

H. Brunck: Die Entwicklungsgeschichte der Indigo-Fabrication.

(Vortrag, gehalten in der Festsitzung der Deutschen chemischen Gesellschaft
am 20. October 1900.)

Von dem Vorstand der Deutschen chemischen Gesellschaft wurde ich aufgefordert, über die Fabrication des Indigos zu sprechen. Ich komme dieser Aufforderung nach, kann mich aber der Befürchtung nicht erwehren, dass ich nach den glänzenden Ausführungen des Hrn. Vorredners Ihre Geduld und Nachsicht sehr werde in Anspruch nehmen müssen.

Sie haben gehört, mit welchem Aufwand an Mühen und geistiger Arbeit die Wissenschaft den schönsten und werthvollsten aller natürlichen Farbstoffe enträthelt, und welchen Anstrengungen sie sich unterzogen hat, Methoden zu schaffen, um aus den Producten des Steinkohlentheers synthetisch Indigo darzustellen.

Gestatten Sie mir, Ihnen jetzt ein Bild zu geben von den Leistungen der Industrie, durch welche auf diesem Gebiete die Ergebnisse der wissenschaftlichen Forschung ihrer praktischen Verwerthung zugeführt wurden.

Die Industrie der Theerfarbstoffe verdankt ihre Entstehung den Resultaten der wissenschaftlichen Forschung, und ihre weitere Entwicklung bleibt auf's Engste mit den Fortschritten der Wissenschaft verknüpft.

Die Chemie der Theerfarbstoffe hatte sich immer einer besonderen Pflege seitens der Laboratorien der Hochschulen zu erfreuen, und die Industrie, welche mit Begeisterung die ersten Gaben entgegennahm, die ihr von der Wissenschaft geboten wurden, verfolgte von da ab mit gespanntem Interesse die Arbeiten unserer grossen Forscher, in der Zuversicht, dass ihr auch künftighin aus der reichen Ernte wissenschaftlicher Arbeiten glänzende Früchte zufallen würden.

Mit dankbarer Bewunderung und Ehrfurcht erinnern wir uns der unvergesslichen Meister Kekulé und A. W. von Hofmann, deren geniale Leistungen unserer Industrie die Grundlagen geschaffen haben. Wenn wir die Reihe der bis heute erzielten technischen Errungen-

schaften überblicken, so gedenken wir ebenso mit Dankbarkeit der fruchtbringenden Entdeckungen von Graebe und Liebermann und von Peter Griess, der schönen Arbeiten von Emil und Otto Fischer, von O. N. Witt, und so mancher Untersuchungen aus den Laboratorien unserer Hochschulen, die für die Technik Anregung und Grundlage zu neuen Fortschritten geworden.

Vor Allem aber drängt sich uns der mächtige Einfluss der Arbeiten A. von Baeyer's auf, dem die Theerfarben-Industrie eine grosse Zahl wichtiger Errungenschaften verdankt, und der uns heute das Bild einer grossartig wissenschaftlichen Schöpfung entrollte, aus welcher sich für die Industrie einer ihrer schönsten Erfolge entwickeln konnte.

Aber die junge Industrie begnügte sich nicht mehr, von den Gaben zu zehren, die ihr von den wissenschaftlichen Centren bescheert wurden. Namhafte Forscher stellten sich in ihren ausschliesslichen Dienst; junge Kräfte widmeten sich ihr in grosser Zahl und wuchsen mit ihr heran in eifriger und zielbewusster Thätigkeit. Männer wie Caro, Glaser, Martius, und später Laubenheimer, Duisberg Bernthsen und viele Andere trugen den Geist wissenschaftlicher Forschung in die technische Praxis. An der Spitze von Mitarbeitern und Schülern schufen sie Laboratorien, welche der Technik dienten, indem sie die Wissenschaft pfl egten. Nicht mehr wie früher war die Industrie die ausschliesslich Empfangende, sie vermochte nun auch zu geben, die wissenschaftliche Forschung zu fördern und zu bereichern.

Die in den Laboratorien der Farbenfabriken ausgeführten Arbeiten haben zum Ziel die Erreichung technisch verwertbarer Resultate. Sie richten sich wohl auf die Aufklärung und Ermittlung des Verlaufes einer Reaction, auf die Erkenntniss der dabei etwa entstehenden Zwischenproducte, sie suchen auch durch Auffindung neuer Reactionen die Grundlagen und Hilfsmittel zur Eröffnung neuer Forschungsgebiete zu gewinnen und schliessen sich damit den der Pflege reiner Wissenschaft gewidmeten Arbeiten an.

Allein sie müssen weiter gehen als Letztere; sie dürfen sich nicht wie diese mit der Constatirung einer Thatsache, einer Beziehung oder Gesetzmässigkeit, mit der Auffindung eines neuen Körpers und der Untersuchung desselben begnügen. Für die Technik reichen Methoden nicht aus, sie braucht Verfahren und zwar technisch ausführbare. Sie hat mit einem Factor zu rechnen, der für die Wissenschaft gänzlich ausser Betracht bleibt, nämlich mit einem seiner oberen Grenze nach gegebenen Herstellungspreis des darzustellenden Endproductes.

Die Ausarbeitung eines Verfahrens zu dem Zweck, dasselbe für die technische Verwerthung brauchbar zu machen, wobei in allererster Linie die Berücksichtigung der quantitativen Verhältnisse in

Betracht kommt, erweitert nicht nur, sie erschwert auch im Laboratorium die Aufgaben der Technik gegenüber denjenigen der Hochschulen.

