

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1904. Heft 50.

Alleinige Annahme von Inseraten bei der Annonceexpedition 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**, Herzogstr. 38. **Frankfurt a. M.**, Zeil 63. **Hamburg**, Alter Wall 76. **Hanover**, Georgstr. 39. **Kassel**, Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.**, Hohestr. 145. **Leipzig**, Königstr. 33 (bei Ernst Keil's Nachf., G. m. b. H.). **Magdeburg**, Breiteweg 184, I. **München**, Kaufingerstraße 25 (Domfreiheit). **Nürnberg**, Kaiserstraße Ecke Fleischbrücke. **Stuttgart**, Königstr. 11, I. **Wien I**, Graben 28.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 10 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 (Schluß) 1873.

A. Kolb u. E. Davidson: Über die Einwirkung von Salzsäure auf Kaliumchlorat 1883.

Fritz von Konek u. Arthur Zöhl: Natriumperoxyd in der organischen Analyse 1887.

R. A. Wischin: Der Kampf des deutschen Großkapitals gegen das Petroleum-Monopol der Standard Oil Company 1887.

Referate:

Metallurgie und Hüttenfach 1891; — Teerdestillation; organische Halbfabrikate und Präparate 1894; — Bleicherei, Färberei und Zeugdruck 1895.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handels-Rundschau: Patentamtliche Entscheidungen in den Vereinigten Staaten; — Kupferproduktion im Jahre 1902 und 1903 1896; — Zollentscheidungen; — Cambridge 1897; — London; — Bukarest; — Wien; — Stahltrust; — Drahtlose Telegraphie; — Naphthalerden des Kaukasus; — Schantung-Bergbaugesellschaft; — Automobilindustrie; — Der Bergbau Japans; — Handels-Notizen 1898; — Dividenden; — Personal-Notizen; — Neue Bücher; — Bücherbesprechungen 1900; — Patentlisten 1902.

Die Teerfarbenchemie zu Beginn des 20. Jahrhunderts.

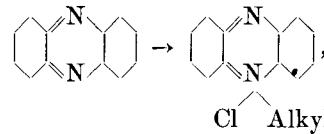
Von HANS TH. BUCHERER.

(Schluß von S. 1851.)

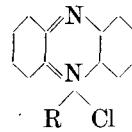
III. Azinfarbstoffe.

Ein Azinfarbstoff, Perkins Violett oder Mauvein, hat einst, vor nahezu 50 Jahren, den ersten Anstoß gegeben zu der gewaltigen Entwicklung der Teerfarbenindustrie. Der erforderliche Geist vergangener Jahrzehnte hat dann (gleichzeitig mit den Triphenylmethanderivaten) noch eine große Reihe von wertvollen Farbstoffen dieser ältesten Klasse (die Safranine, Induline und Nigrosine) mittels der fruchtbaren Methoden der oxydativen Kondensation und der Indulinschmelze aus mehr oder minder einfachen Komponenten geschaffen; einen neuen Erfolg aus jüngerer Zeit bedeutete die Darstellung des Indoinblaus und analoger Safraninazofarbstoffe, und schließlich wurde allen diesen technischen Leistungen die wissenschaftliche Krone aufgesetzt durch die endgültige Feststellung der Konstitution der wichtigsten Vertreter dieser Klasse, die Jahre hindurch Gegenstand eingehender Untersuchungen und lebhafter Erörterungen gewesen war. Wenn auch, wie in der Regel, die Bereicherung unserer wissenschaftlichen Erkenntnis nicht ohne Rückwirkung auf die schöpferische Tätigkeit geblieben ist, so hat doch, da die älteren Theorien schon das ihrige für die technische Entwicklung geleistet hatten, das neue Jahrhundert auf diesem Ge-

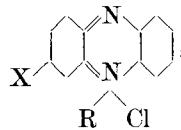
biete bisher keine Tatsachen zu verzeichnen, die als wesentlicher Fortschritt anzusehen wären — abgesehen von den ganz eigenartigen Azinfarbstoffen der Anthrachinonreihe, von denen unter VIII die Rede sein wird und die übrigens auch von anderen Gesichtspunkten unternommenen Versuchen ihre Auffindung verdanken. Die Reaktionen, um deren technische Bearbeitung es sich in den letzten Jahren handelte, und die zum Teil auch vom theoretischen Standpunkte Interesse bieten, weil sie einen Einblick in die chemische Dynamik gewähren, sind die folgenden: 1. Überführung von Azinen mit dreiwertigem Stickstoff in Azoniumverbindungen,



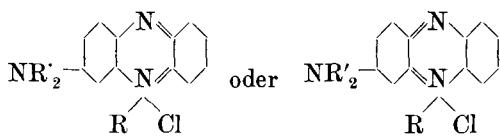
durch Alkylierung z. B. mittels Dimethylsulfat oder Halogenalkyl, 2. Überführung der Azoniumverbindungen vom Typus



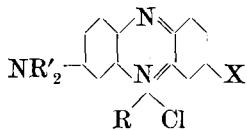
in solche vom Typus



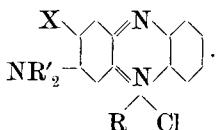
wobei X die Reste SO_3H oder OH oder NH_2 oder NHR_1 oder $\text{N}^{\text{R}_1}_{\text{R}_2}$ usw. bedeutet, durch Behandeln der ersten Verbindungen mit Sulfiten oder oxydierenden Mitteln, oder Ammoniak oder aliphatischen und aromatischen Aminen usw., 3. die Überführung substituierter Azoniumverbindungen insbesondere vom Typus



in a) Verbindungen vom Typus



(insbesondere Safranine) und β) Verbindungen vom Typus



Die Reaktion 3 ist analog der unter 2 erwähnten; ihr Verlauf (ob nach α oder β) hängt von den Reaktionsbedingungen ab, d. h. von der Art der jeweiligen mS -Stickstoffbindungen. Es sind u. a. noch einige Kondensationen zwischen o-Diaminen und o-Chinonen oder ihren Ersatzmitteln ausgeführt worden, die gleichfalls auf die (ev. nachträgliche) Bildung von Azoniumverbindungen hinzielten. Auch bei den erwähnten Synthesen sind wieder die verschiedenartigsten Variationen möglich infolge der Mannigfaltigkeit einerseits der Azin- oder Azoniumkomponenten, die nicht nur der Benzol- sondern auch der Naphtalin- und Phenanthrenreihe angehören können, anderseits der an Stelle von Wasserstoff tretenden, mit X bezeichneten Reste.

IV. Oxazinfarbstoffe.

Ähnliches wie für die Azin- gilt auch für die Oxazinfarbstoffe hinsichtlich der technischen Fortschritte in den letzten Jahren. Auch hier hat man sich damit begnügt, die früheren Synthesen weiter auszubauen und durch nachträgliche Umwandlungen die Eigenschaften der bereits bekannten Farbstoffe zu verbessern. In dieser Beziehung sind vor allem die Gallocyanine zu nennen, deren Schwerlöslichkeit sich vielfach beim Färben oder Drucken als störend erwies und das Bedürfnis nach leichter löslichen Derivaten hervorrief. Dieser Forderung konnte genügt werden einerseits durch Überführung der

