

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

Organ des Vereins deutscher Chemiker.

XX. Jahrgang.

Heft 11.

15. März 1907.

Alleinige Annahme von Inseraten bei August Scherl, G. m. b. H., Berlin SW 68, Zimmerstr. 37/41 und Daube & Co., G. m. b. H., Berlin SW 19, Jerusalemerstr. 53/54

sowie in deren Filialen: **Bremen**, Obernstr. 16. **Breslau**, Schweidnitzerstr. 11. **Chemnitz Sa.**, Marktgräfchen 3. **Dresden**, Seestr. 1. **Elberfeld**, Herzogstr. 38. **Frankfurt a. M.**, Kaiserstr. 10. **Halle a. S.**, Große Steinstr. 11. **Hamburg**, Alter Wall 76. **Hannover**, Georgstr. 39. **Kassel**, Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.**, Hohestr. 146. **Leipzig**, Petersstr. 19/1. **Magdeburg**, Breiteweg 184, I. **München**, Kaufingerstr. 25 (Domfreiheit). **Nürnberg**, Kaisestr. Ecke Fleischbrücke. **Strassburg i. E.**, Gießhausgasse 18/22. **Stuttgart**, Königstr. 11, I. **Wien I**, Graben 28. **Würzburg**, Franziskanergasse 5 $\frac{1}{2}$ . **Zürich**, Bahnhofstr. 89.

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 10.50 M für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

## I N H A L T:

C. Schwalbe: Rote, schwefelhaltige Farbstoffe 433.

W. Massot: Fortschritte auf dem Gebiete der Faser- und Spinnstoffe im Jahre 1906 437.

G. Plath: Über die Verwendung und Prüfung der Steinzeug-Exhaustoren im Heiß-Gas Betrieb 444.

H. Noll: Die Reinigung des Trinkwassers 448.

### Referate:

Cellulose, Faser- und Spinnstoffe (Papier, Celluloid, Kunstseide) 449; — Teerdestillation; organische Präparate und Halbfabrikate 462.

### Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau: Zinkerzeugung im Jahre 1906; — Verschiffungen von Zinn; — Calciumcarbid; — Die Aluminiumindustrie der Vereinigten Staaten von Amerika; — Die Kupferproduktion der Vereinigten Staaten; — Neu-York; — Kanada 470; — Argentinische Republik; — Chilesalpeter i. J. 1906. — Australischer Bund: Zolltarifierung von Waren — Kohlenausfuhr Großbritanniens i. J. 1906; — Über Tonlagerstätten in der Manschurie; — Mailand; — Wien 471; — Bern; — Die Kohlenproduktion im Deutschen Reich i. J. 1906; — Ein- und Ausfuhr Deutschlands von Stein- und Braunkohlen i. J. 1906; — Spiritus und Sprit 1906 472; — Zur Erneuerung der Spirituszentrale; — Hopfenbau in Deutschland; — Projekt einer Hamburger Metallbörsen; — Berlin; — Heilbronn; — Handelsnotizen 473; — Dividenden 474; — Aus anderen Vereinen: Generalversammlung des Vereins der Stark-interessenten in Deutschland; — Verbaud der Kartoffeltrockner 475; — Verein deutscher Eisenhüttenleute; — Generalversammlung des Vereins der Deutschen Zuckerindustrie in Berlin; — Personal- und Hochschulnachrichten; — Büchersprechungen 476; — Patentlisten 477.

### Verein deutscher Chemiker:

Geschäftsordnung für das Adressenverzeichnis 480.

## Rote, schwefelhaltige Farbstoffe.<sup>1)</sup>

Von Dr. C. SCHWALBE in Darmstadt.

(Eingeg. d. 30./I. 1907.)

Mit der Einführung der Anilinfarben beginnen die Klagen über die relative Unechtheit dieser den alten Holzfarben an Klarheit und Feuer des Farbentonos so weit überlegenen Kunstprodukte. Erst in den letzten Jahrzehnten ist es der unablässig vorwärts strebenden Farbenindustrie gelungen, nicht nur für Wolle Farben von hoher Echtheit zu fabrizieren, sondern solche auch für die Zwecke der Baumwollfärberei darzustellen. In neuester Zeit haben sich für Baumwolle besonders drei Klassen von Farbstoffen als wertvoll erwiesen: Die unlöslichen Azofarben, die Indanthrenfarben und die Schwefelfarben. Ist es für die erstgenannte Klasse charakteristisch, daß man den Farbstoff auf der Faser erst aus den Komponenten (z. B. Pararot aus diazotiertem p-Nitranilin und  $\beta$ -Naphthol) erzeugt, so kann als wichtigstes Merkmal der zweiten Klasse gelten, daß die Indanthrenfarben, ähnlich wie der Indigofarbstoff, lösliche Leukoformen bilden, die man in der „Küpe“ der Faser einverleiben und späterhin durch

Oxydation an der Luft zum unlöslichen Farbstoff entwickeln kann.