Wenn die erzielten Resultate einer solchen Arbeit den Bedingungen, welche die Technik stellen muss, nicht entsprechen, so müssen sie, ungeachtet ihres etwaigen wissenschaftlichen Werthes, bei Seite gelegt werden, und die sie betreffenden Aufzeichnungen werden meistens in den Archiven der Fabriken begraben, wo sie, wenn auch mit der Erwartung auf spätere Neubearbeitung, ruhen, häufig ohne gesicherte Aussicht, je eine Auferstehung zur allgemeinen Kenntniss feiern zu können.

Nur diejenigen Fortschritte und Erfolge technischer Arbeiten, welchen praktische Bedeutung zuerkannt wird, und für welche man wirksame Patente zu erhalten hofft, werden der Oeffentlichkeit übergeben.

Die Patentschriften bilden daher heut zu Tage nahezu die einzige Quelle für diejenigen Resultate, welche die auf praktisch verwerthbare Ziele gerichteten chemischen Untersuchungen ergeben haben; sie sind zu einer umfangreichen Litteratur angewachsen und enthalten eine Fülle werthvollen Materials für die Wissenschaft. Leider müssen sie sich naturgemäss meist auf die trockne Bekanntgabe des Resultates einer Arbeit, des fertigen Verfahrens, beschränken und bekunden, im Gegensatz zu rein wissenschaftlichen Publicationen, häufig nicht, welche Summe von Arbeit aufzuwenden, welche Menge von Erfahrungen auf dem langen Wege bis zum Ziele zu sammeln waren, wie viel vergeblich eingeschlagene Richtungen wieder verlassen, wie viel Umwege zur Erreichung eines anscheinend nahen Zieles gemacht werden mussten — Alles dies bleibt meistens unbekannt.

An einem Beispiel das Werden, die Entwicklungsgeschichte einer Fabrication — derjenigen des Indigos — zu schildern, ist mir heute als Aufgabe gestellt.

Im Jahre 1868 wurde die erste vollständige Synthese eines anderen Pflanzenfarbstoffes ausgeführt. Graebe und Liebermann hatten den Weg vom Anthracen zum Alizarin gewiesen, und die Technik beeilte sich, denselben zu gehen. Ein grossartiger Erfolg war das Resultat dieses Unternehmens. Die Theerfarben Industrie hatte einen Sieg errungen, der ihr die Berechtigung und den Muth verlieh, ihr Streben auf ein noch höheres Ziel zu richten, auf die Bezwingung des ältesten und wichtigsten aller Farbstoffe, des Indigos.

Die vom Hrn. Vorredner besprochene Beobachtung einer Indigo-bildung aus *o*-Nitroacetophenon durch Emmerling und Engler bot der Technik keine Handhabe. Nachdem dann aber Ad. Baeyer zu seiner bereits früher ausgeführten Synthese des Indigos aus Isatin diejenige des Letzteren selbst hinzugefügt hatte, fand er im Jahre 1880

seine schöne Indigosynthese aus Orthonitrophenylpropionsäure. Damit hatte die Indigofrage für die Technik concrete Gestalt angenommen.

Die Orthonitrophenylpropionsäure war ein Derivat der Zimmtsäure; diese konnte nach der Perkin'schen Reaction aus Benzaldehyd gewonnen werden, und Letzterer war bereits seit der Einführung des Bittermandelölgrüns ein in der Theerfarben-Industrie viel benutztes Product das sich mit Leichtigkeit aus Toluol herstellen liess.

Die Badische Anilin- und Soda-Fabrik und die Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. Main erwarben die Patente Baeyer's und begannen nun im Verein mit dem Erfinder die technische Bearbeitung des Gegenstandes, welche einen Zeitraum von fast 20 Jahren beanspruchen sollte.

Mit Begeisterung wurde die Arbeit aufgenommen, systematisch wurden die Phasen der einzelnen Synthesen bearbeitet. Mit welcher Umsicht und Gründlichkeit der Gegenstand von allen Seiten studirt wurde, davon geben die weiter genommenen Patente nur einen schwachen Begriff.

Aus einer mir vorliegenden Tabelle über die bisher genommenen Patente ist ersichtlich, dass allein in Deutschland heute 152 patentirte Erfindungen vorliegen.

Zunächst gelang es, die Perkin'sche Zimmtsäure-Darstellung durch diejenige aus Benzalchlorid und Natriumacetat zu ersetzen. Die Zimmtsäure war dadurch aus einem theueren Laboratoriumspräparat zu einem billigen Fabricationsproduct geworden. Um so kostspieliger aber stellte sich anfangs die Orthonitrozimmtsäure.

Bei der Nitrirung der Zimmtsäure nach den üblichen Methoden wird nur der kleinere Theil der Zimmtsäure in die Orthonitroverbindung verwandelt, während der grössere Theil in das Paranitro-Derivat übergeht, einen Körper, der für die Indigodarstellung nicht verwendbar ist.

Dieses ungünstige Resultat musste geändert werden, und es gelang durch Anwendung von Zimmtsäureester statt der freien Säure die Nitrirung so zu leiten, dass 70 pCt. der Säure in die Orthonitroverbindung übergeführt werden konnten.

Die nachfolgende Bromirung der Orthonitrozimmtsäure, wie die Umwandlung des Säuredibromids in Orthonitrophenylpropionsäure boten der technischen Ausführung noch mancherlei Schwierigkeiten. Aber die mit Lust und Energie weitergeführten Arbeiten hatten bereits im Frühjahr 1881 den Erfolg, dass die Darstellung der Propionsäure in continuirlichem Betrieb aufgenommen werden konnte.

Zur directen Fabrication von Indigo vermochte das Verfahren nicht zu dienen, denn der Herstellungspreis überstieg trotz glatter

Durchführbarkeit und erreichter guter Ausbeuten denjenigen des Naturproductes.