Farbstoffe in ihre leichter löslichen Leukoverbindungen und eventuell durch nachträgliche Sulfonierung derselben (mittels ClSO_3H), anderseits durch Darstellung der Bisulfit-Additionsprodukte, die beim Erhitzen auf höhere Temperatur ($> 100^\circ$) eine Umlagerung in stabilere Produkte, wahrscheinlich Kernsulfonsäuren, erfahren. Aus der außerordentlichen Leichtigkeit, mit der bei der Oxazinbildung die Einwirkung der Nitrosoverbindungen auf die 2. Komponenten erfolgt, hat man für die Zwecke der Entwicklung von Farbstoffen auf der Faser Nutzen zu ziehen versucht; doch scheinen praktische Schwierigkeiten die anfänglich erhoffte allgemeinere Anwendung dieses Verfahrens zu verhindern und nur in einzelnen Fällen seine Durchführung zu ermöglichen. Von den als 2. Komponenten vorgeschlagenen Hydroxylverbindungen kommt vor allem Resorcin in Betracht für die Erzeugung des Nitrosoblaus MR (mittels Nitrosodimethylanilin). Der Preis der nur auf mehr oder minder umständlichem Wege darstellbaren Verbindungen wie des Dioxynaphtochinolins, der Monomethyläther von Dioxyverbindungen, selbst der 2,3,6-Dioxynaphtalinsulfonsäure und des 2,7-Dioxynaphtalins dürfte noch zu hoch zu sein, um den aus ihnen erhältlichen Farbstoffen, mangels besonders glänzender Eigenschaften und bei dem scharfen Wettbewerb gleichwertiger Produkte, dauernde Aussichten zu sichern. Zur Haltbarmachung der im Handel erscheinenden, mit Wasser angeteigten „Nitrosobasen“ dient ein Zusatz von schwach alkalisch reagierenden Salzen (Soda), welche die sonst bisweilen sehr rasch eintretende Zersetzung zu verhindern vermögen.

V. Thiazinfarbstoffe.

Seit der Einführung des Thiosulfats in die Methylenblaufabrikation durch Ulrich haben die p-Diaminethiosulfonsäuren — sei es in isolierter Form, sei es als Durchgangsprodukte — eine sämtliche Thiazinsynthesen beherrschende Rolle gespielt, da sie einerseits aus den verschiedensten Verbindungen leicht und in guter Ausbeute darstellbar sind und anderseits, bei der Bildung der Indamin- oder Indophenolthiosulfonsäuren oder in letzter Linie der Thiazinfarbstoffe, die mannigfaltigsten Kombinationen zulassen. Lediglich den Beschränkungen, die der Preis der Farbstoffe sowie ihre Eigenschaften der Technik bei der Ausnutzung dieser Mannigfaltigkeit auferlegen, ist es zuzuschreiben, wenn außer dem wichtigen Methylenblau eine verhältnismäßig nur geringe Zahl der auf diese Weise darstellbaren Thiazinfarbstoffe praktische Verwendung gefunden hat, wie z. B. das Thiocarmin als

Wollfarbstoff, das Brillantalarinblau als Beizenfarbstoff.

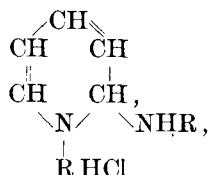
Ein großer Umschwung hat sich nun auf diesem Gebiet vollzogen, insofern als für einen großen Teil der sog. Sulfinsfarben ihre Zugehörigkeit zur Klasse der Thiazine in Betracht kommt. Bei der Unsicherheit aber, die hinsichtlich der Konstitutionsbestimmung zurzeit noch herrscht, ferner aber auch schon im Hinblick auf die ganz anderen Eigenschaften dieser für ungebeizte Baumwolle bestimmten Schwefelfarbstoffe empfiehlt es sich, der wesentlich abweichenden Darstellungsweise dieser hypothetischen Thiazinderivate Rechnung zu tragen und sie einer gesonderten Betrachtung vorzubehalten. Es seien hier die älteren Typen flüchtig ins Auge gefaßt.

Dabei zeigt sich, daß die neueren Bestrebungen der Technik sich vorwiegend in zwei naheverwandten Richtungen bewegen, indem man einerseits auf die Darstellung der den beizenfärbenden *o*-Dioxythiazinen (Brillantalarinblau, s. o.) entsprechenden Oxyindophenolthiosulfonsäuren ausgeht; anderseits diese Zwischenprodukte in geeigneter Weise auf der Faser in Farbstoffe überzuführen versucht, ein Verfahren, das namentlich für den Baumwolldruck von Interesse ist.

In Anbetracht der Leichtigkeit, mit der sich die Thiazine nach dem Thiosulfatverfahren bilden, dürften die neueren Synthesen, die auf ähnlichen Gesetzmäßigkeiten beruhen wie sie bei der Darstellung von Rosindulinen aus Isorosindulinen oder von Safraninen aus Apo-safraninen in die Erscheinung treten (s. o. Azine), trotz ihres wissenschaftlichen Interesses keine praktische Bedeutung gewinnen.

VI. Pyridin-, Chinolin- und Akridin-farbstoffe.

Von den Farbstoffen dieser Klasse haben die Pyridin- und Chinolinabkömmlinge bisher keine nennenswerte Bedeutung für die Färberei erlangt. Verbindungen, die dem Chinolinblau nahestehen, sind in jüngster Zeit für photographische Zwecke als Sensibilatoren empfohlen worden, während die, mittels einer wissenschaftlich höchst bemerkenswerten Reaktion, bis jetzt erhaltenen Pyridinfarbstoffe von der allgemeinen Formel:



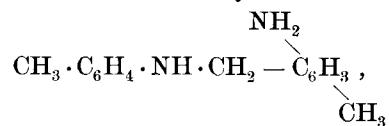
in der R ein aromatisches Radikal (C_6H_5 usw.) bedeutet, infolge mangelhafter Echtheitseigenschaften technisch noch nicht in Betracht

kommen. Es hat auch nicht an Bemühungen gefehlt, das Gebiet der Akridinfarbstoffe weiter auszubauen; doch hat es den Anschein, als ob dem Bedürfnis nach gleichzeitig billigen und doch insbesondere lichtechten, leichtlöslichen Farbstoffen von kräftig deckendem Tone, wie sie z. B. für die Lederfärberei erwünscht sind, noch nicht entsprochen wäre. Auch die neueren Phosphinsynthesen, einerseits aus *p*-Amidobenzaldehyd + *m*-Amidodiphenylaminen, anderseits aus *p*-Amidobenzyliden-*p*-toluidinen + *m*-Diaminen haben hinsichtlich des Preises der erzielten Produkte offenbar den Anforderungen nicht genügt, die an einen in größeren Mengen zu verbrauchenden Farbstoff gestellt werden müssen, zumal die Echtheitseigenschaften des Phosphins als ziemlich mäßig zu bezeichnen sind. Obschon die zahlreichen anderen Synthesen, die dem Streben nach brauchbaren neuen Akridinfarbstoffen entsprungen sind, des wissenschaftlichen Interesses nicht entbehren, so dürfte es in Anbetracht des mehr oder minder negativen praktischen Erfolges, der ihnen beschieden war, genügen, sie einfach zu registrieren. Die nachfolgende Übersicht wird auch ohne weitere Erläuterungen verständlich sein.