Auch die dritte Klasse endlich, die Schwefelfarben, könnte man als Küpenfarbstoffe auffassen, da auch sie eine wasserlösliche Leukoform bilden, in dieser Form auf die Faser gebracht werden und sich als unlösliches Pigment durch Wirkung des Luftsauerstoffs abscheiden.

Aber die Darstellung der Leukoform ist so eigenartig, daß man diese Farbstoffe als besondere Klasse abtrennen muß. Während bei den Küpenfarbstoffen, z. B. dem Indigo, Eisenvitriol und Kalk, Zinkstaub und Kalk, Hydrosulfit oder gärende Flüssigkeiten als Reduktionsmittel dienen, lassen sich die Schwefelfarben durch wässrige Schwefelnatriumlösungen in die Leukoform überführen und aus Schwefelnatriumlösungen färben.

Dieser interessanten Farbstoffklasse fehlten bis vor kurzem noch gänzlich die roten Farbtöne, nur schwarz, grau, blau, braun, gelb und grün waren vertreten. Bei den durchschnittlich sehr guten Echtheitseigenschaften der Schwefelfarbstoffe ist das wichtige Problem der Herstellung eines roten Schwefelfarbstoffes auf das eifrigste von den Farbenfabriken und den Privaterfindern umworben worden. Eine außerordentlich originelle Lösung des Problems ist schließlich auf einem ganz anderen Gebiete, als dem der typischen Schwefelfarben, gefunden worden, indem es Friedlaender in Wien gelang, ein schwefelhaltiges, rotes

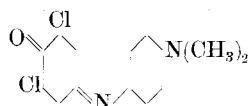
<sup>1)</sup> Vortrag, gehalten vor der Ortsgruppe Darmstadt des Oberhessischen Bezirksvereins. Vgl. diese Z. 1907, 256.

Analogon des Indigofarbstoffes von geradezu einzig dastehenden Echtheitseigenschaften darzu stellen.

Vor Besprechung dieses schönen Erzeugnisses synthetischer Arbeit verlohnt es sich, die verschiedenen Forschungsrichtungen zu kennzeichnen, durch welche man zu einem roten Schwefelfarbstoff zu gelangen hoffte.

Die Schwefel-Schwefelalkalischmelze organischer Stoffe scheint auf gewaltsame Weise Sulfhydratgruppen in das Molekül zu schaffen. Nach der herrschenden Anschauung sind die Schwefelfarben in ihrer Leukoform Mercaptane, die an der Luft der typischen, so außerordentlich leicht und rasch eintretenden Oxydation zu den Disulfiden unterliegen. Bei dem systematischen Verschmelzen der technisch zugänglichen organischen Materialien mit Schwefel und Schwefelnatrium, wie es nach den ersten Erfolgen des Vidal schwartz und des Immediatschwartz von den Farbenfakriken unternommen wurde, ließen sich bald einige Gesetzmäßigkeiten feststellen. So scheinen Hydroxyl- und Amidogruppen in Parstellung der Ausgangsmaterialien die Bildung schwarzer Farbstoffe, die Stellung der Substituenten in Metaposition dagegen die Entstehung brauner Farben zu begünstigen<sup>2)</sup>. Nach Barillet<sup>3)</sup> kommt der acetylierten Amido-gruppe eine den Farbtönen aufhellende Wirkung zu: p-Nitranilin gibt schwarze, acetyliertes p-Nitranilin gelbe Farbstoffe. Barillet hat diese Beobachtung auf das Safranin übertragen, das Verschmelzen eines acetylierten Safranins ergab ihm jedoch nur ein rötliches Braun. Die Acetylgruppe hat also nicht die Nuance nach Gelbrot verschoben, der Farbenton des Safranins war nur unwesentlich und dazu ungünstig verändert worden.