Indessen versuchte man, die Propiolsäure in anderer Weise nutzbar zu machen.

Der Indigo-Aufdruck war zu damaliger Zeit ein Geheimniss weniger Firmen und eine bedeutende Erfahrung erheischende Operation. Das führte zu dem Gedanken, die Umwandlung der Propiolsäure in Indigo auf der Faser vorzunehmen, und dies konnte mit Erfolg geschehen, nachdem Caro im xanthogensauren Natrium ein geeignetes Reduktionsmittel für diesen Zweck gefunden hatte.

Die Propiolsäure fand Eingang in die Kattundruckereien und wurde namentlich zur Erzeugung von Mustern mit feiner Zeichnung, welche mittels Indigo nach dem bisher gebräuchlichen Druckverfahren nur schwierig hergestellt werden konnten, verwendet. Es war leider mehr ein theoretischer als ein praktischer Erfolg: die Propiolsäure vermochte sich nicht allgemein einzubürgern.

Entsprach somit das Resultat der mühevollen Arbeit nicht den anfänglich gehegten Erwartungen, so vermochte dies doch nicht die Thatkraft zu lähmen und die Zuversicht zu erschüttern, welche in den bisher gewonnenen Resultaten und Erfahrungen eine Grundlage erblickte, auf der weitergebaut werden konnte.

Das Jahr 1882 brachte die Indigosynthese aus Orthonitrobenzaldehyd und Aceton von Baeyer und Drewsen.

Auch dieses Verfahren, ebenfalls in den Besitz der Höchster Farbwerke und der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik gelangt, wurde nun der technischen Bearbeitung unterworfen. Hier vollzog sich zwar die Indigobildung glatter, als von der Zimmtsäure aus; aber die rationelle Beschaffung des Orthonitrobenzaldehyds bot anscheinend unüberwindliche Schwierigkeiten.

Nachdem durch die directe Nitrirung des Benzaldehyds trotz mannigfachster Abänderungen neben dem für die Indigo-Darstellung unbrauchbaren Metanitrobenzaldehyd nur ungenügende Mengen Orthonitro-Derivat erhalten werden konnten, kam als directes Ausgangsmaterial für die Herstellung des Letzteren zunächst das Orthonitrobenzylchlorid in Frage, ein Körper, der beim Nitriren von Benzylchlorid neben dem Paranitroderivat, aber wieder nur in untergeordneter Menge, gewonnen werden kann. Alle Versuche, zu einem besseren Resultat zu kommen, scheiterten.

Nun bestand weiter die Möglichkeit, Orthonitrotoluol durch Chloriren und nachherige Oxydation in Orthonitrobenzaldehyd überzuführen. Die Versuche wurden Jahre hindurch fortgeführt; aber die Schwierigkeiten, Orthonitrotoluol durchgreifend zu chloriren und das gechlorte Product weiter zu verarbeiten, konnten vorerst nicht gehoben werden.

Noch einmal, als im Jahre 1886 in der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik das neuerdings auch von der Société des Usines du Rhône anct. Gilliard, Monnet und Cartier patentirte Verfahren aufgefunden worden war, Methylderivate des Benzols direct ohne Ueberführung in chlorirte Producte zu entsprechenden Aldehyden zu oxydiren, schöpfte man neue Hoffnung und versuchte auf diesem Wege durch Oxydation des Orthonitrotoluols zum Orthonitrobenzaldehyd zu gelangen. Allein auch diese Versuche verliefen unbefriedigend und schienen praktisch aussichtslos. Die Hoffnung, dass sich auf der Synthese aus Orthonitrobenzaldehyd eine Indigofabrication gründen lassen werde, wurde immer geringer. Die Höhe des Herstellungspreises von künstlichem Indigo war nicht nur abhängig von dem Preis des nur in beschränkter Menge vorhandenen Toluols, sondern auch von der Verwerthbarkeit der Parainitro-Abfallproducte.

Eine Verwerthung,   hlich der aus dem Propiolsäure-Verfahren hervorgegangenen, erfuhr die Indigosynthese aus Orthonitrobenzaldehyd im Jahre 1893 durch die Firma Kalle & Co., welcher es gelang, das bei der Bildung des Indigos aus dem Aldehyd mit Aceton entstehende Zwischenproduct, das Orthonitrophenylmilchs  ureketon, in Form einer leicht löslichen Bisulfitverbindung für die Zwecke der Druckerei nutzbar zu machen. Das unter dem Namen »Indigosalz« von Kalle & Co. in den Handel gebrachte Product findet zur Erzeugung von Indigodrucken auf Kattun Verwendung und übertrifft die Propiolsäure durch seine leichte Anwendungsweise.

Es schien fast, als ob damit die Bearbeitung des Gegenstandes ihren Abschluss gefunden haben sollte. Mehrere Jahre vergingen, ohne dass eine damit in Zusammenhang stehende neue Beobachtung oder Thatsache bekannt geworden wäre. Erst, als bereits die Lösung des Problems der technischen Indigosynthese auf dem von uns später eingeschlagenen Wege in naher Aussicht stand, im Jahre 1896, wurde aus veröffentlichten Patenten ersichtlich, dass auf dem anscheinend verlassenem Gebiet unverdrossen weiter gearbeitet worden war. Die Farbwerke Höchst waren zu einem technisch ausführbaren Verfahren der Ueberführung von Orthonitrotoluol in Orthonitrobenzaldehyd gelangt, indem sie das bei der Chlorirung des Orthonitrotoluols erhaltene Chlorirungsgemisch mit Anilin oder Anilinsulfos  ure behandelten, wobei Orthonitrobenzylchlorid in leicht zu isolirendes Orthonitrobenzylanilin, resp. in eine Sulfosäure desselben, übergeführt wird. Das so erhaltene Product wird durch Oxydation in die Benzylidenverbindung verwandelt, die bei der Einwirkung von Säuren in Orthonitrobenzaldehyd und Anilin, bzw. Anilinsulfos  ure zerfällt.