I. Synthesen von Akridinen sowie von deren Amido- und Oxyderivaten.

1. Akridine und Amidoakridine.

- Kondensation von Monaminen wie Anilin, *o*- und *p*-Toluidin mit Aldehyden, alsdann weitere Kondensation mit β -Naphtol; Abänderung darin bestehend, daß Amin + Aldehyd + β -Naphtol direkt kondensiert werden,
- Kondensation von 2 Mol. *p*-Toluidin mit Formaldehyd zu



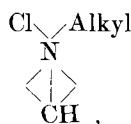
alsdann weitere Kondensation mit *m*-Diaminen,

- Kondensation von 1 Mol. *m*-Diamin mit 1 Mol. Aldehyd, alsdann entweder direktes Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren oder weitere Kondensation mit *p*-Toluidin oder β -Naphtol,
- Kondensation von 2 Mol. *m*-Diamin mit 1 Mol. Aldehyd unter wechselnden Bedingungen (alk. oder sauer), alsdann weitere Kondensation mit 1 Mol. *p*-Toluidin oder β -Naphtol (unter Abspaltung von 1 Mol. Diamin),

- e) Kondensation von 2 Mol. β -Naphthol mit 1 Mol. Aldehyd und weitere Kondensation mit 1 Mol. p-Toluidin oder m-Diamin (unter Abspaltung von 1 Mol. β -Naphthol),
 - f) Erhitzen eines Gemisches aus m-Toluylendiamin + β -Naphthol mit Schwefel,
 - g) Kondensation von o-amidierten Benzhydrol- oder Methanbasen mit p-Toluidin oder m-Diaminen,
 - h) Erhitzen unsymmetrisch di- und trialkylierter Tetraamidodiphenylmethane.
2. Oxy- und Amidooxyakridine.
- a) Kondensation von 1 Mol. Formaldehyd mit 2 Mol. p-Amido-o-kresol,
 - b) Abspaltung von Ammoniak aus Diamidoakridinen oder aus Tetraamidoditolymethan (unter gleichzeitiger Akridinbildung) durch Erhitzen mit Mineralsäuren unter Druck.

II. Weitere Umwandlungen von Akridinen.

1. Überführung in Akridiniumverbindungen:



- 2. Alkylierung der Amidogruppen, auch mittels Halogenalkylcarbonsäuren z. B. Chloressigsäure und deren Ester,
- 3. Kondensation der Akridine mit Formaldehyd für sich oder in Gegenwart von Monaminen (Anilin) oder Diaminen,
- 4. Darstellung löslicher Salze.

Beschränkter Wert kommt höchstens den nach II. 2, 3 und 4 dargestellten Akridinen zu, von denen es aber zweifelhaft ist, ob sie alle vor den älteren Farbstoffen wesentliche Vorteile aufweisen.

VII. Xanthenfarbstoffe.

Von den Angehörigen dieser Klasse, die durch den vor allem für ihre färberischen Eigenschaften bedeutungsvollen pyronartigen Ring ausgezeichnet sind, der sie sehr wesentlich z. B. von den Triphenylmethanderivaten unterscheidet, sind bekanntlich die weitaus wichtigsten die Rhodamine. Die ersten Entdeckungen im Jahre 1887, die einer Art von glücklichem Zufall zu verdanken waren, haben unmittelbar zu den allerwertvollsten Abkömmlingen aus dieser Gruppe geführt. Anderseits ist durch das Erlöschen der wich-

tigsten, die Darstellung der Rhodamine sowohl als auch ihrer Ausgangsmaterialien, der mono- und dialkylierten m-Amidophenole, betreffenden Patente die Fabrikation jener Produkte für jedermann freigegeben. Diese beiden Umstände machen es begreiflich, daß zurzeit nicht mehr der gleiche Anreiz besteht wie früher, Zeit und Mühe auf weitere Erfindungen in diesem Gebiete zu verwenden. Damit soll freilich nicht gesagt sein, daß die Rhodaminsynthese keine neuen Aufgaben mehr stelle, deren Lösung für die Technik von Vorteil wäre. Im Gegenteil. Nicht nur der hohe Preis der Ausgangsmaterialien legt weitere Arbeiten nahe, sondern auch in anderer Richtung sind Wünsche und Bedürfnisse hervorgetreten, die durch die Ergebnisse früherer Bestrebungen eine vollkommene Befriedigung nicht erfahren haben. Zwar ist durch die Darstellung der Rhodaminester dem Verlangen nach leichter löslichen und gelbstichigeren Farbstoffen schon ziemlich früh Rechnung getragen worden, und die Einführung von Sulfongruppen in die Rhodamine hat dem Übelstand des nicht vollkommenen Ausziehens der Bäder beim Färben von Wolle und dem mangelnden Egalisierungsvermögen wenigstens teilweise abgeholfen; aber trotzdem ist der Wunsch, die Skala schöner und echter Rhodamine sich vom Gelbrot bis zum Blau und Grün erstrecken zu sehen, bisher nicht erfüllt worden. Neue Rhodaminsynthesen sind verhältnismäßig wenig ausgeführt worden. Sie erfolgten in der Regel unter Benutzung der Zwischenprodukte (sowie deren Ester) aus 1 Mol. Phthalsäureanhydrid + 1 Mol. eines alkylierten oder arylierten m-Amidophenols. Auf diese Weise wurden erhalten o-Tolyl- und Benzylrhodamine sowie die Acylderivate asymmetrischer Dialkylrhodamine. Auch aus der Reihe der Rhodole sind durch Kondensation substituierter Amidooxybenzoylbenzoësäuren mit Resorcin sowie dessen Mono- und Dialkyläther oder mit p-Amido-o-kresol (wobei überraschender Weise Abspaltung von NH_3 stattfindet) mehrere Vertreter dargestellt worden, die jedoch nur in Form ihrer esterifizierten Äther genügende Seifenechtheit auf Baumwolle aufweisen. Ersetzt man das Resorcin durch seine β -Carbonsäure oder durch Pyrogallol und seine Derivate, so erhält man beizenziehende Rhodole, deren technischer Wert aber noch fraglich zu sein scheint. Eine weitere neue Gruppe von rhodaminartigen Xanthenfarbstoffen stellen die sog. Rhodine dar, die erhalten wurden bei der Kondensation der Benzoylbenzoësäuren mit einwertigen Phenolen und Naphtolsulfonsäuren. Hierbei ist ein Eingreifen des Carbonylkohlenstoffs in o-Stellung zur Hydroxylgruppe des

Phenols oder Naphtols erforderlich, wenn Xanthenbildung stattfinden soll. Aus der großen Zahl derartiger Rhodine dürften praktisch wohl nur die mittels der 1,8-Dioxy-naphthalin-3,6-disulfonsäure (Chromotropsäure) erhältlichen in Betracht kommen, da die Färbeeigenschaften der anderen, trotz des in einzelnen Fällen wunderbaren Farbenton, nicht genügen.

Sehr mannigfach sind auch die Verfahren, die die weitere Umwandlung von Rhodaminen und der mit ihnen verwandten Farbstoffe zum Gegenstand haben. Einer mehr oder minder weitgehenden Sulfonierung wurden unterworfen nicht nur die o-Tolyl-, sowie Benzylrhodamine und -Rhodole, die wie alle arylierten Rhodamine dieser Operation schon aus Gründen der Löslichkeit bedürfen, sondern auch ein im Phtalsäurerest dichloriertes symmetrisches Diäthylrhodamin und ein asymmetrisches Dialkylrhodamin. Als Alkylierungsmittel für Rhodaminbasen (und Rhodole) sehr brauchbar erwiesen sich die Dialkylsulfate und die Arylsulfonsäurealkylester. Weniger wohl von praktischem, um so mehr aber von theoretischem Interesse ist das Verhalten der Arylsulfonsäureester des Fluoresceins gegen primäre und sekundäre Amine, wobei überraschender Weise Rhodole und Rhodamine entstehen. Ohne besondere Bedeutung sind die Kondensationsprodukte von Rhodol- und asymmetrischen Dialkylrhodaminestern mit Formaldehyd. Das Gleiche gilt, aus den eingangs erwähnten Gründen, von den Saccharäinen, von den benzylierten Säurebenzäinen, ferner von den Rhodaminchloriden und arylsubstituierten -Imiden. Zum Gebiet der Anthrachinonfarbstoffe leiten hinüber die aus Fluorescein und seinen Halogenderivaten beim Erhitzen mit starker oder bei Gegenwart von Borsäure mit wasserhaltiger Schwefelsäure entstehenden Beizenfarbstoffe. In Anbetracht der großen Fülle von billigen und guten Farbstoffen dieser Art kommt ihnen jedoch keine besondere Wichtigkeit zu, obwohl die den Kondensationsvorgang begleitende Hydroxylierung theoretisch von größtem Interesse ist.