Von anderer Seite<sup>4)</sup> wurden ähnliche Beobachtungen beim Verschmelzen von Farbstoffen gemacht. Das blaue Indophenol der untenstehenden Formel ergibt in der Schwefelschmelze einen chlorfreien, blauen



Schwefelfarbstoff. Man konnte also hoffen, aus roten Farbstoffen durch Anwendung der Schwefelschmelze zu roten Schwefelfarben zu gelangen. Bis zu einem gewissen Grade hat sich dieser Gedankengang verwirklichen lassen. Durch gemeinsame Oxydation von Dichlor-p-amidophenol und m-Toluylendiamin kann man ein Indophenol, durch dessen Verkochen mit Weldonschlamm ein zweifach gechlortes Azin erhalten, bei dessen Schwefelung in der Tat ein borddeauxfarbener Schwefelfarbstoff entsteht. Dieser Erfindungsge-danke ist in mannigfaltiger Weise variiert worden<sup>5)</sup>. Bei chlorhaltigen Materialien geht die Einführung von Sulfhydratgruppen infolge des Ersatzes von Cl

<sup>2)</sup> Vgl. hierzu Friedlaender, diese Z. 1906, 617.

<sup>3)</sup> Rev. mat. col. 7, 6—9 (1903).

<sup>4)</sup> Z. f. Farbenchemie 3, 132.

<sup>5)</sup> Höchster Farbwerke, deutsche Patentanmeldung 19 071 vom 12./I. 1904; Z. f. Farbenchemie 4, 465.

durch SH anscheinend mit besonderer Leichtigkeit vor sich, immerhin konnte man hoffen, auch aus chlorfreien roten Farbstoffen zu gleichfalls roten Schwefelfarben zu gelangen.

Insbesondere hat man rote Farbstoffe der Safraninreihe<sup>6)</sup> verschmolzen und ist nach Angabe der Patentliteratur zu rötlichen, bzw. rotvioletten Schwefelfarben gelangt. Auf einem der skizzierten Wege mag die stattliche Reihe der Thiogen-violett und der Thiogenpurpur<sup>7)</sup> der Höchster Farbwerke erschmolzen sein. Den Thiogenpurpur, ein sehr blaustichiges Rot, ergibt bei der Nachkupferung auf der Faser mit Kupfersulfat — eine Operation, die besonders in den Anfängen der Schwefelfärbereiindustrie üblich war — ein Blauviolett. Die Höchster Farbwerke haben nun die merkwürdige Beobachtung gemacht, daß ein Zusatz von Kupfer in Form von Kupfersulfat oder Schwefelkupferpaste zur Schmelze die Nuance des Farbstoffes in entgegengesetzter Richtung beeinflußt, sie nach Rot treibt.<sup>8)</sup>

In vorstehendem sind die durch Schwefelschmelze erzielten Resultate angedeutet worden. Aber auch auf dem Wege der direkten Synthese hat man rote Schwefelfarben darzustellen versucht. Die einfachsten Azofarben sind gelb bis rot. Ersetzt man nun z. B. Phenolkomponenten durch Thiophenolkomponenten, so sollte man zu Farbstoffen mit SH-Gruppen, also zu Schwefelfarben gelangen können. Aber es scheint, daß es sehr auf Zahl und Stellung der Mercaptangruppen ankommt, wenn die charakteristische Eigenschaft der typischen Schwefelfarben: glatte Löslichkeit in Schwefelalkali und rasche Oxydation der Leukoverbindung zum Farbstoff zum Vorschein kommen soll. Ein weiteres Bedenken gegen SH-haltige Azofarbstoffe; die Reduzierbarkeit der Azogruppe besteht nicht zu Recht. Die Erfahrung hat gelehrt, daß die Azogruppe von Schwefelnatriumlösungen nur schwer oder gar nicht angegriffen wird.

Friedlaender<sup>9)</sup> hat einige interessante Synthesen von sulfhydrathaltigen Azofarbstoffen ver-

<sup>6)</sup> Z. B. Violett aus Phenosafranin, Höchster Farbwerke, Franz. Patent Nr. 350 086; Z. f. Farbenchemie 5, 10. Ferner deutsche Patentanmeldungen der gleichen Firma Nr. 19 969 vom 16./3. 1905; Z. f. Farbenchemie 5, 329 und Nr. 18 955 vom 6./11. 1905; Z. f. Farbenchemie 5, 70. Rotviolett aus Phenosafranol, D. P. A. Nr. 19 032 vom 28./6. 1904; Z. f. Farbenchemie 5, 387. Bordeauxroter Schwefelfarbstoff aus alkyliertem Azin, Höchster Farbwerke Nr. 20 290 vom 6./6. 1905; Z. f. Farbenchemie 5, 388. Blauroter Schwefelfarbstoff aus Oxyphenylrosindulin, Kalle & Co., deutsche Patentanmeldung K. 27 201 vom 19./1. 1901; Z. f. Farbenchemie 3, 223. Violetter Schwefelfarbstoff aus gechlortem Indophenolen, Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Franz. Patent Nr. 339 156; Z. f. Farbenchemie 4, 154.