Die Methode der Darstellung des Orthonitrobenzaldehyds durch directe Oxydation des Orthonitrotoluols zum Aldehyd ist seitdem von der Société des Usines du Rhône, sowie von uns, der Badischen

Anilin- und Soda-Fabrik, bearbeitet worden und liefert nuumehr bessere Resultate.

Wenn somit die Möglichkeit gegeben ist, Orthonitrobenzaldehyd herzustellen, so liegen zwar für eine Fabrication von Indigo aus diesem Product die Verhältnisse zur gegenwärtigen Zeit insofern günstig, als in Folge gesteigerten Bedarfs an Paranitrotoluol während der letzten Jahre eine Ueberproduction an abfallendem Orthonitrotoluol eingetreten ist. Die Menge des daraus zu fabricirenden Indigos müsste sich aber in engen Grenzen halten und könnte nur einen kleinen Theil des Consums decken.

Wenn indess diese Fabrication auch in der Lage wäre, auf die Verwerthung des abfallenden Paranitrotoluols verzichten zu können, so bleibt doch ihre Ausdehnungsfähigkeit eine beschränkte, und ihre Grundlage eine unsichere, so lange als ihr Rohmaterial, das Toluol, nur in begrenzter Menge zu haben ist.

Gestatten Sie mir, zur Erläuterung des Gesagten Ihre Aufmerksamkeit auf einige Zahlenangaben zu lenken.

Die Production an den hauptsächlich von der Industrie der Theerfarbstoffe und ihrer Zwischenproducte consumirten Kohlenwasserstoffen Benzol und Toluol beträgt gegenwärtig 25--30000 Tonnen im Jahr. Das durchschnittliche Mengenverhältniss dieser Kohlenwasserstoffe ist derart, dass auf 4 Theile Benzol etwa 1 Theil Toluol kommt. Es sind also im Jahr 5--6000 Tonnen Toluol zur Verfügung, welche nur annähernd hinreichen, den gegenwärtigen Bedarf zu decken. Die Bewerthung des Toluols auf dem Markte ist im Gegensatz zu früheren Jahren eine beträchtlich höhere, als die des Benzols, und sie muss mit steigendem Bedarf an Toluol ebenfalls steigen, so lange das durch den Benzolbedarf bestimmte Quantum Toluol nicht grösser wird.

Da das heute auf den Markt kommende Toluol nicht für die Indigofabrication disponibel ist, so wäre Letztere auf die Beschaffung von neuem Toluol angewiesen, wobei für die gleichzeitig zu gewinnende vierfache Menge Benzol Consum geschaffen werden müsste.

Nach einer bekannt gewordenen Angabe über die Indigo-Ausbeute aus Toluol nach den neuesten technischen Fortschritten bedürfte 1 kg Indigo ca. 4 kg Toluol zu seiner Darstellung. Es würde daher das gesammte, jetzt producirte Toluol höchstens zur Herstellung von einem Viertel des Weltconsums an Indigo, der auf etwa 5 Millionen Kilogramm (100-proc.) geschätzt werden kann, ausreichen, oder es müsste noch das Vierfache der jetzigen Production mehr an Theerkohlenwasserstoffen erzeugt werden, um die Ersetzung des Pflanzenindigo zu ermöglichen.

Bei dieser Sachlage war für uns längst schon wenig Hoffnung, dass die bisher besprochenen Indigosynthesen zur Herstellung des

Massen-Indigos, d. h. zum vollkommenen Ersatz des Pflanzenindigos führen konnten. So musste unser Bestreben darauf gerichtet sein, eine Indigosynthese zu gewinnen, welche von einem leicht zugänglichen und vor Allem in ausreichender Menge vorhandenen Rohmaterial ausging.

Da wurde im Jahre 1890 die chemische Welt durch die Aufsehen erregende Entdeckung Heumann's überrascht, dass man durch Schmelzen von Phenylglykocoll mit Aetzkali zum Indigo gelangen könne.

Damit war die Frage der technischen Indigodarstellung in ein neues Stadium gelangt; die darauf gerichteten Bestrebungen der Industrie waren in neue aussichtsvolle Bahnen gelenkt. Aussichtsvoll, weil die neue Synthese der ersten Voraussetzung einer Fabrication im Grossen entsprach, der billigen und leichten Beschaffbarkeit der erforderlichen Rohmaterialien, die lediglich aus Anilin, Essigsäure, Chlor und Alkalien bestanden.

Auch diese Erfindung wurde von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik und den Farbwerken Höchst erworben, welche sofort die Bearbeitung des Gegenstandes aufnahmen, anfänglich mit dem Erfinder, welcher leider durch seinen 1894 erfolgten Tod die auf seine späteren Arbeiten sich gründende Vollendung des Gebäudes nicht mehr erleben sollte.

Erfüllte die Heumann'sche Synthese auch die erste Bedingung für ihre technische Verwerthung, die leichte Beschaffung des Ausgangsmaterials, so befriedigte sie doch nicht bezüglich der Ausbeute an Farbstoff. Zahllose Versuche konnten dieselbe zwar etwas verbessern, aber nicht so weit erhöhen, dass dadurch die Fabrication ermöglicht worden wäre.

