

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

XIX. Jahrgang.

Heft 26.

29. Juni 1906.

Alleinige Annahme von Inseraten bei den Annoncenexpeditionen von August Scherl G. m. b. H., und Daube & Co., G. m. b. H., Berlin SW. 12, Zimmerstr. 37—41

sowie in deren Filialen: **Bremen**, Obernstr. 16. **Breslau**, Schweidnitzerstr. 11. **Dresden**, Seestr. 1. **Elberfeld**, Herzogstr. 38. **Frankfurt a. M.**, Kaiserstr. 10. **Hamburg**, Alter Wall 76. **Hannover**, Geosgr. 39. **Kassel**, Obert Königstr. 27. **Köln a. Rh.**, Hohestr. 145. **Leipzig**, Petersstr. 19. **Magdeburg**, Breiteweg 184. **München**, Kaufingerstraße 25 (Domfreiheit). **Nürnberg**, Kaiserstraße Ecke Fleischbrücke. **Stuttgart**, Königstr. 11, 1 **Wien I**, Graben 28.

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

## INHALT:

- H. Bucherer: Die Teerfarbenchemie in den Jahren 1904 und 1905 1169.  
S. Littmann: Praktische Beiträge zur Bleikammertheorie 1177.  
E. Hartmann u. F. Benker: Mechanische Röstöfen beim Bleikammerprozeß (Schluß) 1188.  
H. Weil: Unterricht in Theorie und Praxis des Patentgesetzes für Chemiker und Ingenieure auf deutschen Hochschulen 1195.  
H. Ost: Zur Geschichte der Strontianentzuckerung 1196.  
H. Mastbaum: Über die Beurteilung der Branntweine 1197.

## Referate:

- Analytische Chemie, Laboratoriumsapparate und allgemeine Laboratoriumsverfahren 1198; — Chemie der Nahrungs- und Genußmittel, Wasserversorgung und Hygiene 1204.

## Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagegeschichtliche und Handelsruudschaus: Neu-York; — Das Hall-Patent für die Erzeugung von Aluminium erloschen; — Arnstadt: Gewerbeakademie; — Berlin; — Grießheim 1207; — Stuttgart; — Zuschrift von Reh & Co.: Die Asphaltfänger bei Sau Valentino, Italien; — Handelsnotizen 1208; — Dividenden; — Aus anderen Vereinen: Naturforschende Gesellschaft in Basel: Prof. Fichter: Über elektrolytische Reduktionen; ders.: Über Schwefelfarbstoffe 1210; — Personalnotizen; — Neue Bücher; — Bücherbesprechungen 1211; — Patentlisten 1213.

Berichtigungen 1216.

## Die Teerfarbenchemie in den Jahren 1904 und 1905.

Von HANS BUCHERER.

(Eingeg. d. 11.4. 1906.)

Auch in den letzten Jahren lassen die finanziellen Ergebnisse der mit stetig wachsenden Kapitalien arbeitenden großen Unternehmungen nicht den geringsten Zweifel darüber, daß die Teerfarbenindustrie, und besonders die deutsche, sich eines durchaus blühenden Zustandes erfreut. Anders ist die Sachlage, wenn es sich um die Bewertung des wissenschaftlichen und des damit eng zusammenhängenden technischen Fortschrittes handelt, den uns die jüngst vergangene Zeit gebracht hat. Es ist mehrfach die Ansicht geäußert worden, daß die Teerfarbenindustrie ihren Höhepunkt überschritten habe. Einer solchen Auffassung läßt sich in dieser Form wohl kaum beipflichten, wenn man darunter nicht etwa verstehen will, daß sich die Entwicklung in einem gegen früher etwas gemäßigten Tempo vollzieht, oder um die Verhältnisse durch eine andere uns geläufige Form zu verdeutlichen: Der Anstieg der Kurve, durch welche die Entwicklung der Teerfarbenindustrie zum Ausdruck gebracht wird, ist etwas weniger steil geworden, ohne daß die Kurve jedoch bisher ihr Maximum erreicht hat. Es bedarf nur eines Hinblickes auf die engen Beziehungen zwischen Farben- und Textilindustrie, um ohne weiteres zu erkennen, daß die Zukunft der Farbenfabriken eine durchaus gesicherte ist. Die Auf-

schließung weiterer Absatzgebiete für den allgemeinen Welthandel wird zweifellos in hohem Maße dem Textilgewerbe und durch dieses der Teerfarbenindustrie zugute kommen, abgesehen davon, daß auch die unmittelbare Ausfuhr von Teerfarbstoffen nach fremden, überseeischen Ländern in der gegenwärtigen Zeit eine große Rolle spielt. Viel schwieriger würde es sein, voraussagen zu wollen, wie sich der Wettbewerb der einzelnen Länder untereinander gestalten wird. Daß Deutschland mit seiner Teerfarbenindustrie zurzeit einen nicht unbeträchtlichen Vorsprung vor den anderen Ländern besitzt, das lehren die statistischen Angaben über die Zahl der Fabriken und der in ihnen beschäftigten Chemiker und Arbeiter, sowie der in ihnen angelegten Kapitalien und der erzeugten Produkte. Es muß aber darauf hingewiesen werden, daß alle diejenigen Länder, die eine hochentwickelte Textilindustrie aufzuweisen haben, wie England, die Vereinigten Staaten und Frankreich, eine der allerwichtigsten Voraussetzungen für das Gedeihen der Farbenindustrie erfüllen, und daß daher die Möglichkeit nicht ausgeschlossen erscheint, daß Deutschland seine führende Rolle verliert, umso mehr als von den beiden wichtigsten Rohstoffen, Baumwolle und Wolle (von der Seide also ganz abgesehen), Deutschland bisher keinen in nennenswertem Umfang selbst erzeugt. Die Vereinigten Staaten bringen aber den größten Teil des Weltbedarfs an Baumwolle hervor, und England besitzt wenigstens in seinen Kolonien Gebiete, die zum Teil es schon jetzt mit den für seine Industrie erforderlichen Rohmaterialien ver-

sorgen, teils des Augenblicks harren, in dem der entschiedene Wille, von den Launen sogenannter amerikanischer Baumwollkönige unabhängig zu sein, — ebenso wie in Deutsch-Togo — den Anbau der Baumwolle veranlassen wird.

Deutschland hat in mehr als einem Falle das, was die Natur seinem Boden versagt hat, durch die Intensität wissenschaftlicher Forschung und mit Hilfe einer überlegenen Technik auszugleichen verstanden. Die Gebiete der Wissenschaft und Technik sind aber auch anderen Nationen leicht zugänglich, zumal bei dem heutigen lebhaften Verkehr der Kulturvölker untereinander. Insofern also scheint der gegenwärtige Zustand keine sichere Gewähr für seine dauernde Erhaltung zu bieten. Vielleicht aber gibt es tiefer liegende Gründe, die zu der Hoffnung berechtigen, daß Deutschland sich nicht so leicht aus seiner günstigen Stellung, die es einnimmt, wird verdrängen lassen. Sollte das Volk der Denker und Dichter, wie man uns Deutsche wohl nicht ohne eine Beimengung von Geringschätzung genannt hat, nicht doch vielleicht in den vergangenen Jahrzehnten und Jahrhunderten gewisse geistige Eigenschaften und Fähigkeiten in sich entwickelt und ausgebildet haben, die sich bei den anderen Nationen nicht in gleichem Maße ausgeprägt finden, und die es ihm ermöglichen, sich in schwierige wissenschaftliche und technische Probleme mit einer Innigkeit zu vertiefen, die den Völkern mit impulsivem Charakter, der sie zu höheren künstlerischen Leistungen befähigen mag, oder den Leuten des „gesunden Menschenverstandes“, der den politischen Erfolg verbürgt, nicht gegeben ist. Verfolgt man die Entwicklung, die gewisse Gebiete der Technik, und nicht nur der chemischen Industrie, in den letzten Jahrzehnten durchheit haben, so wird man sich leicht davon überzeugen können, daß diese Entwicklung viel mehr nach der Tiefe als nach der Breite gestrebt hat. Es erscheint daher, wenn man von individuellen Erscheinungen und Erfahrungen auf analoge Verhältnisse bei ganzen Völkern oder Rassen schließen darf, durchaus nicht unmöglich, daß in nicht zu ferner Zukunft ein Zustand erreicht wird, bei dem das eine oder andere Land, auf Grund einer andersartigen Organisation seiner geistigen Kräfte, sich nicht mehr in der Lage sieht, in vollem Maße selbstschöpferisch an der Weiterentwicklung mitzuarbeiten. Es wird sich, nicht aus äußeren, sondern aus den oben angedeuteten inneren Gründen, statt wie bisher produktiv, nunmehr in der Hauptsache rezeptiv verhalten: Der Beginn einer allerdings nie streng durchzuführenden Arbeitsteilung unter den Völkern, entsprechend den jeweiligen Fähigkeiten.