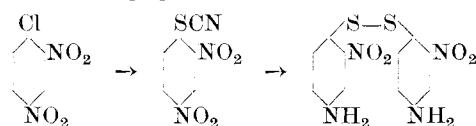
<sup>7)</sup> Vgl. Muster in Z. f. Farbenchemie 4, 482, ferner Zirkular Nr. 489 der Höchster Farbwerke.

<sup>8)</sup> Deutsche Patentanmeldung F. 19 958 und 19 959 vom 14./3. 05; desgl. F. 20 243; F. 21 155 vom 15./1. 06. Vgl. Z. Farbenchemie 5, 88, 89, 388.

<sup>9)</sup> P. Friedlaender u. F. Mauthner, Z. f. Farbenchemie 3, 1060—1066 (1904).

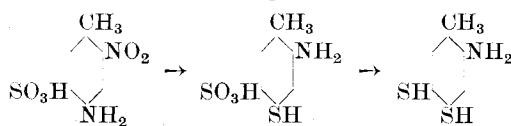
öffentlicht. So wurde z. B. Thiobrenzkatechin in der Form des Dioxydiphenyldisulfides mit 2 Mol. diazotierter Naphthionsäure oder mit diazotiertem Benzidin gekuppelt. Die entstehenden gelbbraunen Azofarbstoffe lösten sich mit violetter Farbe in Schwefelnatrium; durch den Luftsauerstoff geht die Farbe wieder nach Gelbbraun zurück.

Die Oxydation geht jedoch für technische Verwendung, abgesehen von den nicht genügend substantiven und Echtheitseigenschaften und vom Preise der Farbstoffe, nicht rasch genug vor sich. Bei den eben erwähnten Farbstoffen befindet sich die Mercaptangruppe im Molekül des Komponenten. Die Gesellschaft für chemische Industrie in Basel<sup>10)</sup> hat rote Azofarbstoffe dargestellt, welche die Mercaptangruppe im Molekül der zu diazotierenden Base enthalten. Aus Dinitrochlorbenzol lässt sich mit Rhodansalzen eine Rhodanverbindung gewinnen, deren Reduktion mit



Schwefelammon über das Mercaptan zum Dinitrodiaminodiphenyldisulfid führt. Dieses kann diazotiert und z. B. mit  $\beta$ -Naphthylamin gekuppelt werden. In den Handel scheinen die nach den Angaben der Patentschriften entstehenden Farbstoffe nicht gekommen zu sein.

Einen roten Azofarbstoff mit zwei Mercaptngruppen hat Fichter<sup>11)</sup> erhalten. Aus einer Nitrotolidinsulfosäure erhielt er über die Diazoverbindung eine Aminomercaptansulfosäure, aus dieser



über das Sulfochlorid ein Aminodimercaptan, dessen Diazotierung und Kuppelung mit  $\beta$ -Naphthylamin einen roten, schwefelhaltigen Azofarbstoff, der relativ rasch vom Luftsauerstoff oxydiert wird. Nicht nur in das Molekül von Azofarbstoffen hat man SH-Gruppen einzuführen versucht. Zu roten Schwefelfarben haben diese interessanten synthetischen Versuche nicht geführt. Hier sei nur auf Gnehms<sup>12)</sup> Synthese eines blauen Schwefelfarbstoffs hingewiesen. Durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak wurden dem Methylenblau zwei Methylgruppen entzogen, so daß ein Produkt mit freier Amidogruppe entstand, die diazotiert und nach der Leuckartschen Methode in Sulfhydrat übergeführt, dem Molekül die typischen Eigenschaften eines Schwefelfarbstoffes verlieh.

Aus allen bisher erwähnten Synthesen geht hervor, von welch ungeheurer Wichtigkeit eine technisch brauchbare allgemeine Methode zur Gewinnung aromatischer Mercaptane

<sup>10)</sup> Z. f. Farbenchemie **3**, 189; **5**, 357, Aufsatz von A. Müller.