Die Versuche, um mittels Ersatz der Alkalischmelze durch ein anderes condensirend wirkendes Mittel zu einem befriedigenderen Verlauf der Indigobildung zu gelangen, führten uns und später auch die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld zu der Beobachtung, dass sich aus Phenylglykocoll durch Einwirkung rauchender Schwefelsäure eine Indigosulfosäure gewinnen lässt. Dieselbe besitzt indessen nicht die guten Farbeigenschaften der durch Sulfuren von Indigo dargestellten, und auch dieses Verfahren blieb daher ohne technische Bedeutung.

Die auf die Indigosynthese aus Phenylglykocoll gesetzten Hoffnungen hatten sich somit als trügerisch erwiesen.

Aehnlich wie das Phenylglycin verhielten sich auch die anderen Glycine, Toly-, Xylyl-Glycin etc., und die Glycine der Naphtylamine ergaben fast gar keinen Farbstoff oder so geringe Mengen, dass sie praktisch überhaupt nicht in Frage kommen konnten. Zudem hatte

sich ergeben, dass die Derivate des Indigos dem eigentlichen Indigo an Schönheit des Farbentones meist nachstehen und dem Färber nicht genügen.

Heumann hatte aber auch gefunden, dass das Glykocoll der Anthranilsäure, die Phenylglykocollorthocarbonsäure, auf gleiche Weise behandelt, zum Indigo führt. Hier verlief die Indigobildung weit glatter, und die angestellten Versuche liessen alsbald erkennen, dass dieses Verfahren der Weiterbildung und Vervollkommnung fähig war. Aber der technischen Verwirklichung dieser Synthese, für welche die Beschaffung des Ausgangsmaterials, der Anthranilsäure, weniger günstig lag als beim Phenylglykocoll, stellten sich ungewöhnliche Schwierigkeiten in den Weg, die zeitweise unüberwindlich schienen und nur von Kräften weggeräumt werden konnten, die neben gründlichem chemischem Wissen auch über ein grosses technisches Können verfügten, die gewohnt waren, grosse technische Aufgaben, sowohl auf dem Gebiet der organischen, als auch der unorganischen Chemie, mit Zähigkeit und Scharfsinn zu verfolgen und schliesslich ihrer Lösung entgegenzuführen. Solche Kräfte standen uns glücklicherweise zur Seite, und es gelang nach nahezu siebenjähriger Arbeit, das Problem zu lösen.

Damit komme ich zur Besprechung der Entwicklung der heute von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik ausgeführten Indigo-Fabrication.

Die Phenylglykocollorthocarbonsäure wird aus Anthranilsäure und Monochloressigsäure dargestellt. Für die Beschaffung der Ersteren war man zunächst auf das Orthonitrotoluol angewiesen; man konnte Orthonitrotoluol zur Nitrobenzoesäure oxydiren und diese reduciren, oder man konnte umgekehrt das Reductionsproduct des Orthonitrotoluols, das Orthotoluidin, auf geeignete Weise — z. B. durch Vermittelung der Acetylverbindung — zur Anthranilsäure oxydiren. Dieser Weg barg dieselben Klippen, wie die Fabrication von Indigo aus Orthonitrobenzaldehyd. Aber die Sache sollte daran nicht scheitern; es bot sich in einem von Hoogewerff und van Dorp 1890 gefundenen Verfahren ein Weg, der von der Phtalsäure zur Anthranilsäure führt.

A. W. von Hofmann war es, welcher durch seine genialen Untersuchungen über die eigenartige Wirkung alkalischer Bromlösung auf Amide den Grund zu den Arbeiten der genannten Forscher gelegt hatte. Diesen gelang es, Phtalsäureimid mittels alkalischer Bromlösung in Anthranilsäure überzuführen.

Mit der Phtalsäure als Ausgangsmaterial für die Anthranilsäure war als Rohstoff der Indigosynthese nunmehr das Naphtalin, und damit erst die sichere Grundlage für die grosse Indigo-Fabrication gewonnen. Von diesem Zeitpunkt ab hatte ich die feste Zuversicht,

dass auf dem eingeschlagenen Wege das grosse Ziel erreicht werden müsse: der Ersatz des natürlichen Indigos durch den synthetischen.

In Naphtalin ist in der That ein Rohmaterial vorhanden, welches der Indigo-Fabrication in geradezu beliebiger Menge zur Verfügung steht. Der jährlich auf Kohlenwasserstoffe verarbeitete Steinkohlentheer, welchen ich mit zwei Drittel der Gesamt-Theerproduction annehme, enthält nach meiner, auf zuverlässiger Information beruhenden Schätzung 40–50000 Tonnen Naphtalin, wovon aber nur etwa 15000 Tonnen, dem bisherigen Bedarf entsprechend, isolirt werden. Für die Zwecke der Indigo-Fabrication bleiben demnach mindestens 25000 Tonnen Naphtalin übrig, die bisher Mangels geeigneter Verwendung zu Russ verbrannt wurden oder in den Schwerölen gelöst blieben, aber in gleicher Weise und mit denselben Kosten, wie die genannten 15000 Tonnen, isolirt werden können.

Das so zur Verfügung stehende Naphtalin ist aber mehr als ausreichend, um den zur Fabrication des Weltconsums von Indigo erforderlichen Bedarf zu decken.

Die Auspicien für die Lösung der grossen Aufgabe waren also günstig, und darum galt es nun, alle Kraft und Energie an die Arbeit zu setzen, alle Hilfsmittel, welche die heutige Technik bietet, aufzuwenden, alle Erfahrungen, welche im Grossbetrieb im Laufe langer Jahre gesammelt waren, heranzuziehen, keine Opfer an Mühe und Kosten zu scheuen, um Alles, was zum Erfolg beitragen konnte, dem Unternehmen dienstbar zu machen.