Nicht nur die veränderten Verkehrsverhältnisse, die durch Dampf und Elektrizität geradezu eine Umwälzung erfahren haben, ermöglichen und erzwingen vielfach einen solchen erhöhten Austausch der Erzeugnisse; auch auf gesetzgeberischem Gebiete ist ein Umstand in hohem Maße geeignet, eine solche Entwicklung zu begünstigen und zu beschleunigen, ein Umstand, der auch bisher schon wesentlich dazu beigetragen hat, die Blüte der deutschen Teerfarbenindustrie zu fördern. Es ist das die Patentgesetzgebung und der in neuester Zeit durch sie herbeigeführte Zusammenschluß fast aller Kulturstaaten zu einem gemeinsamen Verbande zum

Schutz des gewerblichen Eigentums. Es würde zu weit führen, hier des Näheren die Wirkungen der Patentgesetzgebung und der eben erwähnten sogen. „Internationalen Union“ auszindanderzusetzen. Es ist aber, wie vielfältige Erfahrung gelehrt hat, keine Übertreibung zu sagen, daß das gewerbliche Urheberrecht dem erfinderischen Geiste die Möglichkeit gewährt, seine Herrschaft über den ganzen Erdball auszudehnen und durch die Künste des Friedens Länder und Meere sich untertan zu machen.

Der gegenwärtige Zustand läßt die Hoffnung rege werden — und die oben angedeuteten inneren Gründe scheinen diese Hoffnung zu rechtfertigen —, daß die Teerfarbenindustrie eines von den Gebieten menschlicher Tätigkeit sein wird, auf dem das Volk der Dichter und Denker bei der Teilung nicht zu spät gekommen ist.

Es liegt nahe, in diesem Zusammenhange auf einige Vorgänge wirtschaftlicher Natur hinzuweisen, die sich vor nicht langer Zeit im Schoße der Teerfarbenindustrie abgespielt haben, und die eine Wiederholung ähnlicher Ereignisse auf anderen Gebieten der Volkswirtschaft darstellen. Ich meine den Zusammenschluß mehrerer Teerfarbenfabriken zu einer Art Betriebsgemeinschaft. Es haben sich hier 2 Gruppen gebildet. Die eine umfaßt die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M. und die Firma Leopold Cassella & Co. in Frankfurt a. M., die andere die Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh., die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld und die A.-G. für Anilinfabrikation in Berlin. Dem Zusammenschluß war vorausgegangen eine Preisübereinkunft zwischen der „Badischen“ und den „Höchstern“ betreffend Indigo, von der weiter unten noch die Rede sein wird. Er hat zur Folge eine außerordentlich weitgehende Preisgabe der eigenen Selbständigkeit auf seiten der der Gemeinschaft angehörenden Farbenfabriken, die die größten ihrer Art sind, und die Hunderte von Chemikern sowie Tausende von Arbeitern (über 20 000) beschäftigen. Man wird nicht umhin können, die Größe des Opfers anzuerkennen, das einer als richtig erkannten Idee zu Liebe gewagt wurde, und das jedenfalls die Erwartungen auch derer übersteigt, die einen genauen Einblick in die Eigenart dieser Riesenbetriebe besitzen. Ob der Zusammenschluß, der erfolgte in der Absicht, die Erzeugung zu vereinfachen und zu verbilligen, um dadurch auch dem Wettbewerb des Auslandes wirksamer begegnen zu können, eine wirtschaftliche Notwendigkeit war, und ob er den Beteiligten den materiellen Vorteil bringen wird, den sie erhofft haben, muß dahingestellt bleiben. Auf alle Fälle haben die zusammengeschlossenen Gruppen ihre Stellung auf dem Weltmarkt auch dem Auslande gegenüber erheblich verbessert und gleichzeitig ihre Fabrikation und Verwaltung vereinfachen können. Auf der anderen Seite aber wird man sich, bei aller Bewunderung für die Größe des Beispiels, vor einer Überschätzung der von solchen Betriebsgemeinschaften zu erwartenden Wirkungen zu hüten haben.

#### A) Roh- und Ausgangsmaterialien.

Bezüglich der Roh- und Ausgangsmaterialien haben sich die Grundlagen der Teerfarbenfabrikation nicht wesentlich geändert. Die Möglichkeit, die

wichtigsten Kohlenwasserstoffe, Benzol, Naphtalin und Anthracen, weit über den Bedarf hinaus zu erzeugen, und der enge Zusammenhang mit der von Jahr zu Jahr zu höheren Leistungen sich aufschwingenden Eisenindustrie entheben die Farbenfabriken der wichtigen Sorge, ob sie die Rohstoffe in genügender Menge herbeizuschaffen vermögen. Es ist darum auch fraglich, ob die Verarbeitung der russischen Petroleumrückstände auf aromatische Kohlenwasserstoffe, über die kürzlich sehr interessante Mitteilungen gemacht wurden (siehe Ref. diese Z. 18, 546 [1905]), jemals für Deutschland technische Bedeutung gewinnen wird. Unsere deutschen Destillationskokereien verbrennen Jahr aus Jahr ein Tausende von Tonnen solcher wertvoller Bestandteile unter ihren Koksofen, weil bei dem heutigen Preisstande ihre Gewinnung nicht den genügenden Nutzen abwirkt. Allerdings bieten die aus Petroleumrückständen erzeugten Kohlenwasserstoffe den nicht zu unterschätzenden Vorteil, daß sie vollkommen frei von Schwefel sind. Es hat sich nämlich bei näherer Untersuchung der von den deutschen Farbwerken verarbeiteten Benzole gezeigt, daß auch die reinsten, mehrfach durchfraktionierten Sorten desselben nicht ganz frei von Schwefel sind. (Vgl. die Referate in dieser Zeitschrift über S-Gehalt der Reinbenzole, die Methoden der Reinigung, über Thiophenbestimmung.)

Die durch den unvermeidlichen Gehalt des Teers an Wasser, das sich auf einfache Weise nicht entfernen läßt, bedingen Schwierigkeiten, die sich in starkem Stoßen, Überschäumen und dgl. äußern und besonders im Anfang eine außerordentlich vorsichtige Destillation erfordern, haben zu verschiedenen Vorschlägen geführt, die aber, soweit sie Neues enthalten, praktisch nicht leicht durchführbar sein werden.