<sup>11)</sup> Chemiker-Zeitung 1906, 835, diese Z. 1906, 1211.

<sup>12)</sup> Berl. Berichte **39**, 1016—1020, 1020—1022 (1906).

wäre. Die zurzeit verfügbaren Methoden für Darstellung dieser Körperklasse lassen sich in drei Gruppen einteilen. Aromatische Chlornitroverbindungen sind das Ausgangsmaterial für die erste Gruppe. In diesen Stoffen läßt sich zuweilen z. B. beim Chlornitrobenzol Chlor durch Schwefel ersetzen, es entsteht im angezogenen Beispiel mittels Natriumdisulfid nach Blanksma Dinitrodiphenyldisulfid, eine Verbindung, die sich leicht zum Mercaptan reduzieren läßt. Die Chlornitroverbindungen lassen sich ferner, wie schon erwähnt wurde, leicht mit Rhodansalzen im Rhodanverbindungen überführen, deren Reduktion unter gewissen Bedingungen zu Mercaptanen führt.

Bei den Verfahren der zweiten Gruppe handelt es sich um die Reduktion der leicht zugänglichen Sulfosäuren. Mit Chlorphosphorverbindungen wird zunächst das Säurechlorid erhalten, dessen Reduktion mittels Zinkstaub oder neuestens nach Fichter mittels des elektrischen Stromes das Mercaptan ergibt. Versuche, die einfache zum Phenol führende Alkalischmelze der Sulfosäuren in analoger Weise statt mit NaOH mit NaSH durchzuführen — wegen der Zersetzung des Natriumsulfhydrates muß Druck angewendet werden —, haben bisher technisch verwertbare Resultate nicht gezeigt<sup>13)</sup>. Die dritte Gruppe von Verfahren hat als Ausgangsmaterial die aromatischen Amine. Diese werden diazotiert. Man verwandelt nun die Diazoniumverbindung entweder nach Gattermann mit Kupferpulver und Schwefeldioxyd in die leicht reduzierbaren Sulfinsäuren oder stellt durch Einwirkung von Xanthogenat nach Leuckart die leicht durch alkoholische Kalilauge spaltbaren Xanthogenester der Sulfhydrate dar. Endlich können die Diazoverbindungen nach einem von Gattermann angegebenen Verfahren in die Rhodanverbindungen übergeführt werden, deren Reduktion, wie schon mehrfach erwähnt, Mercaptane ergibt. Die letztgenannte Methode dürfte vielleicht zurzeit als die brauchbarste gelten müssen. Weitere Verbesserungen dieser Verfahren sind eine zwingende Notwendigkeit für die Synthese der Schwefelfarben.

Intensiv rote typische Schwefelfarben existieren, abgesehen vom Thiogenpurpur, noch nicht, wohl aber sind die Färber mit einem hervorragend echten schwefelhaltigen Analogon des Indigofarbstoffes beschenkt worden. Friedlaender<sup>14)</sup> hat 1905 die Thiosalicylsäure



die z. B. aus diazotierter Anthranilsäure durch Umsetzung mit Rhodansalzen und Behandlung der entstehenden o-Rhodanbenzoësäure mit Schwefelnatrium erhalten werden kann, mit Chloressigsäure bei Gegenwart von Alkali kondensiert zur Phenylthioglykolcarbonsäure

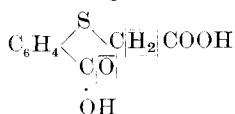


Wird diese Verbindung mit Alkalien behandelt,

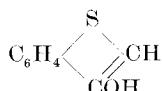
<sup>13)</sup> Schwalbe, Berl. Berichte **39**, 3102 bis 3105 (1906).

<sup>14)</sup> Berl. Berichte **39**, 1060—1066 (1906).

so tritt unter Abspaltung von Wasser ein Ringschluß ein unter Bildung der Säure



Beim Freimachen aus ihrem Salz verliert diese Säure, die Friedlaender  $\alpha$ -Oxythionaphthen-carbonsäure nennt, leicht Kohlendioxyd, und es entsteht



Thioindoxyl oder  $\alpha$ -Oxythionaphthen. Schon an der Luft färbt sich dieser Körper rot, mit Oxydationsmitteln: Ferricyankalium oder Bichromat<sup>15)</sup> geht er in einen roten Farbstoff über,



das Thioindigorot, ein in Wasser unlösliches Produkt, das in Teigform von der Firma Kalle & Co. in den Handel gebracht wird. Das Thioindigorot ist ausgezeichnet durch die gelbrote, starke Fluoreszenz der im durchfallenden Licht bläulich-roten Chloroformlösungen. Bemerkenswert vor allem aber ist es durch die geradezu unerreichte Echtheit gegen Licht, Wäsche, ja gegen Chlor. Letztere Echtheit ist um so auffallender, weil der analog konstituierte Indigo gegen Halogen recht empfindlich ist. Thioindigorot ist dem Indigo ferner durch seine Reibechtheit überlegen und ist im Gegensatz zu diesem beständig gegen Salpetersäure.