VIII. Alizarin- und verwandte Diketonfarbstoffe (Naphtazarin).

Die außerordentlich rege Tätigkeit, die insbesondere seit dem Beginn der 90er Jahre auf dem Gebiet der Naphtazarin- und Alizarinfarbstoffe herrscht, hat auch im neuen Jahrhundert nicht nachgelassen, wenngleich die praktischen Ergebnisse mit den wissenschaftlichen und theoretischen nicht immer gleichen Schritt gehalten haben, was in Anbetracht der sehr wesentlichen Bereicherung,

die die Technik durch die früheren Entdeckungen bereits erfahren hatte, nicht zu verwundern ist. Immerhin ist das Material, das den Arbeiten der letzten Jahre seine Entstehung verdankt, so umfangreich, daß namentlich bei den Alizarinfarbstoffen der Versuch angezeigt erscheint, durch systematische Betrachtung der reichen Fülle Herr zu werden.

a. Naphtazarin.

Man hat sich auf diesem Gebiete vor allem mit der Gewinnung, d. h. Isolierung der Zwischenprodukte beschäftigt, die bei der Einwirkung von Reduktionsmitteln, insbesondere von S_2O_3 , auf 1,5- (und 1,8-) Dinitronaphthalin entstehen. Die blaugefärbte leicht lösliche Verbindung, die als 1,2-Amidoxy-5,8-naphtochinonimid erkannt wurde, lässt sich isolieren durch Reduktion zum schwerlöslichen 1,5-Diamido-2,8-dioxynaphthalin und nachfolgende Oxydation oder durch Behandlung der „Schmelze“ mit Chlorzink. Auch durch Reduktion der fertigen Naphtazarinschmelze lassen sich verschiedene Polyoxynaphthaline gewinnen, von denen besonders das 1,2,5,8-Tetraoxynaphthalin von Wichtigkeit ist, weil es, auf Wolle gefärbt und nachchromiert, ein sehr schönes, dem Naphtazarin überlegenes Schwarz liefert. Durch Kondensation des Naphtazarins, sowie des blauen Zwischenprodukts und der Leukosulfosäure mit aromatischen Aminen unter wechselnden Bedingungen, wurden neue Verbindungen, wahrscheinlich Arylidoderivate erhalten, die durch Sulfonieren in grüne bis blauschwarze und graue Farbstoffe für ungebeizte Wolle übergehen. Ähnliche Farbstoffe erhält man aus dem Naphtopurpurin, (1,2,4-Trioxy-5,8-naphtochinon), die auf ungebeizter Wolle einen mehr violetten Ton besitzen, aber auch als grünstichige Beizenfarbstoffe Verwendung finden können. Esetzt man bei der Kondensation des blauen Zwischenprodukts die aromatischen Amine durch Phenol und seine Derivate, so ergeben sich Farbstoffe, die auf chromgebeizter Wolle die verschiedenen Abstufungen des Grau und Schwarz von violett bis nach grün färben. Zum Schluß verdient hier noch Erwähnung der sehr wichtige schwarze Farbstoff, der aus 1,8-Dinitronaphthalin beim Behandeln mit H_2S in konz. Schwefelsäure bei ca. 130° entsteht, und der in Form seiner löslichen Bisulfitverbindung sowohl für Wolle als auch für den Baumwolldruck sehr geeignet ist. Im ersten Falle bedarf es einer Nachchromierung, im letzteren der Anwesenheit eines Chromsalzes (Acetat) behufs Bildung des Chromlacks. Esetzt man das 1,8- durch 1,5-Dinitronaphthalin, so erhält man einen

blauen oder beim Nachchromieren grünlichen Wollfarbstoff; Zusatz von ClSO_3H zur schwefelsauren Reduktionslösung für 1,5-Dinitronaphthalin (s. o.) bewirkt beim Nachchromieren eine Verschiebung des Tons nach Grau.

b) Anthrachinonfarbstoffe.

Es dürfte, um einen genaueren Einblick in dieses umfangreiche Gebiet tun zu können, am übersichtlichsten sein, den Stoff nach den einzelnen Reaktionen, die hier in Betracht kommen, zu ordnen.

1a. Die Sulfonierung. Diese erfolgte nicht nur, um die Ausgangsmaterialien wasserlöslich zu machen, sondern vielfach auch um ihre färberischen Eigenschaften, wie Ton und Echtheit der Färbungen, günstig zu beeinflussen. In der Regel findet die Sulfonierung mittels konz. oder rauchender Schwefelsäure, in einzelnen Fällen auch mittels schwefligsaurer Salze statt, indem gemäß der Poriaschen Reaktion bei der Einwirkung von Sulfiten auf Nitro- (z. B. Dinitroamido- und Dinitrooxyanthrachinon und deren Alkyläther), Hydroxylamino- (z. B. 1,5-Dihydroxylamino-4,8-diamidoanthrachinon) u. Halogenverbindungen (z. B. Bromanthragallol) eine Sulfogruppe in den aromatischen Kern eintritt. In einzelnen Fällen hat die Behandlung von Nitroanthrachinonen mit Sulfiten einen direkten Ersatz der Nitro- durch die Sulfogruppe zur Folge. Die Zahl der gewöhnlichen Sulfierungen (mittels H_2SO_4 oder SO_3) ist sehr groß. Ihr wurden unterworfen 2,6- und 2,7-Dioxyanthrachinon, verschiedene Diamidoanthrachinone und ihre Halogenabkömmlinge (mit oder ohne Zusatz von Borsäure), Tetraamidoanthrachinone, und ihre Acylderivate, die Kondensationsprodukte der Polyoxy- und der Halogenamidoanthrachinone mit Ammoniak, Diamidodioxyanthrachinone, sowie deren O- und N-Alkylderivate, Indanthren (s. u.). Eine besondere Gruppe von Verbindungen bilden die Arylidoanthrachinone, bei denen die Sulfonierung, weil die Sulfogruppe fast ausschließlich wohl, statt in den Anthrachinonkern, in die Seitenketten tritt, meist erheblich leichter erfolgt. Als solche Arylidoanthrachinone sind zu nennen die Di- und Tetraderivate sowie die aus ihren Halogenabkömmlingen bei der Behandlung mit Ammoniak oder mit Borschwefelsäure erhaltenen Verbindungen, vor allem aber die unermeßliche Schar der Produkte, die bei der Kondensation von aromatischen Aminen und ihren Sulfonsäuren mit den verschiedenartigsten Anthrachinonen und Methylanthrachinonen erhalten werden (s. nachstehend unter 5.). Sehr überraschend und technisch wichtig ist die neuerdings gemachte Be-

obachtung, daß ein geringer Zusatz von Quecksilber oder seinen Salzen zum Sulfonierungsgemisch die Sulfogruppe zum Eintritt in die α -Stellung des Anthrachinonkerns befähigt; hierdurch sind die Anthrachinon-sulfonsäuren zu leicht zugänglichen Substanzen geworden.

1b. Die Abspaltung von Sulfogruppen. Dieses Verfahren gelangte nur in seltenen Fällen zur Anwendung z. B. bei gewissen Hexa- und anderen Polyoxyanthrachinonen. Die Entsulfonierung wurde herbeigeführt durch energische Behandlung mit Reduktionsmitteln oder durch Erhitzen mit mehr oder minder verdünnter Schwefelsäure.