In neuerer Zeit scheint der Bedarf an Phenol und Kresol noch weiter gestiegen zu sein, sodaß einerseits die sogenannte synthetische Darstellung des Phenols aus Benzol durch Sulfonieren und Verschmelzen eine erhöhte Bedeutung erlangt hat, anderseits aber auch die Trennung der drei isomeren Kresole, die als Zwischenprodukte für die Darstellung von Heilmitteln, Farb- und Sprengstoffen einen sehr unterschiedlichen Wert besitzen. Die synthetische Darstellung des Phenols verläuft bekanntlich in so befriedigender Weise, daß Verbesserungen wohl nur hinsichtlich einer möglichst rationalen Aufarbeitung der Sulfonierungs- und Schmelzprodukte möglich erscheinen. Im Gegensatz dazu bildet die einfache und scharfe Trennung der drei isomeren Kresole ein anscheinend noch nicht vollkommen gelöstes Problem. Die in den letzten Jahren in Patentschriften veröffentlichten Trennungs- und Reinigungsverfahren beruhen auf folgenden Reaktionen: 1. Darstellung der drei isomeren Kresoxacetsäuren (aus rohem Kresolalkali + Monochlortessigsäure) und Trennung der Na-Salze auf Grund der verschiedenen Löslichkeit in Wasser. 2. Trennung von m- und p-Kresol (nach Entfernung des niedriger siedenden o-Kresols durch fraktionierte Destillation) durch Sulfonieren, Abscheidung der in Wasser schwer löslichen p-Kresolsulfosäure oder ihres Na-Salzes und Abspaltung der Sulfongruppen. 3. Trennung des Gemisches aus m- und p-Kresolsulfosäure durch Abspaltung der Sulfongruppe nur

aus der m-Kresolsulfosäure mittels überhitzen Wasserdampfes bei 120—135°. 4. Behandlung des Gemisches von m- und p-Kresol mit wasserfreier Oxalsäure oder wasserfreien sauren Oxalaten, wobei sich der kristallinische saure Oxalester des p-Kresols, HOOC.COOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>3</sub>, (bzw. ein Salz desselben) bildet, der sich vom unveränderten m-Kresol trennen läßt. 5. Einwirkung von Bisulfat auf das Gemisch von m- und p-Kresol unter Bedingungen, unter denen sich lediglich die m-Kresolsulfosäure bildet, während p-Kresol unverändert bleibt, als dann Abtrennung der wasserlöslichen m-Kresolsulfosäure von dem ölförmigen p-Kresol. 6. Abscheidung des m-Kresols aus einem Gemisch von m- und p-Kresol in Form des neutralen, schwer löslichen m-Kresolcalciums mittels Ätzkalk. 7. Überführung des Kresolgemisches in die Doppelverbindungen aus Kresol und Kresolalkali z. B. von der allgemeinen Formel 3ROH + ROK und Trennung durch fraktionierte Kristallisation.

### B) Zwischenprodukte.

Bei der Darstellung von Zwischenprodukten handelt es sich vielfach weniger um die Auffindung neuer Substanzen, als vielmehr um die Verbesserung der bisherigen Methoden zu ihrer Gewinnung, d. h. um eine Verbilligung durch Steigerung der Ausbeute oder durch Verwendung wohlfeilerer Ausgangs- und Hilfsmaterialien oder um eine Erhöhung der Reinheit und dgl. Vielfach natürlich geben hier, wie auf vielen anderen Gebieten der Technik, patentrechtliche Verhältnisse den Anstoß zur Auffindung neuer Verfahren, eine Erscheinung, die durch die Besonderheiten unserer deutschen Patentgesetzgebung eine Erklärung findet. Daß übrigens das deutsche Patentgesetz trotz gewisser, besonders in letzter Zeit lebhaft erörterter Mängel, seine großen Vorzüge besitzt, nicht nur im Hinblick auf die Förderung wissenschaftlicher Erkenntnis, sondern auch für die Entwicklung der Technik, wird gern und allseitig anerkannt, und besonders die deutsche Teerfarbenindustrie hat allen Anlaß, dankbar des Schutzes eingedenk zu sein, den ihr Gesetz und Rechtsprechung verleihen.

Wegen ihrer großen Wichtigkeit und der Sonderstellung, die sie unter den Zwischenprodukten einnehmen, werden die Anthrachinonabkömmlinge unter den Alizarinfarbstoffen (siehe Abschnitt C VIII) besprochen werden. In diesem Abschnitt sollen zunächst nur diejenigen Methoden Berücksichtigung finden, die sich auf Benzol- und Naphthalinderivate beziehen.

1. Die Sulfonierung. Diese Methode, die einst, als es sich in den 80er und 90er Jahren des vergangenen Jahrhunderts um den Ausbau des umfangreichen Gebietes der Naphtalinderivate handelte, vor allem in Verbindung mit der Alkalischmelze eine hervorragende Rolle in der Patentliteratur spielte, hat in den letzten Jahren bei der Darstellung von neuen Zwischenprodukten nur eine verhältnismäßig selten Anwendung gefunden. Meist handelte es sich dabei um die Darstellung von Komponenten für Azofarbstoffe. Der umgekehrte Fall, nämlich der Verlust von Sulfongruppen, wurde bei der 1, 4, 6-, 1, 4, 7- und 1, 4, 8-Naphtylaminidisulfosäure beobachtet, die bei der Einwirkung aromatischer Amine (Anilin, Toluidin) unter Abspaltung der 4-ständigen

Sulfongruppen in die arylierten *a*-Naphthylamin-(6-, 7- und 8-)monosulfonsäuren übergehen. Diese Tatsache ist deshalb von Interesse, weil die Sulfongruppen in 4-Stellung in den *a*-Naphthylaminsulfonsäuren, im Gegensatz zu den *a*-Naphtolsulfonsäuren, in der Regel sehr fest sitzen.

2. Die Veranlassung zur Darstellung neuer Nitrokörper lag teils in den Schwefel-, teils in den Azofarbstoffen; im letzteren Fall schließt sich dann meist noch die Reduktion zu den entsprechenden Amidooverbindungen an. Eine bemerkenswerte Neuerung bei der Nitrierung von primären Aminen besteht darin, daß man als schützenden Acylrest, statt der bisher üblichen Formyl-, Acetyl-, Phtalylgruppen usw., einen Arylsulfonsäurerest, also z. B.  $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2-$  einführt, der die gleiche Wirkung wie die rein organischen Acylreste ausübt, außerdem aber auch die Anwendung verdünnter Salpetersäure und die Erzeugung einheitlicher p- bzw. o-Mononitroprodukte ermöglicht. Von Bedeutung ist das Verfahren auch für die m-Diamine, deren Di-Arylsulfonylverbindungen sich gleichfalls leicht in wässriger Lösung nitrieren lassen. Die aus Eisessig oder Essigsäureanhydrid und stärkst konzentrierter Salpetersäure erhältliche Diacetyl-orthosalpetersäure,  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{N}(\text{OH})_3$ , dürfte zum Nitrieren wohl nur in Ausnahmefällen Anwendung finden, wenn die in der Technik üblichen wohlfeilern Mittel versagen. Höchst interessante Beiträge zur Kenntnis der Nitriersäure (Mischung aus Salpetersäure und Schwefelsäure), die nicht nur in der Farben-, sondern auch in der Sprengstoffindustrie die ausgedehnteste Verwendung findet, lieferte Raschig in einer Abhandlung (siehe diese Z. 18, 1281 ff. [1905]), die sich vorwiegend allerdings mit einem anderen Problem, der Theorie des Bleikammerprozesses, beschäftigt.

3. Die Reduktionsmethoden haben im abgelaufenen Jahrzehnt eine sehr eingehende Durcharbeitung erfahren, die man zurzeit in der Hauptsache wohl, wenigstens vorläufig, als abgeschlossen betrachten darf. Zahlreich sind die Bemühungen gewesen, durch Anwendung elektrolytischer Methoden den Reduktionsprozeß besser in der Hand und bei beliebigen Zwischenstufen (Azoxy-, Hydroxylamin-, Azo-, Hydrazo-) festzuhalten. Wenn man die nicht unbedeutliche Zahl der im angegebenen Zeitraum erteilten Patente mit den tatsächlichen Änderungen vergleicht, die die technische Darstellung der aus Nitrokörpern durch Reduktion erhältlichen Produkte erfahren hat, so wird man die technische Ausbeute, im Gegensatz zur wissenschaftlichen Bereicherung, nicht sonderlich hoch nennen können. Eine der wichtigsten Errungenschaften, die man dem Studium der Elektrolyse organischer Nitrokörper verdankt, ist wohl, außer der Verbesserung in der Gewinnung der Benzidin- usw. Basen, die Darstellung des als Ausgangsmaterial für die Schwefelfarbstoffe viel benutzten p-Aminophenols und seiner Derivate aus Nitrobenzol bzw. Phenylhydroxylamin; die als photographische Entwickler brauchbaren p-Aminophenolderivate, der p-Amidoxybenzylalkohol und die entsprechende Benzylsulfonsäure, scheinen jedoch leichter durch Reduktion der entsprechenden Nitrophenole erhältlich zu sein. Ein nicht zu unterschätzender Mangel, den alle derartigen Verfahren der elektrolytischen Re-