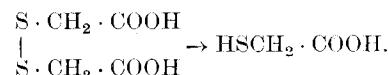
Interessant sind die Färbemethoden des neuen Produktes. Man färbt Thioindigorot einmal wie Indigo aus der Hydrosulfitküpe, man kann es aber auch aus seiner Schwefelnatriumlösung färben. Bei richtiger Wahl der Konzentration des Schwefelnatriums soll sich sogar Wolle so färben lassen. Im Zeugdruck wird der Farbstoff wie Indigo mit Hydrosulfit und Natronlauge aufgedrückt. Man hat auch gelernt, das Rot zu reservieren<sup>16)</sup> mit einem Gemenge von Pfeifenton, Bichromat und einer Verdickung; offenbar wird ähnlich wie bei der Indigopfeifentonreserve einmal mechanisch die mit Reserve bedruckte Stelle durch den Pfeifenton geschützt, während das zugesetzte Oxydationsmittel etwa eindringende Leukoverbindung in den unlöslichen Farbstoff vor der Fixierung auf dem Gewebe überführt. Daß man Thioindigorot nicht ätzen kann, ist bei den phänomenalen Echtheitsgraden nicht weiter verwunderlich<sup>17)</sup>.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß der Ersatz von NH durch SH im Indgomolekül von einem Übergang der Farbe von Blau in Rot begleitet ist; während bei anderen schwefelhaltigen Ringen, wie Dekker und Bünnzli (Berl. Ber. 37, 2931) an Acridinium-, Xanthonium- und Thioxanthoniumverbindungen dargetan haben, gerade das Gegenteil der Fall ist; der Schwefel vertieft durch seinen Eintritt die Farbe von Gelb nach

Rot. Wenn der Schwefel übrigens nicht ringförmig gebunden ist, kann er den Farbenton auch von Blau nach Rot verändern. Die Kombination diazotiertes Safranin +  $\beta$ -Naphthol (Indoinblau) ist blau, der Ersatz von  $\beta$ -Naphthol durch  $\beta$ -Thionaphthol führt zu einem roten Farbstoff<sup>17)</sup>. Man sieht aus diesen Angaben, wie das vorhandene experimentelle Material noch lange nicht zur Aufstellung von Regeln über den Einfluß des Schwefelatoms auf die Nuance ausreicht.

Das blaustichige Thioindigorot hat Friedlaender übrigens Anlaß zu einer originellen Hypothese über den antiken Purpur gegeben. An den liturgischen Gewändern des heiligen Ambrosius, die 1871 in der Kirche San Ambrogio in Mailand in einem Porphyrsarg aufgefunden wurden<sup>18)</sup>, hatten Frapolli, Lepetit und Padulli Indigo-blau einwandfrei feststellen können. Da nun im IX. Jahrhundert, der Beisetzungszeit des Heiligen, nach Vorschrift der Kirche sicherlich mit antikem echten Purpur gefärbt wurde, sind genannte Forscher und später Witt<sup>19)</sup> besonders dafür eingetreten, daß der antike Purpur nichts weiter wie ein mit einem roten Farbstoff überfärbtes Indigo-blau gewesen sei. Friedlaender<sup>20)</sup> weist nun darauf hin, daß gewisse Schnecken schwefelhaltige Sekrete absondern, die Purpurschnecken vielleicht einen also roten schwefelhaltigen Farbstoff produziert haben mögen.

Die hervorragenden Eigenschaften des Thioindigorot haben selbstverständlich Veranlassung gegeben, die Entstehung und Verwandtschaft des Farbstoffes auf das genaueste zu studieren. Aus den zahlreichen Angaben der Patentliteratur seien hier nur noch einige wenige angeführt. Die Phenylthioglykol-o-carbonsäure läßt sich auch durch Kondensation von Diazoanthranilsäure mit Thioglykolsäure bereiten. Die Thioglykolsäure kann man nach Friedlaender glatt durch Umsetzen der Chloressigsäure mit Natriumdisulfid zur Dithioglykolsäure und Reduktion dieser mit Zinkstaub erhalten.