Und es war in der That noch eine grosse Arbeit zu leisten; die systematische Durcharbeitung der einzelnen Phasen des Verfahrens nahm die Thätigkeit unserer tüchtigsten Kräfte Jahre hindurch in Anspruch.

Wohl besaßen wir das zu seiner Zeit beste Phtalsäure-Verfahren, welches, in der Oxydation des Naphtalins mit Chromsäure bestehend, von uns zuerst ausgearbeitet und seit 20 Jahren betrieben worden ist. Da jedoch die so hergestellte Phtalsäure immer noch sehr hoch einstand, und da nicht anzunehmen war, dass diese so lange bearbeitete Fabrication noch wesentlicher Verbesserungen fähig sei, so war die Aufgabe gestellt, die Oxydation des Naphtalins auf billigerem Wege zu erreichen.

Es gelang unserem Chemiker E. Sapper, ein ganz neues Verfahren zur Phtalsäure-Gewinnung aufzufinden, das im Erhitzen von Naphtalin mit hochconcentrirter Schwefelsäure bestand.

Die umfangreichsten Versuche wurden angestellt, um dieses Verfahren bis zur praktischen Verwendbarkeit auszubilden. Zusätze der mannigfachsten Art zu der Reaction wurden versucht, und in der That in dem Quecksilber ein Mittel gefunden, welches die Ausbeute auf befriedigende Höhe brachte. Wenn dabei ein Zufall, das Durch-

fressen einer Quecksilber enthaltenden Hülse, mitwirkte, so hat dieser Umstand allerdings früher zum Ziel geführt. Aber auch ohne ihn würde das Ziel sicher erreicht worden sein.

Der Erfolg war im Kleinen ein vollkommener. Aber die Uebertragung in's Grosse erforderte noch erhebliche Anstrengungen, viel Zeit und Geduld. Besonders die Apparatenfrage bedurfte vieler, sehr kostspieliger Versuche.

Vor Allem aber wurden für die Oxydation sehr grosse Mengen starker Schwefelsäure verbraucht, deren möglichst weit getriebene und vortheilhafteste Wiedergewinnung Bedingung für den Erfolg war. Hätte diese Schwefelsäure-Regeneration im Bleikammerprocess ausgeführt werden müssen, so würde sich bei dem neuen Verfahren wohl kein Vortheil gegenüber demjenigen mit Chromsäure ergeben haben.

Nun kam uns aber unser neues, von R. Knietsch ausgearbeitetes Schwefelsäure-Fabricationsverfahren zu statten. Wie inzwischen durch die Literatur und unsere Patente bekannt wurde, ist das durch die Vorschläge Cl. Winkler's (1875) für die technische Darstellung rauchender Schwefelsäure brauchbar gewordene Contact-Verfahren bei uns so weit ausgebildet, dass die Darstellung von Schwefelsäureanhydrid durch directe Vereinigung der Kiesofengase, resp. von schwefliger Säure und Sauerstoff der Luft nunmehr zur Schwefelsäuregewinnung vortheilhafter geworden ist, als der Bleikammerprocess.

Unsere neue Phtalsäure-Herstellung war somit geradezu auf die besagte Schwefelsäure-Fabrication angewiesen, denn die Letztere gestattete, die bei der Oxydation des Naphtalins entstandene schweflige Säure direct und auf billigste Weise wieder als concentrirte Schwefelsäure zu regeneriren.

Welche Rolle die Schwefelsäure-Fabrication bei unserem Verfahren spielt, mögen Sie daraus entnehmen, dass bei unserer jetzigen Phtalsäure-Production jährlich 35--40000 Tonnen schweflige Säure resultiren, welche wir in Schwefelsäureanhydrid zurückverwandeln müssen (wozu ungefähr dieselben Anlagen, wie für die gleiche Menge Schwefelkies, erforderlich sind).

Nun erst war der Kreislauf des Processes geschlossen. Der Sauerstoff der Luft konnte auf billigste Weise in das Naphtalin eintreten, und unser neues Schwefelsäure-Verfahren wurde eine der Grundlagen der Indigo-Fabrication. Das, meine Herren, ist ein festes Fundament! —

Während dieser Arbeiten, die sich von 1891—1897 hinzogen, wurde mit gleichem Eifer an der Vervollkommnung der Fabrication der anderen Ausgangsmaterialien gearbeitet.

Da sowohl die Darstellung der erforderlichen Mengen Chloressigsäure, als auch die Oxydation des Phtalimids zu Anthranilsäure grosse Mengen Chlor erforderten, so musste hierfür eine billige Quelle geschaffen werden. Sind doch schon jetzt gegen 2 Millionen Kilogramm Eisessig — die Essigsäuremenge, welche aus über 100000 cbm Holz gewonnen wird — jährlich zu chloriren! Weder das Weldon'sche, noch das Deacon'sche Verfahren konnte hier genügen; das erstere, weil darnach das Chlor zu theuer blieb, das letztere, weil es ein zu verdünntes Chlor lieferte.

Inzwischen waren aber die Arbeiten zur elektrolytischen Darstellung von Chlor aus Chloralkalien ziemlich weit gediehen; es waren eine Reihe elektrolytischer Verfahren wohl dem Namen nach, nicht aber ihrem inneren Werthe nach bekannt geworden, und es galt, aus den vorhandenen Verfahren das beste für den Indigo herauszufinden. Bei den hohen Kosten, welche diese Anlagen erheischen, war bei der Wahl besondere Vorsicht geboten.