duktion organischer Körper — und ähnliches gilt auch für die elektrolytische Oxydation derselben — aufweisen, ist der, daß 1. bei Anwendung von Diaphragmen ein erheblicher Teil der Stromarbeit zur Überwindung des Diaphragmenwiderstands verbraucht wird, und daß 2. bei der Übertragung der im Kleinen ausgezeichnet verlaufenden Prozesse ins Große gewisse Schwierigkeiten entstehen, sobald es auf die richtige Bemessung von Stromstärke und -spannung ankommt. Gewöhnlich sind die Werte für Ampère und Volt an verhältnismäßig enge Grenzen gebunden, deren genaue Innehaltung die Apparatur unter Umständen so kompliziert, daß alle die Vorteile, die — billige elektrische Energie vorausgesetzt — dem Verfahren an sich anhaften, durch die Nachteile mehr wie aufgewogen werden. Mit berechtigter Spannung wird man dem Ergebnis der Versuche entgegensehen dürfen, die vor einigen Jahren erfundene außerordentlich sinnreiche Kombination der Alkalichloridelektrolyse mit der elektrolytischen Reduktion von Nitrokörpern (nach der Gleichung:  $6\text{NaCl} + \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + 6\text{NaOH} + 6\text{Cl}$ ) der technischen Verwirklichung näher zu rücken. Vielleicht gelingt es diesem Verfahren, auf Grund der durch die obige Gleichung zum Ausdruck gelangenden günstigen Stromausbeute, sich das eine oder andere Gebiet zu erobern.

Eine gewisse Bedeutung wird einem in Frankreich erfundenen Verfahren zur Darstellung von Amido- aus Nitroverbindungen zugeschrieben. Auch abgesehen davon, daß nur solche Nitroverbindungen bei diesem Verfahren (das Wasserstoff oder Wasser-gas in Gegenwart gewisser Metalle [Cu, Ni, Co, Fe, Pt], die wie Katalysatoren wirken, als Reduktionsmittel benutzt) als Ausgangsmaterialien brauchbar sind, die, wie z. B. Nitrobenzol, leicht zu verdampfen sind, während Nitroverbindungen mit mehreren Substituenten, wie Di- und Trinitrokörper oder Nitrosulfonsäuren, davon ausgeschlossen bleiben, erscheint es fraglich, ob nicht auch dieses Verfahren, wie so viele andere an sich beachtenswerte Vorschläge, an der technischen Überlegenheit der seit Jahrzehnten auf das feinste durchgearbeiteten alten Reduktionsmethode, die auf der Verwendung der wohlfeilen Eisenfeil- oder Drehspäne beruht, scheitern wird.

4. Die Oxydationsprozesse beziehen sich, im Anschluß an die Bemühungen zur Darstellung von o-Nitrobenzaldehyd für Indigo, vorwiegend auf die Überführung von  $\text{CH}_3$  — in  $\text{COH}$  — und  $\text{COOH}$ - oder von  $\text{CH}_2<$ - in  $\text{CO}<$ -Gruppen. Hierbei haben sich auch die Cerverbindungen als ausgezeichnete Kontaktsubstanzen oder Sauerstoffüberträger erwiesen. Die unmittelbare Hydroxylierung aromatischer Kohlenwasserstoffe zu den einfachsten Hydroxylverbindungen ( $\text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  oder  $\text{C}_{10}\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_{10}\text{H}_7\text{OH}$ ), ein im Hinblick auf die bekannten Preisunterschiede sehr wichtiges technisches Problem, hat bisher aus allerdings leicht verständlichen Gründen bezüglich des Benzols und Naphthalins noch keine Lösung gefunden. Die einfache Übertragung der aus der Anthrachinonreihe bekannten Reaktionen ist wegen des durchaus verschiedenartigen Verhaltens von Benzol und Naphthalin gegen konzentrierte Schwefelsäure und Oleum nicht angängig. Die bereits vor einer Reihe von Jahren ausgeführte Hydroxylierung von Phenolen

mittels Persulfaten, die in der Regel in der p-Stellung stattfindet, entspricht keinem dringenden technischen Bedürfnis. Wichtiger, z. B. für Brenzkatechin und Guajakol, wäre ein Verfahren, die Hydroxylierung auch bei in p-Stellung nicht substituierten Verbindungen auf die o-Stellung zu beschränken. Mit Hilfe der Mn-Verbindungen ( $MnO_2$  und Manganosalze) wurden neue Variationen gefunden zur Darstellung von o-Nitrobenzaldehyd, Benzaldehydsulfinsäuren, Chinonen und Carbonsäuren. Ein technisch aussichtsreiches Verfahren besteht in der Oxydation der Arylsulfonsäureester der Kresole, z. B.  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ , zu Aldehyden,  $H \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ , oder Säuren,  $HOOC \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ , die durch Verseifung in die freien Hydroxylverbindungen (Salicyl-Aldehyd oder -Säure) übergehen.

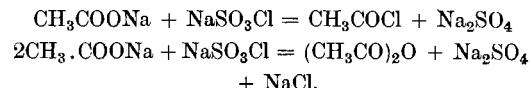
In den letzten Jahren hat sich zu den bekannten Methoden eine neue eigenartige hinzugesellt, um Chlor-, Nitro-, Sulfon- und Alkoxygruppen durch Hydroxyl zu ersetzen. Es wird sich beim Abschnitt C II, Azofarbstoffe, Gelegenheit bieten, auf diesen Gegenstand zurückzukommen.

Bei den Chlorierungen, die in zahlreichen Fällen Anwendung gefunden haben, sowohl bei Farbstoffen als auch bei der Darstellung von Zwischenprodukten, wurde mehrfach statt des freien Chlors das Sulfurylchlorid,  $SO_2Cl_2$ , empfohlen.

Die in ihrer Mannigfaltigkeit unerschöpfliche Methode von Grignard hat für technische Zwecke bisher nur dort Anwendung gefunden, wo es sich um wertvolle chemische Präparate, z. B. Riech- und Heilstoffe, handelt. Für die Teerfarbenindustrie hat das Verfahren zur Darstellung von Aldehyden aus Magnesiumhalogenalkylen(-arylen) und Ameisensäureester im Hinblick auf gewisse aromatische Aldehyde (z. B. o-Nitrobenzaldehyd) Interesse, falls der noch hohe Preis des metallischen Magnesiums seiner technischen Verwendung nicht hindernd im Wege steht.

Im Anschluß hieran noch einige kurze Bemerkungen über die Neuerungen auf dem Gebiete der bei der Teerfarbenfabrikation benutzten Hilfsstoffe.

In der Entwicklung der Schwefelsäureindustrie ist, besonders was die Kontaktmethoden anlangt, ein gewisser Stillstand eingetreten, nachdem durch die vornehmlich von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, den Höchster Farbwerken und dem Verein Chemischer Fabriken in Mannheim ausgebildeten Verfahren die Darstellung des  $SO_3$  eine hohe Stufe der Vollendung erreicht hat. Im Zusammenhang damit haben die Chlorsulfinsäure,  $HSO_3Cl$  (aus  $SO_3 + HCl$ ), und das Sulfurylchlorid,  $SO_2Cl_2$  (aus  $SO_2 + Cl_2$ ), als Hilfsmaterialien in neuerer Zeit mehrfache Verwendung gefunden, erstere für die Zwecke der Sulfonierung, die übrigens in gewissen Fällen einen anderen Verlauf nimmt als bei Anwendung von Schwefelsäure oder Oleum, letztere an Stelle des Chlors zum Chlorieren (s. o.), z. B. zur Darstellung von Monochlorfettsäuren in Gegenwart ihrer Chloride bzw. Anhydride. Nicht ohne Interesse ist auch die Brauchbarkeit des chlorsulfinsauren Natriums,  $NaSO_3Cl$  (aus  $NaCl + SO_3$ ), zur Darstellung von Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid, nach den Gleichungen:



Auf ähnlichen Reaktionen beruht die durch neuere Patente bekannt gewordene Darstellung von Säureanhydriden und Säurechloriden aus den Gemischen der Alkali- und Erdalkalisalze +  $PCl_5$  oder  $POCl_3$  oder  $COCl_2$ .