Eine weitere Gruppe<sup>21)</sup> von Darstellungsmethoden für Thioindoxyl geht aus von der Phenylthioglykolsäure  $\text{C}_6\text{H}_5\text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ , die aus Mercaptan und Chloressigsäure und aus Diazoverbindung und Thioglykolsäure gewonnen werden kann. Analog also wie Indigo nicht nur aus Phenylglycin-orthocarbonsäure, sondern auch aus Phenylglycin erschmolzen werden kann. Die Überführung der Phenylthioglykolsäure in den Farbstoff kann auf

<sup>17)</sup> Schwalbe, Berl. Berichte 39, 3104 (1906). Man vergl. jedoch die neuen Ätzversuche von K. Luck mit Hydrosulfit und Natronlauge, Färberzeitung 1907, 33–34, ferner daselbst S. 57.

<sup>18)</sup> Färber-Ztg. 1889/90, I, 315; Gaz. chim. ital., 2, II, 78.

<sup>19)</sup> Prometheus 1890, 369.

<sup>20)</sup> Diese Z. 1906, 619.

<sup>21)</sup> Man vgl. Kalle & Co., deutsche Patentanmeldungen Nr. 29 849 vom 30./6. 1905; Nr. 30 582 vom 28./10. 1905; Nr. 30 607 vom 31./10. 1905; Z. f. Farbenchemie 6, 32 (1905).

<sup>15)</sup> Kalle, P. Nr. 367 772, Chem.-Ztg. 1906, 432.

<sup>16)</sup> Caberti, Rev. mat. col. 1906, 353.

mannigfaltige Weise geschehen<sup>22)</sup>). Erwähnenswert ist die Verwendung von Schwefel<sup>23)</sup> für diesen Zweck. Selbstverständlich sind auch Substitutionsprodukte des Thioindigorots synthetisch hergestellt worden. Solche werden erhalten, wenn Phenylthioglykolsäure mit rauchender Schwefelsäure behandelt wird. Es findet anscheinend Wasserentziehung, Oxydation und Sulfierung in einer Reaktion statt. Das Resultat ist ein blaßroter sehr echter Wollenfarbstoff<sup>24)</sup>.

Mit dem Thioindigorot ist ein Bindeglied zwischen den eigentlichen Küpenfarben und Schwefelfarben erhalten worden. Die hervorragenden Echtheitseigenschaften der Farbstoffe beider Gruppen dürfte vorwiegend auf ihre Unlöslichkeit zurückzuführen sein. Man hat nachgewiesen, daß gefärbte Gewebe, im Vakuum dem Sonnenlichte ausgesetzt, nur bei Gegenwart von Feuchtigkeit verblassen. Bei gewöhnlicher Temperatur aber reagieren die Stoffe chemisch nur im gelösten oder flüssigen Zustande. Wasserlösliche Farbstoffe werden also eher chemischen Lichtwirkungen unterliegen, als die völlig unlöslichen Farbstoffe der drei Klassen, die Schwefelfarben, die Küpenfarben und die unlöslichen Azofarben. Ihnen wird die Zukunft gehören, unter ihnen wird man den noch fehlenden scharlachroten echten Farbstoff auffinden.

---

## Fortschritte auf dem Gebiete der Faser- und Spinnstoffe im Jahre 1906.

Von W. MASSOT.

(Eingeg. d. 22./I. 1907.)

Die vielseitige technische Anwendung von Faserstoffen und verwandten Produkten verschiedener Herkunft bringt es mit sich, daß schon der Zeitraum eines Jahres genügt, eine große Reihe von Bestrebungen erkennen zu lassen, welche sich teils auf Methoden der Vereinfachung, Verbilligung, mit einem Worte der Verbesserung bei der Gewinnung von Faser- und Spinnstoffen beziehen, oder auch der Erweiterung des Verwendungsbereiches solcher Rohstoffe Rechnung zu tragen sich bemühen. Teilweise erstrecken sie sich aber auch auf die Nutzanwendung von solchen, namentlich dem Pflanzenreiche entnommenen Faserstoffen für die Zwecke der Technik und des allgemeinen Gebrauches, welche bisher entweder unbekannt, eine Anwendung überhaupt nicht finden konnten oder nur in untergeordneter Weise in Betracht kamen. Schließlich ist es

<sup>22)</sup> Aus dem Säurechlorid mit  $\text{AlCl}_3$ . Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Franz. Pat. Nr. 367 431; Chem.-Ztg. 1906, 453.