2. Die Nitrierung. Entsprechend der Tatsache, daß die durch diese Methode erhältlichen einfachen Anthrachinonderivate schon länger bekannt sind, während dieselbe auf die fertigen Farbstoffe verhältnismäßig nur selten Anwendung findet, ist die Zahl der neuen Produkte nicht so überreich wie bei 1a. Außer dem Methylanthrachinon wurden z. B. nitriert das 1,4- und 2,6-Dioxyanthrachinon, die Sulfonsäuren des 2,6- und 2,7- und die Dialkyläther des 1,5- und 1,8-Dioxyanthrachinons, ferner einige Halogen-, sowie Mono- und Diamidoanthrachinone oder deren Acylderivate. Aus den Arylidoanthrachinonen wurden, ähnlich wie bei der Sulfonierung vornehmlich in der Seitenkette (Arylidorest) substituierte Nitroprodukte erhalten. Bei Anwendung überschüssiger Salpetersäure entstehen aus den Amidoanthrachinonen nicht nur die kernsubstituierten Nitroderivate, sondern außerdem mehr oder minder erhebliche Mengen von Nitroaminen von der allgemeinen Formel $\text{R}\cdot\text{NH}\cdot\text{NO}_2$, die bei geeigneter Behandlung, z. B. mit Phenolen in Schwefelsäurelösung, die am Stickstoff hängende NO_2 -Gruppe wieder verlieren.

3. Die Halogenisierung. Der Eintritt von Halogenen beeinflußt einerseits, analog der Sulfogruppe, das Verhalten der Farbstoffe, und anderseits bilden die Halogen-(Cl- und Br-) derivate wichtige Zwischenprodukte für die Darstellung von Arylidoanthrachinonen (s. u. 5.). Verwandt wurden als Ausgangsmaterial für diesen Prozeß u. a. Anthrachinon, Mono-, Di- und Polyoxyanthrachinone, sowie die Schwefelsäureester der letzteren, Mono- und Diamido- oder Arylidoanthrachinone und -Methylanthrachinone nebst ihren Sulfonsäuren, wobei im letzteren Falle unter gewissen Umständen, nämlich bei sehr intensiver Halogenisierung, eine Abspaltung von Sulfogruppen stattfindet, wohl ohne Zweifel unter Ersatz durch Halogen. Aus β -Amidoalizarin entsteht bei Ausschluß von Wasser Halogenamidoalizarin, bei Gegen-

wart von Wasser Halogenanthragallol. Interessant ist auch die Tatsache, daß man amidierte Halogen- (Br-) anthrachinone, außer nach der alten bekannten Methode über das Amin und die Diazoverbindung, auch noch direkt aus Nitroderivaten durch Behandlung derselben mit Halogenwasserstoffsäure (HBr) bei höherer Temperatur erhalten kann. Dieses Verfahren bildet, wie leicht ersichtlich, ein vollkommenes Analogon zur Darstellung von Amidosulfosäuren aus Nitroverbindungen mittels der Sulfite.

4. Nachdem die Erfahrung gezeigt hatte, daß nicht nur die Oxy-, sondern auch die Amido- und Amidoxyanthrachinone als Farbstoffe von großem Wert sind, wurde eine große Zahl von Derivaten dieser Art dargestellt. Die in letzter Zeit am häufigsten angewandte Methode ist die Reduktion von Nitroverbindungen (z. B. Nitro- β -methyl- und - α -Amidoanthrachinon, die Dinitroverbindungen des 1,5- und 1,8-Dioxyanthrachinons und ihrer Alkyläther, der 1,5-, 1,7-, 1,8-, 2,6-, 2,7-Dioxyanthrachinondisulfosäure, sowie verschiedener Halogenderivate des Anthrarufins, Anthrachrysons und Chrysazins). Über die gleichzeitige Sulfonierung bei Reduktionen mittels Sulfiten und die Entsfonierung bei intensiver Einwirkung von z. B. Alkalisulfiden s. o. 1a und 1b. Abweichend von den früheren Beobachtungen gestaltet sich die Einwirkung des S_2O_3 auf die Dinitro-1,5- und 1,8-Dioxyanthrachinondisulfosäure bei Gegenwart von Borsäure, insofern als hierbei auffallenderweise nicht wie sonst mit der Reduktion der Nitro- zu Amidogruppen eine Hydroxylierung des Kerns verbunden ist. Die außerordentliche Reaktionsfähigkeit der Anthrachinonabkömmlinge zeigt sich unter anderem auch darin, daß Amidoerivate außer durch Reduktion von Nitrokörpern auch verhältnismäßig sehr leicht durch Kondensation von Polyoxyanthrachinonen und von halogenisierten Amido- und Arylidanthrachinonen und ihren Sulfosäuren mit Ammoniak gewonnen werden konnten. Am auffallendsten ist die unmittelbare Überführung von Sulfosäuren in Amine durch bloßes Erhitzen der ersten mit Ammoniak, wodurch außer dem bekannten β -Amidoanthrachinon auch dessen 6-Sulfosäure, sowie das 2,6-Diamidoanthrachinon dargestellt werden konnten. Bemerkenswert ist auch der Austausch von Nitro- und sonstigen negativen Gruppen gegen Alkylamidogruppen. In sehr naher Beziehung zu dieser Reaktion steht eine andere sehr wichtige Methode, nämlich:

5. die Arylidierung oder Arylierung. Sie bezweckt die Darstellung von aryl- (phe-

nyl-, tolyl-, xylol-, naphtyl- usw.) substituierten Amidoanthrachinonen. Die Zahl dieser Produkte, zu denen auch das bekannte Chinizaringrün = 1,4-Di-p-toluidoanthrachinon gehört, und die erhalten wurden durch Austausch der Gruppen NH_2 , OH , NO_2 , Cl , Br , SO_3H gegen $NH \cdot R$, ist in den letzten Jahren wieder so beträchtlich vermehrt worden, daß es bei dem beschränkten hier zur Verfügung stehenden Raume unmöglich ist, sie einzeln anzuführen. Es sei nur kurz erwähnt, daß vor allem viele Nitroverbindungen (Mono-, Di- und Tetranitroderivate des Anthrachinons und Methylanthrachinons, der Amido-, Oxy-, Halogen-, Halogenoxyanthrachinone und der entsprechenden Sulfosäuren) dieser Reaktion unterworfen wurden, durch die bei geeigneten Ausgangsmaterialien in einer Operation leicht Tetraarylidoanthrachinone erhalten werden können. Nabezu ebenso zahlreich wie die Nitro- sind die reaktionsfähigen Halogenverbindungen, die mit aromatischen Aminen und ihren Sulfosäuren kondensiert wurden (z. B. die Mono-, Di-, Tetra- und Polyhalogenverbindungen des Anthrachinons, der Oxy-, Amido- und Arylidanthrachinone). Diese Methode ist u. a. für die Darstellung der Farbstoffe vom Typus des Chinizarin-grüns wichtig, obwohl letzteres bekanntlich auch nach der älteren Methode aus Leukochinizarin und dessen Sulfosäure leicht erhältlich ist. Schließlich sei erwähnt, daß selbst in den Amidoxyanthrachinonen und den Anthrachinonsulfosäuren die substituierenden Gruppen Beweglichkeit genug besitzen, um gegen Arylidoreste ausgetauscht werden zu können. Bei den erstgenannten Verbindungen hat sich besonders ein Zusatz von Acetat als geeignet erwiesen, um die Bildung von Nebenprodukten, die den Farbenton der Endprodukte trüben, zu vermeiden. Ob einige

6. weitere Kondensationen, die, unter Verwendung von Anthrachinon und seinen Derivaten, mit Formaldehyd oder Formaldehyd + Bisulfit, mit Phenolen und Naphtholen, sowie mit aromatischen Merkaptanen ausgeführt wurden, dauernden Wert behalten werden, scheint zurzeit noch fraglich. Von unverminderter Wichtigkeit ist hingegen