Von großer Tragweite sind die Ergebnisse der Versuche, die in allerjüngster Zeit angestellt wurden behufs Erzeugung von Salpetersäure aus den Bestandteilen der Luft auf elektrischem Wege. Wenn auch die Landwirtschaft, die in Deutschland bisher etwa  $\frac{4}{5}$  des gesamten aus Chile eingeführten Salpeters verbrauchte, vor allem Ursache hat, über die Erfolge zu frohlocken, die die von ihr nicht immer freundlich behandelte chemische Technik in heißem Bemühen errungen hat, Erfolge, die für alle Zeiten die Menschheit der drohenden Gefahr einer Salpeternot entrücken, so darf auch die Teerfarbenindustrie, neben der Sprengstoffindustrie die Hauptabnehmerin für Salpetersäure, getrost der Zukunft entgegensehen, ohne befürchten zu müssen, daß durch die allmähliche, früher oder später doch unvermeidliche Erschöpfung der chilenischen Salpeterlager die Preise für dieses unentbehrliche Hilfsmittel eine bedenkliche Höhe erreichen. Leider kann Deutschland nicht hoffen, an der Verwertung dieser Erfindung den selbsttätigen Anteil zu nehmen, den wir von ihm, wichtigen technischen Neuerungen gegenüber, gewöhnt sind. In diesem Falle sind bevorzugt die Länder mit „flüssiger Kohle“, deren potenzielle Energie, nach der schließlichen Umwandlung in elektrische Energie, den widerstrebenden Sauerstoff an den Stickstoff kettet; vor allem Skandinavien, die Schweiz und Italien. Für sie gewinnt das Schiller sche: „Aus der Wolke quillt der Segen, strömt der Regen“ einen neuen Inhalt. Die Darstellung des für die Farbenindustrie unentbehrlichen Nitrits, die bisher stets auf dem Wege über den Salpeter erfolgte, wird von den neuesten Fortschritten wohl gleichfalls nicht unberührt bleiben, da das bei der Vereinigung von  $N_2$  und  $O_4$  primär entstehende  $N_2O_4$  durch Einleiten in Alkali in ein Gemisch von Nitrat und Nitrit übergeht, so daß es nur einer rationellen Trennung bedürfte.

Die übrigen Hilfsstoffe, wie  $HCl$ ,  $Cl$ , die Oxydationsmittel  $CrO_3$ ,  $MnO_2$ ,  $KMnO_4$ , die organischen Verbindungen Essigsäure, Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid, Oxalsäure, Benzoylchlorid, Phtalsäureanhydrid usw., haben ihre bisherige Bedeutung bewahrt. Die Versuche, die billig gewordene Ameisensäure statt der Essigsäure zum Acylieren zu benutzen, wurden von verschiedenen Seiten fortgesetzt. Auch an dem Verfahren zur Darstellung von Oxalsäure aus Ameisensäure wurden weitere Verbesserungen erzielt durch Herabsetzung der zur Durchführung der Reaktion erforderlichen Menge Alkali (unter 5%). Auf die neueren Untersuchungen über die Anwendbarkeit der Ameisensäure an Stelle der Wein- und Milchsäure beim Beizen der Wolle mit Chrom kann hier nur hingewiesen werden. Zu den mannigfaltigen Verwendungsarten, die der Formaldehyd seit einer Reihe von Jahren in der Farbenindustrie gefunden hat, ist in jüngster Zeit eine neue

hinzugekommen, nämlich behufs Herstellung von Kondensationsprodukten mit der bisher als Hydro-sulfit bezeichneten Verbindung  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  und dem einen Spaltstück derselben, dem  $\text{NaHSO}_2$ , Sulf-oxvat genannt. Es stehen somit zu Reduktions-zwecken (d. h. zum Ätzen von Farbstoffen sowohl wie zum Verküpen) nunmehr drei ausgezeichnete Mittel zur Verfügung: 1.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ , das entwässerte Hydro-sulfit, beständig gemacht durch Zusatz von Alkali und Glycerin. 2. Die Formaldehydverbindung desselben:  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + 2\text{CH}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{NaHSO}_3 + \text{CH}_2\text{O} + \text{NaHSO}_2 + \text{CH}_2\text{O}$ , das Hydro-sulfit NF der Höchster Farbwerke, und 3. die Formaldehydverbindung des im Hydro-sulfit NF enthaltenen Spalt-stückes:  $\text{NaHSO}_2 + \text{CH}_2\text{O}$ , der Rongalit C der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik. Auf die höchst interessante Darstellung der verschiedenen Verbin-dungen, über die eine umfängliche Literatur besteht, (siehe Ref. diese Z. 18, 586, 587 [1905]), und die durch zahlreiche Patente geschützt sind, kann hier nicht näher eingegangen werden.

### C) Farbstoffe.

Unter den Gegenständen von allgemeinerer Be-deutung haben die Konstitutionsfragen, ferner die Theorien über das Zustandekommen der Färbungen mittels organischer Farbstoffe, sowie die Theorie der Beizenfärbungen einen breiten Raum in den wissen-schaftlichen Erörterungen eingenommen, ohne daß es auf einem dieser Gebiete zu einer völligen Klärung der Meinungen gekommen wäre. Vor allem sei bei dieser Gelegenheit auf die umfassenden Unter-suchungen von von Baeuer hingewiesen, der durch die Einführung der „Carboniumvalenz“ die Schwierigkeiten zu vermeiden sucht, die sich der Erklärung bestimmter Tatsachen und scheinbarer Widersprüche entgegensezten. Über den Inhalt dieser Untersuchungen ist von mir in dieser Zeit-schrift fortlaufend berichtet worden, und ich darf mich daher an dieser Stelle mit einem Hinweis be-gnügen.

#### I. Triphenylmethanfarbstoffe.

Der wundervolle, leuchtende Farbenton der Triphenylmethanfarbstoffe und ihre große Aus-giebigkeit machen es leicht begreiflich, daß die Farb-stoffe dieser Klasse trotz ihrer in mehrfacher Be-ziehung ungenügenden Echtheitseigenschaften auch heute noch in gewaltigen Mengen Verwendung fin-den zum Färben solcher Waren, bei denen die Echtheit eine untergeordnete Rolle spielt, sondern wo es lediglich darauf ankommt, durch die Schönheit der Färbung eine vielfach allerdings nur vorübergehende Wirkung zu erzielen. Auf der anderen Seite aber hat man wohl aus den bisherigen Ergebnissen die Er-kenntnis gewonnen, daß von einem weiteren Ausbau dieses Gebiets für die Technik unter den heutigen Umständen nicht viel mehr zu erwarten ist, da man kaum hoffen darf, in dieser Klasse zu neuen Individuen zu gelangen, die allen gegenwärtigen An-sprüchen hinsichtlich der Echtheit genügen, ohne durch zu hohen Preis die technische Verwendung auszuschließen. Die wesentlichsten bisherigen Fort-schritte bezogen sich auf die Verbesserung der Alkali- und der Waschechtheit der Triphenylmethanfarbstoffe; von geringerem Erfolg waren die Bemühungen,

lichtechte Produkte zu erzeugen. Besonders nachdem es gelungen ist, unter den Anthrachinonab-kommlingen solche zu finden, die, wie z. B. Chini-zaringrün und Alizarinsaphirol, leuchtenden Ton mit Echtheit gegen Licht, Alkali, Seife und Walke verbinden, und die infolge ihrer verhältnismäßig einfachen Darstellungsweise einen mäßigen Preis ge-statten, läßt sich wohl behaupten, daß das Streben nach echten Triphenylmethanfarbstoffen einem drin-genden Bedürfnis nicht mehr entspricht.