Wir glauben annehmen zu dürfen, dass wir nach Erwerbung des von der Chemischen Fabrik Elektron in Griesheim a. Main ausgearbeiteten Verfahrens wohl auch das beste zur Zeit bestehende besitzen.

Nur im Punkte der Reinheit genügte das nach diesem Verfahren gewonnene Chlor noch nicht unseren hohen Anforderungen. Da kam uns zu Gute, dass wir in unserem Chlorverflüssigungs-Verfahren ein Mittel hatten, das Chlor in reinster Form herzustellen.

Auch die Herstellung der Chloressigsäure bedingte schwierige Arbeit; indess hat sich diese, anfangs sehr unangenehme Fabrication nunmehr zu einer verhältnissmässig einfachen gestaltet.

Die Darstellung des Phtalimids, der Anthranilsäure und der Phenylglycinorthocarbonsäure selbst, der eigentlichen Muttersubstanz des Indigos, war umständlicher, als es anfangs schien. Ganze Reihen systematischer Versuche mussten angestellt werden zur Erforschung der günstigsten Bedingungen, bei welchen das Maximum an reiner Säure erhalten werden kann.

Eine der schwierigsten Aufgaben war die richtige Leitung des Schmelzprocesses im Grossen, die Ueberführung der Phenylglykocollorthocarbonsäure durch Erhitzen mit Alkali in die bei nachheriger Oxydation mit Luft Indigo liefernde Leukoverbindung.

Die Versuche, an denen R. Knietsch, der verdiente derzeitige Leiter unserer Indigo-Abtheilung, und P. Seidel thätigsten Antheil hatten, mussten Jahre lang fortgesetzt, neue Apparate mussten erfunden und construirt werden, bis das Verfahren zur Ausführung in continuirlichem Betrieb reif war.

Nebenbei sei erwähnt, dass die Ermittlung der zur Erzielung eines befriedigenden Verlaufes der Reaction geeigneten Bedingungen

auch zur Darstellung der freien Indoxylsäure führte, welche unter dem Namen »Indophor«, ähnlich der Propiolsäure und dem Indigosalz, im Kattundruck zur Erzeugung von Indigo auf der Faser Verwendung gefunden hat.

Der aus der Schmelze in wässriger Lösung mit Luft abgeschiedene Indigo ist krystallinisch. Wo besonders feine Vertheilung erwünscht ist, wie in der Gährungsküpe, wird der gewonnene Indigo mit Schwefelsäure in ein Sulfat übergeführt, dies mit Wasser zersetzt und so in ein zartes, in der Küpe äusserst leicht lösliches Pulver verwandelt, welches unter dem Namen »Indigo S« in den Handel gebracht wird. —

In kurzen Zügen habe ich versucht, Ihnen die Entstehungsgeschichte einer neuen Fabrication zu schildern, und es erübrigt mir nur, einige Momente hervorzuheben, welche geeignet sein dürften, den Einfluss dieser Fabrication auf die Förderung bedeutender Industriezweige wie auf weitere wirthschaftliche Gestaltungen wenigstens anzudeuten.

Die Vortheile, welche der synthetische Indigo gegenüber dem Naturproduct bietet, sind schon so häufig an anderer Stelle geschildert worden, dass ich mich in dieser Beziehung kurz fassen kann.

Die Gleichmässigkeit, der stets gleiche Gehalt des gelieferten Productes an reinem Indigo, das absolute Freisein dieses Productes von andersartigen Beimischungen, die leichte Reducirbarkeit in dem äusserst fein vertheilten Zustand, in welchem das Product erhalten wird, und die dadurch bedingte Bequemlichkeit in der Anwendung für den Färber sind als solche Hauptvorzüge zu nennen, im Gegensatz zu dem stets schwankenden Gehalt und der schweren Reducirbarkeit der Handelsmarken von Pflanzenindigo. Sie befreien den Färber, der mangels exacter Untersuchungsmethoden seine Waare nicht nach dem inneren Werth, sondern nach leicht trügerischen, äusseren Merkmalen kaufen musste, aus der drückenden Abhängigkeit vom Händler und gewähren ihm die volle Sicherheit einer gleichförmigen, tadellosen Qualität.

Trotz dieser Vorzüge hatte die Einführung des synthetischen Indigos anfänglich mit manchen Schwierigkeiten zu kämpfen. Es konnte nicht ausbleiben, dass von interessirter Seite versucht wurde, seine Qualität zu discreditiren; dies geschah z. B. durch die Behauptung, dass die im Pflanzenindigo enthaltenen Verunreinigungen, die dem synthetischen Product fehlen, zum Färbeprocess erforderlich seien. Andererseits behauptete man wieder, dass der von uns in den Handel gebrachte Indigo nichts anderes als raffinirter Pflanzenindigo sei!

Besonders erschwerend für die Einführung wirkte aber der Umstand, dass der Begriff des »chemischen Individuums« dem Nichtchemiker zumeist unbekannt ist. Die Thatsache, dass zwei Körper verschiedenen Ursprungs, wie Pflanzenindigo und synthetischer Indigo, identisch sein können, wurde nicht begriffen; man bezeichnete den synthetischen Indigo als ein Surrogat des natürlichen Indigos und suchte ihn auf gleiche Stufe mit ähnlich färbenden Anilinfarbstoffen zu stellen.

Solche Bemängelungen und Irreführungen konnten aber den Thatsachen gegenüber nicht all zu lange ihren Einfluss behaupten.