7. die Hydroxylierung, d. h. die Einführung von Hydroxylgruppen in den Anthrachinonkern. Hierfür stehen verschiedene Methoden zur Verfügung, die sämtlich auch in den letzten Jahren wieder Anwendung gefunden haben, nämlich a) die Verschmelzung von Sulfosäuren. Hier hat der Ersatz der Alkalien durch die alkalischen Erden sich in einzelnen Fällen zur Vermeidung von Oxydationswirkungen als sehr

nützlich erwiesen. b) Die Umwandlung von Amidoverbindungen. Führt man diese in bekannter Weise mittels Nitrit herbei, so kann man, bei Anwendung von rauchender Schwefelsäure als Lösungsmittel, mit der Umkochung eine Sulfonierung verbinden. Häufiger angewandt wurde die hydrolytische Abspaltung des Ammoniaks, die bei den Anthrachinonderivaten meist sehr leicht erfolgt, besonders auf Zusatz von Oxydationsmitteln. Auf diese Weise wurden eine Reihe von Polyoxyanthrachinonen und ihren Sulfonsäuren dargestellt. c) Die Oxydation mittels SO_3 . Diese mit so großem technischen Erfolge angewandte Methode ist in neuerer Zeit verhältnismäßig selten für die Gewinnung von Oxyanthrachinonen benutzt worden. Zu erwähnen ist besonders die Darstellung von Di- und Polyoxyanthrachinonen aus Anthrachinon (in Gegenwart von Borsäure) und von Anthrarufin aus α -Oxyanthrachinon. Ähnliches gilt von der wichtigen Methode d, die auf der Umlagerung der Nitroanthrachinone beruht. Auch sie wurde neuerdings nur in einigen wenigen Fällen auf Mono-, Di- und Tetranitroverbindungen zur Anwendung gebracht, die mittels S_2O_3 (besonders in Gegenwart von Borsäure) in hydroxylreichere Anthrachinone übergeführt wurden. e) Die direkte Hydroxylierung durch die gewöhnlichen Oxydationsmittel wie MnO_2 und Salpetersäure führte beim Anthragallol (in Gegenwart von Borsäure) zu 1, 2, 3, 4-Tetraoxyanthrachinon und gestattete die Überführung einer Tetraoxyanthrachinon-disulfonsäure in ein Penta- und Hexaoxy-derivat. Von

8. anderen Oxydationen sind zu erwähnen diejenigen, die die Überführung der Leukoxyanthrachinone und ihrer Kondensationsprodukte mit aromatischen Aminen in Anthrachinone bezeichnen. Hier kommen neben den Derivaten der Diamidoanthrarufin- und -Chrysazindisulfonsäure vor allem wieder die Leukochinizarine in Betracht. Von Interesse sind — auch theoretisch — die Umlagerungen von Chinonen und Chinonimiden in die Hydroxyderivate der entsprechenden Hydrochinone bzw. p-Amidoxyverbindungen. Hierbei hat sich als besonders wirksames Mittel zur Herbeiführung einer glatten Umsetzung die Borsäure erwiesen, deren günstige Wirkungen bei einer Reihe ähnlicher Reaktionen schon von früher bekannt waren (vgl. auch oben). Über die Darstellung von

9. Leukoverbindungen ist wesentlich Neues kaum zu bemerken. Auffallenderweise hat man in den letzten Jahren fast gänzlich verzichtet auf die Weiterbearbeitung der

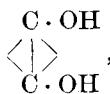
10. Anthrachinonchinoline. Ohne technische Folgen sind geblieben die neueren Versuche zur Darstellung von

11. Anthracen- aus Benzolderivaten, z. B. aus Abkömmlingen der p-Amido-Benzyl- und Benzoylbenzoësäuren. Ähnliches gilt wohl auch von den Anthrachinonakridinen und -Oxazinen, die aus α -Arylidoanthrachinonen bzw. deren β -Oxyderivaten durch innere Konensation entstehen.

Von den verschiedenen weiteren Reaktionen sei noch kurz erwähnt die Darstellung oder Isolierung von Zwischenprodukten aus Dinitroanthrachinonen, wie die Nitronitrosooxyanthrachinone, die Chinonimide und die Hydroxylaminoverbindungen, ferner die Alkylierung basischer Anthrachinonderivate mittels Dialkylsulfat oder Benzylchlorid. Vor allem aber verdient die größte Beachtung die Darstellung eines Farbstoffs von den überraschenden Eigenschaften des Indanthrens, das neben einem gelben Farbstoff, dem Flavanthren, auf verschiedene Weise aus β -Amidoanthrachinon erhalten werden kann, am einfachsten wohl durch Verschmelzen desselben mit Alkali auf höhere Temperaturen. Dieser wertvolle Farbstoff verhält sich ähnlich wie Indigo, lässt sich wie dieser verküpen und färbt in bemerkenswerten, echten, blauen Tönen, die vor allem für Baumwolle in Betracht kommen. Was die Konstitution der neuen Produkte anlangt, so ist das Flavanthren als Anthrachinonazin, das Indanthren hingegen als die Dihydroverbindung desselben,



anzusehen. Beide gehen bei der Verkübung in Leukoanthrachinone:



über, die an der Luft sich leicht wieder zu den eigentlichen Anthrachinonfarbstoffen oxydieren. Die Chlorechtheit des Indanthrens, das übrigens nach neueren Untersuchungen aus zwei Farbstoffen besteht, die sich auf Grund der verschiedenen Löslichkeit ihrer Natriumleukoverbindungen trennen lassen, kann durch Halogenisierung (z. B. Br) noch erhöht werden.

IX. Indigo.

In Anbetracht der sehr eingehenden Bemerkungen, die sowohl die technische Darstellung als auch die färberische Verwendung des Indigos in zwei vor nicht langer Zeit erschienenen Abhandlungen von Reißert und von

Binz im Heft 16 dieser Zeitschrift (S. 482 ff., bzw. 495 ff.) gefunden haben, glaube ich mich, trotz der ungemein großen und jährlich noch steigenden Bedeutung dieses Farbstoffgebietes, hier kurz fassen und mit einem allgemeinen Überblick begnügen zu können. Was die synthetische Darstellung des Indigos anlangt, so kann man, wenn nicht ganz unerwartete Ereignisse dazwischen treten, als zurzeit ausschließlich in Betracht kommende Verfahren ansehen 1. das Anthranilsäureverfahren der B. A. S. F., 2. das Phenylglycin-Natriumamidverfahren der Höchster Farbwerke und 3. das Sandmeyersche Thionamidverfahren von Geigy. Mit ihnen dürfte selbst die Indigosynthese aus o-Nitrobenzaldehyd, trotz der Fortschritte in der Darstellung dieses Aldehyds und seiner Homologen, kaum noch in Wettbewerb treten, und es wird m. E. nur eine Frage der Zeit sein, daß auch die Verwendung des Indigosalzes (Milchsäureketons) für die Zwecke des Kattundruckes ein Ende nimmt. Welches von den drei oben genannten Verfahren den schließlichen Sieg davon tragen wird, ist schwer zu sagen; auch liegt in patentrechtlichen Verhältnissen die Möglichkeit begründet, daß Jahre hindurch nahezu gleichwertige Verfahren nebeneinander Anwendung finden. Es sei denn, daß bei der heutzutage bestehenden Neigung zur Bildung von Kartellen, Ringen, Konventionen, Trusts und ähnlicher, die Erzeugung und den Verkauf regelnder Abmachungen, auch auf diesem Gebiete eine Einigung zu stande kommt, welche die ausschließliche Anwendung einer einzigen Methode durch alle in Betracht kommenden Fabriken zur Folge hat. Von den dem Teer entstammenden Ausgangsmaterialien sind, wie aus obigem hervorgeht, Naphtalin und Benzol die einzigen, deren die Indigofabrikation in großen Mengen bedarf. Daß aber nicht nur das Naphtalin, sondern auch das Benzol mit Sicherheit imstande ist, der Nachfrage zu genügen, wenn der gesamte derzeitige Weltverbrauch an Indigo (jährlich 8—9 Millionen kg 100%ig) aus diesem Kohlenwasserstoff dargestellt werden müßte, darüber besteht, wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde, kaum noch ein Zweifel.