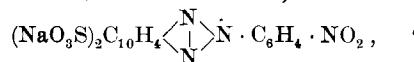
Die bisherigen Annahmen über die Abhängig-keit des Reaktionsverlaufs vom Lösungs- und Konden-sationsmittel bei der Farbstoffsynthese aus Hy-drolen und Derivaten des o- und p-Toluidins haben eine erneute Bestätigung gefunden bei der Darstellung von Farbstoffen aus Tetraalkyldiamido-hydrolen und Dialkyl-p-toluidinen. Der Unter-schied tritt sogar bei den Dialkyl-p-toluidinen, offen-bar infolge des einheitlicheren Verlaufs der Kondensation, noch klarer hervor als bei den Monoalkylderivaten oder gar bei der primären Base selbst, bei der die richtungsbestimmenden Einflüsse noch um die Vorherrschaft kämpfen. Übrigens dürfte die in Patentschriften und neuerdings auch von Friedländer (Bd. 7, S. 135) ver-tretene Ansicht, daß bei der Kondensation von Hy-drolen mit 1,3-Naphtolsulfonsäuren (bzw. deren Äthern) Produkte entstehen, in denen sich die OH-Gruppe in p-Stellung zum Methan-C befindet, sich bei näherer Prüfung kaum als zutreffend erweisen. Bei der Darstellung von Azofarbstoffen aus 1,3-Naphtolsulfonsäuren ist es schon lange und mit Sicherheit bekannt, daß die Azogruppe in o-Stellung zum Hydroxyl tritt. Neuerdings ist eine analoge Erscheinung zutage getreten in einem Falle, der über den Reaktionsverlauf keinen Zweifel übrig läßt, nämlich bei der Kondensation der sogenannten Rhodaminzwischenprodukte (p-Dialkylamido-o-oxy-benzoylbenzoësäuren) mit Phenolen und Naphtolen zu Rhodinen und Rhodolen. Es ist in hohem Maße bemerkenswert, daß das unsubstituierte  $\alpha$ -Naphtol fast ausschließlich und das gewöhnliche Phenol wenigstens teilweise das zur OH-Gruppe o-ständige H-Atom unter Bildung eines Xanthenringes reagieren lassen. Im Einklang steht die Tatsache ferner mit der Entstehung der o-Oxynaphtho-phenzoësäure bei der Kondensation von Phtalsäure-anhydrid mit  $\alpha$ -Naphtol und der schon vor Jahren von O. Fischer und Fränkel ausgeführten Synthese des o-Amidomalachitgrüns aus Michler-schem Hydrol und Anilin. Da die aus 1,3-Methoxy-naphtalinsulfosäure entstehenden Produkte mit den aus 1,3-Naphtolsulfosäuren durch nachträgliche Alkylierung entstehenden identisch sind, so ist anzunehmen, daß auch im ersten Falle das in 2-Stel-lung befindliche H-Atom mit dem Hydrol in Reak-tion tritt.

Interessant sind die in Wasser leicht löslichen ungefärbten Fuchsinspräparate, die aus Fuchsins durch Behandlung mit konz. Salzsäure in der Kälte erhalten werden können, und die dem bisweilen störenden Mangel der Schwerlöslichkeit des gewöhnlichen Fuchsins abhelfen sollen. In der Gruppe der Auramine wurden N-Alkyl-(Äthyl-) und -Ar-alkyl-(Benzyl-)derivate dargestellt, die vor dem gewöhnlichen Auramin den Vorzug größerer Seifen- und Sodaechtheit besitzen sollen.

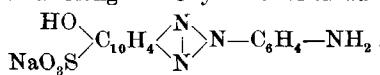
## II. Azo farbstoffe.

Die Azofarbstoffe bilden eine Klasse, die trotz des Indigos, der Alizarin- u. Schwefelfarbstoffe auch heute noch von der allergrößten technischen Bedeutung ist, wenn auch, wie sich dies leicht voraussagen ließ, die Erfindungen, besonders im Bereich der Schwefelfarbstoffe, nicht ohne tiefgreifenden Einfluß auf sie geblieben sind. Aber die außerordentliche Vielseitigkeit sowohl der Darstellung als auch vor allem der Verwendung, die diese Farbstoffklasse vor allen anderen auszeichnet, sorgt dafür, daß für verloren gegangene Provinzen sich immer wieder ein Ersatz findet. Vor allem auffallend, aber wohl verständlich ist der Rückgang der Erfindungen, die sich auf die Darstellung von Polyazofarbstoffen für Baumwolle beziehen. Während in früheren Jahren eine unübersehbare Fülle von Patenten erkennen ließ, mit welchem Eifer die weitere Ausbildung dieses wichtigen Gebiets erstrebte wurde, findet sich gegenwärtig nur wenig, was einer besonderen Beachtung wert erscheint. Meist handelt es sich nicht so sehr um neue Gesichtspunkte als vielmehr um die Benutzung neuer Azo- und Diazokomponenten, wie z. B. das Acetyltriamidobenzol,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} : \text{NH}_2 : \text{NH}_2 = 1 : 2 : 4$ , das Glycin der J-Säure,  $\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} : \text{OH} : \text{SO}_3\text{H} = 2 : 5 : 7$ , der p-Diamidohydrochinondialkyläther bzw. das Acetylderivat desselben oder der entsprechende Nitroamidokörper usw.

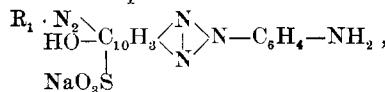
Eine bemerkenswerte Klasse von substantiven, auf der Faser weiter entwickelbaren Monoazoverbindungen stellen diejenigen Baumwollfarbstoffe dar, die auf folgendem Wege gewonnen werden: 1. Kombination von m- oder p-Nitroanilin oder -toluidin mit einer geeigneten Naphthylaminsulfinsäure zu einem o-Amidoazofarbstoff, 2. Oxydation desselben zur Triazoldisulfinsäure, z. B.



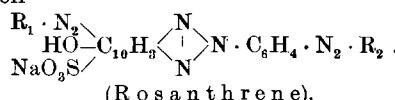
3. Reduktion der Nitro- zur Amidoverbindung und  
4. Verschmelzung zur Oxytriazolsulfinsäure,



Diese läßt sich mittels einer Diazoverbindung überführen in den Körper



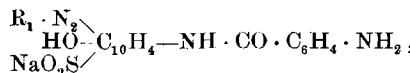
und nach dem Ausfärben wird dieser Monoazofarbstoff weiter entwickelt auf der Faser zum Disazofarbstoff



Nahe verwandt mit den obigen Monoazofarbstoffen sind die z. B. aus Nitrobenzoylamidonaphthsulfinsäuren,



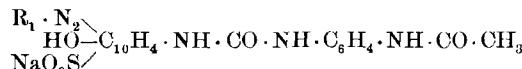
in leicht ersichtlicher Weise zu gewinnenden Farbstoffe von der Konstitution



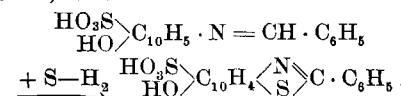
die sich gleichfalls nach dem Ausfärben weiter entwickeln lassen zu Disazofarbstoffen der allgemeinen Formel



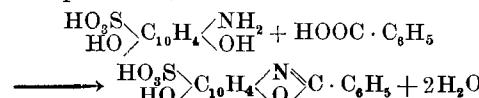
von ähnlichen Echtheitseigenschaften wie die Triazolderivate. Bei den aus J-Säure dargestellten Monoazofarbstoffen der Formel



gelangt die schon aus zahlreichen älteren Patentschriften bekannt gewordene Eigenschaft der J-Säurederivate, substantive Monoazofarbstoffe (Benzoechtfarben - Bayr) zu bilden, erneut zur Anwendung. Die letzterwähnten Farbstoffe, die, wie man sieht, den Übergang zu den oben angeführten Entwicklerfarbstoffen bilden und wohl offenbar auch den Anstoß zu deren Darstellung gegeben haben, können übrigens gleichfalls in der üblichen Weise auf der Faser gekuppelt werden. Nahe verwandt mit den Triazolverbindungen sind ferner auch die aus den Amidothiazolbasen und Nitrobenzoylchlorid durch weitere Reduktion erhaltenen Amidobenzoylamidothiazole und deren Sulfonsäuren, die gleichfalls als Entwicklerfarbstoffe anwendbar sind. Die an sich farblosen Thiazolsulfinsäuren wurden neuerdings dargestellt aus den Benzyliden- und Benzyliderivaten von Naphtylamin-sulfinsäuren oder Amidonaphthsulfinsäuren durch die Einwirkung von Polysulfiden bei höheren Temperaturen, z. B.