<sup>23)</sup> Kalle & Co., Franz. Pat. Nr. 367 772; Z. f. Farbenchemie 6, 32 (1907). Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Franz. Pat. Nr. 368 775; Chem.-Ztg. Rep. 1907, 22. Thioindoxyl mit Schwefel in den Farbstoff. Badische Anilin- und Soda-Fabrik P. Nr. 368 775; Chem.-Ztg. 1907, 22.

<sup>24)</sup> Kalle & Co., deutsche Patentanmeldungen K 29 848 vom 30./6. 05; K 29 947 vom 13./7. 05; K 29 948 vom 15./7. 05.

von Interesse, die Versuche zu verfolgen, welche darauf ausgehen, wissenschaftlich stichhaltige Definitionen für praktisch allgemein geübte, theoretisch jedoch nicht genügend erforschte Vorgänge zu gewährleisten.

Ein sehr erheblicher Teil des Arbeitsmaßes, welches im ganzen nach den angedeuteten Richtungen hin zu bewältigen war, erstreckt sich auf die Errungenschaften und die mächtig fortschreitende Entwicklung auf dem Gebiete der Erzeugung unserer wirtschaftlich und technisch bedeutsamsten unter den künstlich hergestellten Faserstoffen der neueren Zeit — der Kunstseide — weshalb die nachfolgende Zusammenfassung von Erfolgen mit den Fortschritten dieses Spezialzweiges des großen Arbeitsgebietes ihren Anfang nehmen möge.

Einen Überblick über die historische Entwicklung der Kunstseidefabrikation verdanken wir Dr. Lehner in Zürich in Gestalt eines auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Nürnberg, im Juni 1906, gehaltenen Vortrages<sup>1)</sup>, welcher den Lesern dieser Zeitschrift bekannt ist. In demselben findet sich eine Berichtigung der vielfach verbreiteten Ansicht, den Grafen Hilaire de Chardonnet als Erfinder für die Kunstseideindustrie gelten zu lassen. Als solchen hat man vielmehr den Engländer Swan zu betrachten, dessen Verfahren zur Erzeugung künstlicher Fäden durch Ausspritzung von Kollodium mittels Druck aus feinen Öffnungen in eine Flüssigkeit, bekannt und 1883 in England und 1884 in Deutschland patentiert waren, als Chardonnet 1885 mit seinem Patente an die Öffentlichkeit trat.

Eine Zusammenfassung von neuen Verfahren der Kunstseidefabrikation hat auch gegenwärtig noch mit den bekannten drei Gruppen der marktfähigen Ware, der Nitrocelluloseseide, Kupferoxyd-ammoniakcelluloseseide und der Viscoseseide zu rechnen, da die vierte Kunstseide, die Cellulose-acetatscide, der Öffentlichkeit noch nicht zugänglich gemacht werden konnte, vermutlich weil die Herstellungskosten vorläufig noch zu groß sind.

Auf die Herstellung von Nitrocelluloseseide beziehen sich folgende Verfahren. Nach dem D. R. P. 171 639 von H. E. A. Vittenet in Lyon-Montplaisir, bedient man sich zur Herstellung künstlicher Seide und Gewebestoffe einer Pyroxylinaceton-lösung. Diese stellt ein Kollodium dar, welches dem mit Alkohol und Äther erhaltenen in jeder Beziehung sehr nahe steht. Dem aus beiden hergestellten Faden werden jedoch nicht die gleichen Eigenschaften zugesprochen. Während der aus dem Alkohol-Äther-Collodium erhaltene Faden vollkommen durchsichtig ist und das bekannte seidenartige Aussehen besitzt, ist der aus Pyroxylinaceton gewonnene Faden undurchsichtig und brüchiger, namentlich dann, wenn Feuchtigkeit beim Verspinnen zugegen ist, was wohl nicht ganz vermieden werden kann. Nach der Entfernung des Acetonüberschusses soll der Rückstand mehr dem Celluloid in Aussehen und Eigenschaften gleichen, als der künstlichen Seide. Um diese Übelstände zu beseitigen und das relativ billige Aceton verwenden zu können, löst man in dem letzteren vor der Verspin-

<sup>1)</sup> Diese Z. 19, 1581 (1906).