Der synthetische Indigo liefert, seiner sehr grossen Reinheit entsprechend, reinere Färbungen. Auch dieser Umstand wirkte merkwürdiger Weise, freilich nur an einzelnen Stellen, erschwerend für seine Einführung; so z. B. nahmen einzelne deutsche Militärbehörden Anstand daran, dass die mit unserem reinen Indigo gefärbten Tuche eine etwas lebhaftere Nuance zeigten, als die damit verglichene, nach alter Art mit unreinem Indigo gefärbte, als Type dienende Tuchvorlage.

In Folge der leichten Kuppbarkeit und Gleichmässigkeit ist das Färben mit neuem Indigo eine ebenso leichte und einfache Operation geworden, wie das Färben mit irgend einem sonstigen gewöhnlichen Farbstoff, während es früher nur bei einer durch langjährige Uebung erworbenen Erfahrung möglich war, mittels des bekanntlich nur in ganz verschiedenen Reinheitsgraden zu Gebot stehenden Pflanzenindigos stets dieselben Färbungen zu erzielen. Diese Kunst, oft das Erbe ganzer Generationen, hat durch den synthetischen Indigo an Werth verloren, wodurch das neue Product bei manchem Indigofärber, der sich seiner besonderen Geschicklichkeit bewusst war, einen unfreundlichen Empfang hinnehmen musste.

Nachdem es uns, der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, im Juli 1897 gelungen war, den Herstellungspreis des synthetischen Indigos so weit zu ermässigen, dass wir bei dem niedrigsten Preis, den Pflanzenindigo je erzielte, concurrenzfähig auftreten konnten, entschlossen wir uns, zunächst Anlagen zu erstellen, welche gestatteten, den deutschen Consum dieses Farbstoffes zu liefern, wobei die Dispositionen so getroffen wurden, dass die Production bei gutem Erfolg nach Wunsch ausgedehnt werden konnte.

Da wir nicht wussten, wie billig die Pflanze in dem bevorstehenden Concurrenzkampf Indigo liefern können, und auch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen war, dass ein einfacheres und billigeres Verfahren zur Herstellung von Indigo gefunden werde, so war unser Vorgehen, zu dessen Ausführung aussergewöhnliche

financielle Mittel erforderlich waren — schon heute sind ca. 18 Millionen Mark in den Ludwigshafener Anlagen für diesen Zweck investirt —, mit einem sehr grossen Risiko verbunden.

Bis jetzt entsprechen jedoch unsere Resultate den gehegten Erwartungen, und wir hoffen den Kampf, welcher ein lange dauernder und schwieriger sein wird, siegreich zu bestehen.

Früher schätzte man den Werth der Indigoproduction auf 80—100 Millionen Mark; auch bei heutigem, wesentlich niedrigerem Preise dürfte derselbe noch 50—60 Millionen Mark betragen.

Wenn es uns bis heute auch nur gelungen ist, einen Theil dieses Werthes der deutschen Industrie zu sichern, dabei den deutschen Consum vom Auslande unabhängig zu machen und die für den Indigo bisher an das Ausland gezahlten Summen Deutschland zu erhalten, so ist es doch wohl nur eine Frage der Zeit, dass der gesammte Bedarf an Indigo auf synthetischem Wege gedeckt werden wird, und umgekehrt erhebliche Beträge vom Auslande nach Deutschland wandern werden.

Unsere heute schon erreichte Production von Indigo entspricht derjenigen, für welche im Mutterland des Pflanzenindigos eine Fläche von mehr als 100000 Hektaren in Anspruch genommen wird. Der erste Eindruck, welchen die Feststellung dieser Thatsache hervorbringen geeignet ist, mag wohl der sein, dass die Fabrication des Indigos über jenes Land eine schwere Katastrophe heraufbeschwören werde; vielleicht aber doch nicht. Wenn man sich erinnert, wie Indien periodisch von Hungernoth heimgesucht wird, so darf man nicht ohne Weiteres die Hoffnung ablehnen, es könnte auch zum Glück für jenes Land sich wenden, wenn immense Flächen, auf welchen ein Product gewonnen wird, das zudem dem schroffsten Wechsel der Conjunctionen unterworfen ist, zur Gewinnung von Brodfrüchten und sonstigen Stoffen der Ernährung Verwendung finden. Ich nehme für mich nicht in Anspruch, in dieser Frage als ein unparteiischer Rathgeber zu gelten, wage es aber dennoch, meine Ueberzeugung auszusprechen, dass die Regierung Indiens sich ein grosses Verdienst erwerben könnte, würde sie den doch unaufhaltbaren Process der erwähnten Umwandlung in den Culturen des Landes fördern und einer methodischen, rationalen Durchführung desselben Anleitung und Unterstützung gewähren. —

Ich bin am Ende meiner Ausführungen. Sie haben gesehen, dass die neue Industrie nicht ein uns vom Himmel zugefallenes, unverhofftes Geschenk ist, dass vielmehr die Geistesarbeit und der Fleiss vieler Kräfte während einer langen Reihe von Jahren und schon zu einer Zeit, wo der Erfolg noch keineswegs als sicher gelten konnte, zielbewusst zusammenwirken mussten, das Werk zur

Vollendung zu bringen. Die Vorbedingungen zur praktischen Indigo-
synthese waren durch die Resultate langjähriger wissenschaftlicher
Arbeit gegeben. Alle Hilfsmittel einer fortgeschrittenen Technik
standen zur Verfügung, und den Kenntnissen, dem Fleiss, der Energie
und der Pflichttreue, welche unseren deutschen Chemiker auszeichnen,
ist die schliessliche Vollendung des Werkes zu danken, eines Werkes,
von dem wir wünschen, dass es einen Culturfortschritt bedeute, und
von dem wir hoffen, dass es der deutschen chemischen Industrie zur
Ehre, dem Vaterlande zum Segen gereichen wird.