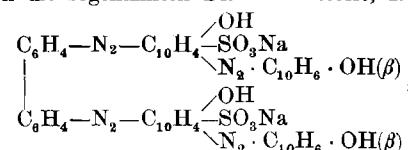


Die den S-entsprechenden O-Verbindungen sind die Naphtoxazole, die nach dem Schema



aus Amidodioxynaphthalinsulfinsäuren gewonnen wurden und in analoger Weise wie die Thiazole und Amidothiazole zur Farbstoffdarstellung sich verwenden lassen.

Die technische Bedeutung aller dieser neueren Entwicklerfarbstoffe liegt darin, daß sie im Gegensatz zu den älteren Farbstoffen dieser Art, unter denen die sogenannten Diaminfarbstoffe, z. B. :



die wichtigsten sind — statt der dunklen, schwarzen, blauschwarzen und blauvioletten — helle, orange und bläulichrote Töne aufweisen und damit eine Lücke ausfüllen, die trotz der Schwefelfarbstoffe es dem Baumwollfärbér bisher nicht ermöglicht hatte, auf billige Weise echte Färbungen der genannten Tonart zu erzielen.

Von großem technischen Interesse sind auch die Fortschritte, die in letzter Zeit auf dem Gebiete

der einfachsten Eisfarben erzielt worden sind. Die Anwendbarkeit des an sich sehr einfachen Verfahrens zur Erzeugung von brauchbaren Färbungen auf Baumwolle durch Kombination einer Diazo-verbbindung mit einer Azokomponente auf der Faser war bedingt einerseits natürlich durch die Echtheitseigenschaften (vor allem auch Sublimierechtigkeit), andererseits aber auch durch die Möglichkeit, in einfacher Weise durch Ätzungen Weiß- und Bunt-effekte hervorzubringen. Nachdem diese letzteren Schwierigkeiten, wie schon früher erwähnt, durch die weitere Vervollkommnung der Hydrosulfitätzmethoden als beseitigt gelten können, hat man neuerdings auch die schwerer ätzbaren Nuancen auf Baumwolle mittels des genannten Verfahrens erzeugt, wie z. B. das *a*-Naphylamingranat oder -bordeaux und das Chrysoidinpuce (aus Chrysoidin + p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid), das als Disazofarbstoff auch Halbätzen zuläßt, ferner das Rotbraun aus p-Nitranilindiazo-o-toluidin +  $\beta$ -Naph-tol sowie das Echtgranat aus m-Amidoazotoluol.

Die nachchromierbaren Azofarbstoffe auf Wolle haben ihre große Bedeutung nicht nur beibehalten, sondern es ist sogar möglich gewesen, ihre Wichtigkeit noch zu erhöhen durch Auffindung neuer Diazo- und Azokomponenten, wie z. B. die o, o-Diamidophenol-p-sulfonsäure, die o,o-Diamido-1-chlorbenzolsulfonsäure, die 1,3-Diamido-4-chlorbenzol-5-sulfonsäure, die m-Phenyldiamindisulfon-säure einerseits, die Triamidobenzole und deren Acetylverbindungen, die Dioxynaphtaline (1,5; 1,6; 1,7; 2,6) und Amidonaphthole (1,5; 2,6; 2,7) sowie ihre Sulfonsäuren, ferner p-Kresol, die m-Amido-phenole (-Kresole), m-Oxydiphenylamin, Acidyl-p-aminophenol usw. andererseits. Zwei Erfundungen der letzten Jahre, die gleichzeitig auch wissenschaftliches Interesse beanspruchen, seien hier besonders erwähnt. Sie beziehen sich beide auf die Darstellung der wichtigen o-Oxyazofarbstoffe. Die ältere beruht auf der Erkenntnis, daß Diazoverbindungen, in denen sich die Sulfon-, Nitro- oder Alkoxygruppe oder ein Halogen in o-Stellung zur Diazogruppe befindet, sehr starke Neigung zeigen, unter der Einwirkung von säurebindenden Mitteln wie Acetat, Bicarbonat, Soda, Magnesia und dgl. in o-Oxydiazo-verbindingen überzugehen, in denen  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{NO}_2$ , Halogen usw. durch OH ersetzt ist. Durch Hinzufügen von Oxydationsmitteln wie Cl oder  $\text{H}_2\text{O}_2$  läßt sich die hierbei aus der Diazosulfonsäure entstehende  $\text{SO}_3$  unschädlich machen. Diese Erfindung ermöglicht z. B. die Darstellung der 2-Diazo-1-naph-tol-6-sulfonsäure aus der 2-Naphylamin-1,6-disul-fonsäure oder der 2-Naphylamin-1-chlor-6-sulfon-säure. Die gleichen Diazonaphtholsulfonsäuren lassen sich auf einem anderen Wege, nach der 2. hier zu erwähnenden Reaktion gewinnen. Die früheren Versuche, o-Amidonaphtol-(1, 2- und 2,1-)sulfonsäuren zu diazotieren, waren bisher an dem abnormalen Verlauf des Prozesses, den man der leichten Zersetzungkeit der entstandenen Diazonaphtholsulfonsäuren zuschrieb, gescheitert. Daß diese aber tatsächlich gar nicht so leicht zersetzt sind, wie man früher vermutete, wird bewiesen durch die Möglichkeit, sie mittels des gewöhnlichen Nitriergemisches zu nitrieren. Bezuglich der 1,2-Amidonaphtholsulfon-säuren wurde gefunden, daß bei Anwendung von organischen statt der Mineral-Säuren die Diazotie-

rung wesentlich glatter und rascher verläuft. Auf-fallenderweise besitzen die so erhältlichen Diazo-verbindingen ein verhältnismäßig geringes Kupplungsvermögen, indem sie nur mit dem reaktions-fähigen Resorcin und auch mit diesem nur in alkali-scher Lösung zu regulären Azofarbstoffen, nicht aber mit *a*- oder  $\beta$ -Naphtol zusammentreten. Von noch größerer Bedeutung ist die Beobachtung, daß die normale Einwirkung der salpetrigen Säure auf 1,2- und 2,1-Amidonaphtholsulfonsäuren erheblich begünstigt wird durch die Gegenwart von metallischem Kupfer oder dessen Salzen. Da die o-Amidonaphtholsulfonsäuren leicht zugänglich sind (durch Reduktion entweder der Nitrosonaphtholsulfon-säuren oder der entsprechenden o-Oxyazofarbstoffe), so bedeutet diese neue Variation der Diazotierung eine wichtige Bereicherung der zur Darstellung von nach-chromierbaren o-Oxyazofarbstoffen verfügbaren Dia-zokomponenten, unter denen bisher fast ausschließlich die Derivate des o-Amidophenols zur Verwen-dung kommen konnten.

Den Schwierigkeiten beim Färben mit dem schwer löslichen Säurealizarinschwarz (o-Diamido-phenol-p-sulfonsäure[tetrazotiert] + 2 Mol.  $\beta$ -Naph-tol), das wegen seiner Lichtechnik auch zum Färben von Militärtuchen zugelassen wurde, hat man durch Behandlung des Farbstoffes mit Bisulfit und darauf mit Mineralsäuren erfolgreich abgeholfen.

Unter den direkt auf Beizen ziehenden Woll-azofarbstoffen sind in neuerer Zeit auch vielfach ge-mischte Disazofarbstoffe, die sich von Diaminen, wie Benzidin oder Phenylendiamin ableiten, und den Salicylsäure- (bzw. Kresotinsäure-) Rest enthalten, vorgeschlagen worden.