Von großem Interesse ist der Kampf, der sich schon seit Jahren zwischen dem Naturindigo und dem synthetischen Produkt entsponnen hat, und über dessen Ausgang sich auch heute noch nichts bestimmtes sagen läßt. Vorläufig wenigstens scheint es bei den geringen Preisunterschieden fraglich, ob nicht doch ein Teil des Indigobedarfs auch in Zukunft durch den natürlichen Farbstoff gedeckt werden wird. Man ist sowohl in Ostindien

wie auch in Java bestrebt, die Gestehungskosten des Naturproduktes zu vermindern, sei es durch Pflanzung ertragsreicherer Indigoferaarten (Natalindigo), sei es durch Erhöhung der Ausbeute bei der Vergärung der Pflanzen (sog. Warmwasserverfahren). Schrottky, der unermüdliche Vorkämpfer des Naturindigos, hat zuerst auf die große Bedeutung der Beschaffenheit des Wassers bei der Vergärung hingewiesen, und es ist interessant, daß ein von ihm schon vor etwa 20 Jahren aufgefundenes Verfahren zur Beschleunigung und Vervollständigung der Oxydation des durch fermentative Spaltung in Freiheit gesetzten Indoxyls neuerdings auch für die verbesserte Darstellung des synthetischen Indigos Anwendung gefunden hat. Schrottky fand, daß durch einen Zusatz von Salpeter sowohl die Menge als auch die Beschaffenheit des Naturindigos günstig beeinflußt wird. Der gleiche Zusatz hat, wie ein Patent der Höchster Farbwerke besagt, sich auch bei der Darstellung des synthetischen Produkts, nämlich bei der Oxydation des Indoxyls, das in der Natriumamidschmelze entsteht, als vorteilhaft zur Vermeidung minderwertiger Nebenprodukte erwiesen. In den Kreisen der Pflanzer hofft man, das kg 100%igen Farbstoff zu etwa 5 M darstellen zu können, wobei man annimmt, der Gestehungspreis des synthetischen Produkts beläufe sich auf etwa 7,50 M. Letztere Annahme dürfte heute nicht mehr zutreffend sein, da die gesamten Fabrikationskosten für 1 kg Indigo 100%ig zurzeit 6 M wohl nicht wesentlich übersteigen.

X. Farbstoffe aus verschiedenen Gruppen.

Über die Nitro- und Nitrosofarbstoffe, die abgesehen vom Naphtolgelb S, einigen Stilbenderivaten und etwa der Pikrinsäure gegenüber den neueren Farbstoffen ein bescheidenes Dasein führen, sowie über die Indamine und Indophenole, die wegen ihrer Unbeständigkeit nur als Zwischenprodukte für Azine, Oxazine, Thiazine, Schwefelfarbstoffe usw. von Bedeutung sind, kann hier hinweggegangen werden. Anders verhält es sich mit den

Schwefelfarbstoffen,

deren außerordentliche Bedeutung schon im Hinblick auf ihre Stellung zu den Azofarbstoffen hervorgehoben wurde.

Wer die Patentliteratur auf dem Gebiete des Färbens und Druckens aufmerksam verfolgt, wird beinahe in allen Patenten, die die Darstellung neuer Farbstoffe betreffen, die Echtheits-eigenschaften der neuen Produkte als wesentlichen Umstand verzeichnet finden. Man könnte geneigt sein, daraus den Schluß zu ziehen, daß in

der Praxis der Färberei das Streben auf nichts eifriger gerichtet sei als auf die Erzielung echter Färbungen. Wer dagegen aus Erfahrung weiß, welche oftmals geradezu betrübende Unechtheit besonders gegen Wäsche die gefärbten Waren aufweisen, nicht nur diejenigen, bei denen die Waschechtheit eine untergeordnete Rolle spielt, sondern auch solche, die bestimmungsgemäß einer häufigen Wäsche ausgesetzt sind, wobei sie nicht nur selbst ihren Farbstoff zum großen Teil verlieren, sondern auch mitgewaschenes Weiß in einer den gerechten Zorn der Hausfrauen erregenden Weise beschmutzen, dem wird sich sehr bald die Erkenntnis aufdrängen, daß es bisher leider in den meisten Fällen weniger auf die Herstellung echter als vielmehr billiger Artikel ankam. Wie würden heute Fuchsin und die älteren Wollazofarbstoffe, über deren Unechtheit in mehr als einer Beziehung niemand im Zweifel ist, und für die schon seit Jahren echter Ersatz gefunden wurde, noch in Tausenden von kg Verwendung finden, wenn nicht ihre Billigkeit und die Nöte des Wettbewerbs den Färber veranlaßten, über ihre Untugenden, die sich unter einem gefälligen Äußerem verbergen, hinwegzusehen! Als erzieherisches Moment könnten Geschmack und Vernunft der Käufer sich betätigen; doch ist von dieser Seite eine Besserung nicht zu erwarten, so lange der verführerische Parallelismus zwischen billig und schlecht, einer richtigeren Erkenntnis zuwider, jeden energischen Fortschritt hemmt. Dazu bedarf es der zwingenden Macht eiserner Notwendigkeit. Einen solchen Umschwung herbeizuführen, dürften, wie schon unter II angedeutet, die Schwefelfarbstoffe berufen sein. Ihr mäßiger Preis gestattet, sie nicht nur in einzelnen beschränkten Fällen, sondern auch bei der Erzeugung von Massenartikeln anzuwenden. Hat die Allgemeinheit erst erkannt, daß echt gefärbte Ware möglich und auch mit bescheidenen Mitteln erreichbar ist, sei es zunächst auch nur, wenn es sich um bestimmte Gattungen, etwa um blau- oder schwarz- oder cachou-gefärbte Baumwolle handelt, so wird diese sichere Erkenntnis und der mit der Echtheit verbundene Vorteil sehr bald zu weitergehenden Forderungen führen, die auch den Färber zwingen, der besseren Einsicht der Verbraucher Rechnung zu tragen. Eine solche Entwicklung, wie wir sie m. E. für die gesamte Teerfarbenindustrie von dem Einfluß der Schwefelfarbstoffe erhoffen dürfen, sofern ihr Preis ihre allgemeine Anwendung zuläßt, würde im gleichmäßigen Interesse der Erzeuger, der Färber und der Verbraucher liegen und insbesondere die vom volkswirt-

schaftlichen Standpunkte beklagenswerte Tatsache beseitigen, daß Gespinste und Gewebe im Werte von vielen Millionen, statt durch die Färberei „veredelt“ zu werden, einem Prozeß unterliegen, der in seinen Wirkungen sehr stark an die Denaturierung von Nahrungs- und Genußmitteln erinnert.

