 310° überhitzten Wasserdampfes ist imstande, 25 g flüssiges Wasser von 100° in Dampf von 100° zu verwandeln. Der Wassergehalt der Kohle müßte daher 40 g betragen, was mit dem praktisch gefundenen Wert von 36 g nicht schlecht übereinstimmt.

Aus dem Vorstehenden folgt als technische Schlußfolgerung, daß der Wassergehalt der Kohle nach beendetem Austreiben um so geringer ist, je höher der Austreibedampf überhitzt ist. Da damit auch die zum Trocknen erforderliche Luftmenge bei überhitztem Dampf kleiner als bei nicht überhitztem Dampf ist, so ergeben sich doch Vorteile, wenn auch die Überhitzung auf den eigentlichen Austreibprozeß nur wenig Einfluß hat. Es ist rationeller, die zum Verdampfen des kondensierten Wassers notwendige Wärmemenge in Form von Überhitzungswärme des Wasserdampfes zuzuführen, als in Form von Trockenluft, bei der der Wärmehalt nur zum Teil zur Verdampfung von Wasser abgegeben wird. Außerdem wird die Zeit zum Trocknen der Kohle wesentlich abgekürzt, so daß sie viel eher für eine neue Operation zur Verfügung steht.

Für die dritte Art des Austreibens, durch einfaches Erhitzen, erwies sich als Kohlebehälter ein Röhrchen mit angesetzttem Schliff als zweckmäßig.

Die Kohle, die sich in dem Gefäß befand, wurde mit einer überschüssigen Menge des zu adsorbierenden Materials beladen, dann auf die gewünschte Temperatur gebracht und der nach dem teilweisen Verdampfen des Stoffes verbleibende Gehalt in der Kohle durch Wägung bestimmt. Die Sättigungsmenge ließ sich so von niederen Temperaturen ausgehend für verschiedene andere feststellen. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengefaßt und in Parallele gesetzt zu den nach Formel (17) aus den Werten von α und n , die zur Berechnung der Austreibkurven von 135° gedient hatten, errechneten.

Tabelle 2.

Temperatur	Sättigungsmenge bei 750 mm Druck		Sättigungsmenge bei 38 mm Druck	
	gefunden	berechnet	gefunden	berechnet
Benzol				
135	40,3	(40,3)	16,0	(16,0)
150	35,2	35,8	13,2	13,8
200	23,2	23,7	7,5	8,1
240	16,7	17,3	4,9	5,4
Alkohol				
135	25,5	(25,5)	4,8	(4,8)
160	13,4	16,1	2,4	2,7
200	6,6	7,7	1,1	1,1
240	3,4	3,8	0,45	0,46

Die Versuchsergebnisse stimmen mit den errechneten Werten verhältnismäßig gut überein.

Es zeigt sich, daß der Rückhalt der Kohle an adsorbiertem Material auch bei verhältnismäßig hohen Temperaturen noch ziemlich groß ist.

Die rationelle Durchführung des Austreibens nach den vorstehenden Erörterungen besteht in der Anwendung von indirekter Erhitzung neben Verwendung von Dampf und eventueller Anwendung von Vakuum.

Der Dampfverbrauch für diese Arbeitsweise ergibt sich aus dem Verlauf der Kurven in den Diagrammen Fig. 7–10. Aus diesen ist auch zu ersehen, daß bei höherer Beladung die ersten Anteile adsorbierter Materials leichter ausgetrieben werden können, als bei niedriger. Dies ist auch ersichtlich aus den Angaben der nachfolgenden Tabelle, in der in den Spalten 3, 5, 7, 9, 11 die erforderlichen Dampfmen gen in Gramm angegeben sind, um von den in Spalte 1