Es ist im Hinblick auf die in der Regel wenig befriedigenden Echtheitseigenschaften der gewöhnlichen sauren Wollazofarbstoffe, bei denen insbesondere die Seifen-, Walk-, Wasser- und Potting-echtheit zu wünschen übrig läßt, nicht zu verwundern, daß sie gegenüber den wesentlich echteren nachchromierbaren Azofarbstoffen, deren Darstel-lung sowohl als auch Anwendung (im Einbadver-fahren) sich höchst einfach gestaltet, ein wenig ins Hintertreffen gekommen sind, was sich sehr deutlich auch in der Patentliteratur ausprägt. Was den neueren unter ihnen noch zu einem Interesse verhilft, das sind die besonderen Verwendungsarten, z. B. im Wolldruck, oder ihr besonderer Farbenton (gelb oder grünlich blau) und ein gutes Egali-sierungsvermögen, Bedingungen ihrer Brauchbar-keit, die besonders von den Chromotropfarbstoffen (neuerdings auch aus Chlorechromotropsäure) mehr oder minder weitgehend erfüllt werden.

Auch auf einem anderen für die Azofarbstoffe von Jahr zu Jahr wichtiger werdenden Gebiete macht sich das Streben nach erhöhter Echtheit gel-tend. Das sind die Lackfarben. Es handelt sich hier in der Regel um einfache Monoazofarbstoffe, zu denen als Diazokomponenten außer den gewöhnlichen aromatischen Aminen der Benzol- und Naph-talinreihe, sowie ihren Sulfon- und Carbonsäuren und Ätherderivaten, mit Vorliebe ihre Nitro- und Chlorsubstitutionsprodukte (p-Nitranilinsulfonsäure, o-Nitranilin-p-sulfonsäure, Mono- und Dichloranilin-sulfonsäure, Chlornitraulin-sulfonsäure, Trichlor-anilin, Nitrotoluidin) Verwendung finden und als Azokomponenten, außer  $\beta$ -Naphtol und den gewöhn-

lichen Naphtolsulfonsäuren, die  $\beta$ -Oxynaphthoësäure, Nitro-m-phenylendiamin und dessen Disulfonsäure, für gelbe Lacke die Phenylmethylpyrazolone, die in letzter Zeit, wohl infolge der Verbilligung des Acetessigesters, in verstärktem Maße als Azokomponenten benutzt werden, ebenso wie auch die Indole. Die Anforderungen, die an derartige Lacke gestellt werden, sind außerordentlich mannigfaltig, je nach dem Zweck, dem sie dienen sollen, ob zum Anstrich von Holz oder zur Herstellung von öl- oder spritlöslichen Farben, oder zum Buch- und Steindruck, oder für die Tapeten- und Papierfärberei und dgl. Die schon seit längeren Jahren aus den gewöhnlichen Ponceaux gebildeten Lacke erweisen sich in der Regel nicht als genügend lichtecht, was z. B. bei ihrer Verwendung im Tapetendruck sehr störend hervortritt. Die in neuerer Zeit hergestellten Lacke weisen in dieser Richtung wesentliche Fortschritte auf, so daß die Teerfarbstoffe wie im Zeugdruck, so auch im Buch-, Stein- und Tapetendruck die anorganischen Verbindungen, deren Anwendung in hygienischer Hinsicht bisweilen nicht unbedenklich erscheint, zu verdrängen beginnen.

(Schluß folgt.)

## Praktische Beiträge zur Bleikammer-theorie.

Von Fabrikdirektor Dr. SIEGMUND LITTMANN.

(Eingeg. d. 17./4. 1906.)

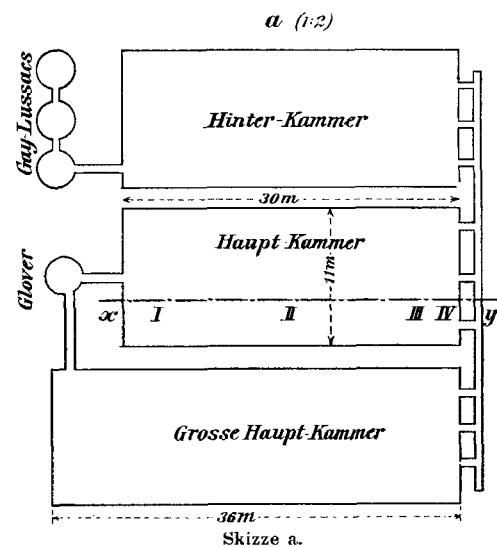
Anlässlich Ausschaltung einer Hauptkammer behufs Reparatur derselben, oblag mir ungefähr vor Jahresfrist die Pflicht, den weiter arbeitenden Teil des Systems nach Möglichkeit produktiv zu gestalten. Die Gelegenheit kam mir auch willkommen, um eine Reihe von längst projektierten Versuchen auszuführen, über welche ich teilweise bereits in meinen jüngst veröffentlichten Studien über das „Verhalten des Selen im Schwefelsäurebetriebe“<sup>1)</sup> Mitteilungen machte. — Gewissermaßen als Fortsetzung derselben soll nun auch über die Resultate einer Versuchsreihe zur Beurteilung der Bleikammerreaktionen selbst berichtet werden. Diese war bereits vor Jahresfrist in dem hier dargelegten Maße vollständig beendigt; ich zögerte mit der Publikation, da ursprünglich eine allgemeine Erweiterung geplant war, woran mich jedoch Berufstätigkeit verhinderte. — Obwohl sich nun die Versuche nur im bescheidenen Rahmen bewegen, und deren Ergebnisse auch von bereits bekannten Tatsachen kaum abweichen, erschien mir eine Veröffentlichung doch nicht für überflüssig: müssen ja bedauerlicherweise noch so manche Widersprüche entwirrt werden, bei welchen es dem Praktiker oft ganz unerklärliech erscheint, warum bezüglich so einfacher Fragen die Theorie noch immer kein unanfechtbares Positivum, ja nicht einmal annäherungsweise eine Norm schaffen konnte.

Von ausführlichen Literaturangaben habe ich abgesehen, da ja diesbezüglich nahezu verschwende-

risch ausgestattete Werke zur Verfügung stehen (Lunge, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation, Trautz<sup>2)</sup>, Zur physikalischen Theorie des Bleikammerprozesses).

Der von mir eingeschlagene Weg war der, daß ich an zahlreichen bestimmten Orten ein und denselben Längsschnittes im Innern einer Hauptkammer, aber unter verschiedenen Betriebsbedingungen, die daselbst gebildete Säure in Glasgefäßen auffing. Lunge hält diese Beobachtungsweise für verfehlt. Die hier mitgeteilten Ergebnisse sollen selbst dafür sprechen, ob sie wirklich wertlos ist zur Beurteilung der Reaktionen in den Kammern, oder ob etwa dieser Weg bei zielbewußter Anordnung nicht weitgehenderen Einblick gestattet und auch einwandfreier ist, als Gasanalysen und Temperaturbestimmungen allein. Allerdings könnte man leicht auf Irrwege geraten oder zu ganz entgegengesetzten Resultaten kommen (H. A. Smith, Maclear usw.), wenn man etwa aus der aufgefängenen Säuremenge und dem Nitrosegehalt allein Schlüsse ziehen wollte, ohne entsprechende Kontrolle und Heranziehung sonstiger qualitativer und quantitativer Beobachtungen, hauptsächlich aber faktischer Betriebsergebnisse der unterschiedlichen Bedingungen arbeitenden Kammer.

Um langwierige Beschreibungen der Versuchsreihe zu umgehen, möchte ich beistehende Skizzen zu Hilfe nehmen und gleichzeitig für die später folgenden Diagramme einige Bezeichnungen einführen.



Skizze a zeigt die Anordnung des Gesamtsystems. Hiervon ist die Mittelkammer als Versuchskammer benutzt worden. Die Kammern sind wohl etwas breiter (11 m), als man sie zurzeit baut, zeigen aber sonst nichts Anormales. Die Versuchskammer ( $7 \times 30 \times 11 \text{ m} = 2300 \text{ cbm}$ ) ist genau so groß, wie die darauf folgende Hinterkammer. Für unsere Versuche kommt eigentlich nur dieses Zweikammersystem in Betracht; allerdings ist in diesem Falle die Hinterkammer etwas zu groß. Es sind drei große, gut arbeitende Gay-Lussacs mit Koksfüllung vorhanden, also in jeder Beziehung mehr als ausreichend.

<sup>1)</sup> Diese Z. 19, 1039 (1906).

<sup>2)</sup> Z. physikal. Chem. 47, 513 (1904).