Die Wichtigkeit der Schwefelfarbstoffe würde eine eingehendere Besprechung derselben angezeigt erscheinen lassen, wenn die Konstitution aller der vielen Produkte, die auf Grund ihrer ausgezeichneten Eigenschaften heute schon in Tausenden von kg Anwendung finden, genauer bekannt wäre. So aber herrschen auf diesem Gebiete zurzeit nur Vermutungen (über die eingehend jetzt schon zu berichten m. E. verfrüht wäre), sonst jedoch tiefes Dunkel (s. auch unter V, Thiazine). Das Darstellungsverfahren ist abgesehen von geringfügigen Abweichungen bezüglich des Mischungsverhältnisses, der Konzentration, der Temperatur und der Dauer des Schmelzprozesses ziemlich stereotyp geworden. Das Einzige, was Abwechslung bietet, das sind die Ausgangsmaterialien. Allerdings ist die Fülle, die hier herrscht, so groß, daß es bei einiger Andauer des Fleißes in der Erfindung neuer Farbstoffe bald einfacher sein wird, die Körper zu nennen, die der unvermeidlichen „Schwefelschmelze“ noch nicht anheimgefallen sind.

Vorläufig finden die Schwefelfarbstoffe nur zum Färben der vegetabilischen Faser Anwendung, da die Versuche, sie, unter Vermeidung einer Schwächung der Gespinste oder Gewebe durch die alkalische Flotte, auch auf Wolle und Seide zu färben, bisher wenig befriedigende Ergebnisse gezeigt haben. Auch liegt ein Bedürfnis dazu eigentlich nicht vor, da zum Echtfärben der animalischen Faser Produkte aus anderen Farbstoffklassen reichlich zur Verfügung stehen. Von größerem Interesse sind die Bestrebungen, die Schwefelfarbstoffe, die als bunte Gemische verschiedenartiger Körper aus der Schwefelschmelze hervorgehen, zu reinigen und in einheitliche Produkte überzuführen. Bemerkenswert sind in dieser Beziehung die Bisulfitadditionsprodukte, die ähnlich wie die Leukoderivate meist leicht lösliche Verbindungen darstellen, während die Schwefelfarbstoffe selbst sehr schwer löslich oder unlöslich sind. Die Nachbehandlung der Färbungen auf der Faser (mittels alkalisch reagierender Salze oder mittels oxydierender Substanzen wie Wasserstoffsperoxyd und Bichromat oder mittels der Metallsalze wie die des Chroms, Zinks, Kupfers usw.) zur Erhöhung der Echtheit, sowie weiterhin das Drucken, vor allem aber das Reservieren und

Ätzen, alle diese Operationen, von deren bequemer und sicherer Ausführung die Anwendungsfähigkeit der Farbstoffe in hohem Maße abzuhängen pflegt, gehören schon mehr in das Gebiet der Färberei- und Druckereitechnik, und darauf näher einzugehen würde zu weit führen. Ähnliches gilt auch von einem anderen sehr wichtigen Gebiete, nämlich vom

Anilinschwarz,

dessen Erzeugung erst auf der Faser erfolgt und daher gleichfalls mehr in die Sphäre des Färbers und Druckers als in die des Farbenchemikers fällt. Doch sei hier kurz bemerkt, daß auch auf diesem Felde die Farbstofftechnik am weiteren Fortschritt mitgewirkt hat durch ihr Bestreben, die Echtheit der zu erzeugenden Schwarzfärbungen zu erhöhen, indem sie das Anilin durch die allerdings nicht unweitlich teureren, aber angeblich auch dreifach farbstärkeren Derivate des Diphenylamins, vor allem durch das p-Amidodiphenylamin, die sog. Schwarzbase, ersetzte, das ohne die Faser zu schwächen ein unvergrünliches Schwarz zu liefern vermag. Die Erzeugung des Anilinschwarz auf Wolle, die aber aus den schon oben bei den Schwefelfarbstoffen genannten Gründen von erheblich geringerer Bedeutung ist als das Schwarz auf Baumwolle, hat man vor allem in der Weise zu verbessern sich bemüht, daß man, zunächst durch Vorbehandlung der Wolle mit Säuren (verd. Schwefelsäure) und alsdann durch nachfolgende Oxydation gleichzeitig mit der Schwarzbildung, die alkalischen und reduzierenden Eigenschaften der Wolle zu bekämpfen trachtete.

Dresden, Oktober 1904.

Labor. f. Farbenchemie u. Färbereitechnik
der Technischen Hochschule.

Über die Einwirkung von Salzsäure
auf Kaliumchlorat.

Mitteilung aus dem chemischen Institut von W. Staedel
Technische Hochschule, Darmstadt.

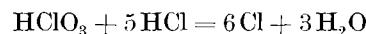
A. KOLB und E. DAVIDSON.
(Eingeg. 7.11. 1904.)

Chlorsäure und Chlorate werden bekanntlich durch Salzsäure in der Wärme unter Entwicklung von Chlor rasch zersetzt. Diese Reaktion wurde von Bunsen zur quantitativen Bestimmung der Chlorate benutzt, indem er das entwickelte Chlor auf Kaliumjodidlösung einwirken ließ und nun das ausgeschiedene Jod mit schwefliger Säure bestimmte. Ein ähnliches Verfahren ist von

de Koninck und Nihoul¹⁾ angegeben worden.

Bei gewöhnlicher Temperatur und in verdünnten Lösungen dagegen geht die Entwicklung von Chlor wesentlich langsamer vor sich oder bleibt bei genügender Verdünnung ganz aus.

Wir suchten nun die Bedingungen festzustellen, die zur Erreichung eines Endzustandes für die Reaktion zwischen Chlorat und Salzsäure im Sinne der Gleichung:



bei gewöhnlicher Temperatur am günstigsten sind, so daß auf diesem Wege eine quantitative Bestimmung der Chlorate unter Umgehung der immerhin lästigen Destillation ermöglicht würde. Versuche in dieser Richtung sind von Ditz und Knöpfelmacher²⁾ bereits angestellt worden und haben ergeben, daß die fragliche Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur zwar in Gegenwart eines sehr großen Überschusses von konz. Salzsäure ein Ende erreicht, aber bei schwankenden Resultaten ist die ausgeschiedene Menge von freiem Jod größer als dem angewendeten Chlorat entspricht. Die genannten Autoren lassen deshalb das Chlorat-Salzsäuregemisch zunächst auf Kaliumbromid einwirken und geben erst nach beendigter Reaktion Kaliumjodid zu, um dann mit Thiosulfat zu titrieren. Wir haben indessen einerseits die Reaktion zwischen Salzsäure und Kaliumchlorat in Gegenwart von Kaliumjodid und anderen Jodiden näher geprüft, sowie andererseits untersucht, ob gewisse Sauerstoffüberträger die Reaktion beeinflussen.

Zu diesen Versuchen diente eine $\frac{1}{10}$ -n. Kaliumchloratlösung und eine Salzsäure vom spez. Gew. 1,12. Die Reaktion ging in einer Meßflasche von 500 ccm Inhalt vor sich, in der auch nach Verdünnung auf 300 ccm das freie Jod bestimmt wurde, indem die Flüssigkeit mit $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat entfärbt und dann sofort mit $\frac{1}{100}$ -n. Jodlösung auf den Farben-eintritt titriert worden ist.

Durch besondere Versuche wurde festgestellt, daß die Anwesenheit verschiedener Mengen Salzsäure die Titration des Jods mit Thiosulfat unter den angegebenen Bedingungen in keiner Weise beeinflußt, und daß weiterhin aus einer Lösung von 1 g Kaliumjodid in 10 ccm Wasser durch 20 bzw. 50 ccm Salzsäure nach 10 Minuten zwar freies Jod abgeschieden wird, das aber bei den folgenden Versuchen, weil es nur 0,03 bzw. 0,04 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlösung entsprach, vernachlässigt werden konnte. In verdünnteren

¹⁾ D. Z. 1890, 477.

²⁾ D. Z. 1899, 1195, 1217.