

Bleichstunden vom 10./5. 1911 bis 17./5. 1912 ergeben, in Summen von je 20 Tagen dargestellt, schon nach einjähriger Durchführung ein recht deutliches Bild der im vorgehenden geschilderten Verhältnisse:

Verhältnis von Sonnenstunden zu Bleichstunden zu verschiedenen Jahreszeiten 1911/12:

		Sonnen- stunden	Bleich- stunden	Auf 100 Sonnen- stunden kommen Bleich- stunden
	1911			
1.	10./5.—29./5.	97	75	77
2.	30./5.—18./6.	106	77	72
3.	19./6.— 8./7.	132	72,5	55
4.	9./7.—28./7.	206	95	46
5.	29./7.—17./8.	181	86	47
6.	18./8.— 6./9.	144,5	77,5	53
7.	7./9.—26./9.	98,5	59,5	60
8.	11./10.—30./10.	87	39	45
9.	31./10.—19./11.	49	29	59
10.	20./11.— 9./12.	17,5	14	80
11.	10./12.—29./12.	12,5	15,5	124
	1912			
12.	30./12.—18./1.	14,5	12,5	86
13.	19./1.— 7./2.	42,5	28,5	67
14.	8./2.—27./2.	48	34	70
15.	28./2.—18./3.	48,5	43	88
16.	19./3.— 7./4.	73,5	48	65
17.	8./4.—27./4.	107,5	56	52
18.	28./4.—17./5.	104,5	55,5	53

Man sieht hieraus, daß eine „20tägige Belichtung“ ebensogut 95 wie 14 Bleichstunden bedeuten kann, daß eine Belichtung „über 100 Sonnenstunden“ ebensogut 124 wie 45 Bleichstunden entsprechen kann.

Wenn ich nun zur Besprechung der Resultate der Wasserfarbenbelichtungen komme, so möchte ich, ohne mir die Schwierigkeiten einer solchen Beurteilung zu verhehlen, folgende Sätze vorausschicken:

1. Farben, die in Mischung mit Barytweiß nicht lichtecht sind, sind es gewiß ebensowenig, wenn sie mit anderen weißen oder farbigen Körpern gemischt sind.

2. Unsere heutige Tapeten- und Dekorationsmalerfarbenindustrie und die Verbraucher ihrer Erzeugnisse verlangen in steigendem Grade und in wachsenden Mengen lichtechte Farben.

3. Eine Lichtechtheit, wie sie dem Aushalten der V. Periode entspricht, wird für Innendekoration, Tapeten usw. nicht nötig sein, für Künstlerfarben und Außendekoration aber in Betracht kommen. Die Farben, die bis zur III. und gar zur IV. Periode ausgehalten haben, kann man getrost als für alle Zwecke der Innendekoration genügend ansprechen, und diese, natürlich zugleich mit denen der V. möchte ich als Resultat meiner Arbeit als „für Qualitätsarbeit geeignet“ hinstellen, mit dem Unterschiede, daß die Klasse a auch in Mischung mit Weiß oder anderen Farben, die Klasse b nur als reiner Farbstoff echt genug ist.

Hieraus ergibt sich in der Reihenfolge der vorgehenden Liste die folgende

Zusammenstellung für Teerfarblacke. (Von den Mineralfarben sehe ich natürlich ab, da diese nur als Vergleichsmuster belichtet wurden und keine vollständige Serie bilden. Die Mischungen mit übermäßig großen Mengen Weiß werden außer Betracht gelassen.)

Klasse a (rein und in Mischung mit chemisch inaktivem Weiß vorzüglich lichtecht).

Hansagelb 5G, G u. R, Helindonrot 3B, Helioechtgelb 6GL, GL, Heliochromgelb GL, Helioechtgelb RL, Algolrot 5G, Helioechtrosa RL, Brill. Alizarinbordeaux R, Algolblau 3R, (Tonerdelack Helioechtblau BL), Helioechtrot 2 GL, Siriusgelb G Litholechtgelb GG extra, Litholechtgelb R, Litholechtorange R, Litholechtscharlach RN, Eglantin BBP, Indanthrenolive G, Inthandrengrau B. Indanthrenblau GGSZ u. RZ, Alizarinlack aus VI extra, Aliz. Eisenlack aus V2 bläul., Indanthrenviolett RR extra, Permanentrot 2G extra, wohl auch 6 B und 4 B extra.

Klasse b. (nur als reiner Farblack vorzüglich lichtecht).

Pigmentchromgelb L, Alizarin IB extra 12%ig, Helindonviolett R, Helioechtrot RL, Alizarinrot IB extra, Tuscalinorange GN, Grün PLX.

So wären denn von den 63 geprüften Farbstoffen 40 als gut zu bezeichnen, und einige, 11 von diesen, nämlich Hansagelb R, Helioechtgelb 6GL und GL, Heliochromgelb GL, Algolrot 5G, Helioechtrosa RL, Algolblau 3R, Litholechtorange R, Indanthrenblau GGSZ u. RZ, Permanentrot 2G extra können sich getrost an die Seite unserer besten Mineralfarben, wie Miloriblaul, Viktoriagrün, Zink-, Cadmium- und Chromgelb, Chromorange und Menige stellen. Dies ist ein beachtenswerter und gewiß schwer genug errungener Erfolg, zu dem man die deutsche Teerfarbenfabrikation voll Bewunderung beglückwünschen kann. [A. 179.]

## Über Lackbildungen des p-Nitrobenzolazo- $\beta$ -Naphthols mit Aluminium- und Antimon- verbindungen.

VON ROBERT STREBINGER.

Mitteilungen aus den Laboratorien für chemische Technologie I und II der K. K. deutschen Franz Joseph-Technischen Hochschule zu Brünn.

Vorstände: Donath und Ulrich.

(Eingeg. 24./6. 1912.)

Wenige Farbstoffe erfreuen sich einer so gründlichen Durcharbeitung ihrer Darstellung und Verwendung und damit einer so großen Literatur, wie gerade das Paranitrobenzolazo- $\beta$ -naphthol, welches als Paranitrilanilinrot der am meisten zur Anwendung gelangte, auf der Faser gebildete Azofarbstoff zum bemerkenswerten Konkurrenten des früher fast allein herrschenden „Türkischrot“ geworden ist.

Die großen Quantitäten an p-Nitrilanilin<sup>1)</sup>, welche zur Darstellung des Azofarbstoffes dienen, lassen es verständlich erscheinen, daß Wissenschaft

<sup>1)</sup> Vgl. Franz Erban, Appreturztg. 1910.

und Technik wetteiferten, die Bildung und Verwendung dieses farbigen Produktes zu studieren und so ein reiches Beobachtungsmaterial zu schaffen, welches zum Teil in Spezialwerken<sup>2)</sup>, zum Teil in der wissenschaftlichen und technischen Literatur<sup>3)</sup> niedergelegt erscheint.

Wenn nun die Bildung des Azofarbstoffes p-Nitranilinazo- $\beta$ -naphthol durch die bereits erwähnten Arbeiten weitgehend aufgeklärt erscheint, kann von einem völligen Einblick in die Verhältnisse bei der Fixierung des Farbstoffes auf der Faser und den hierbei in Frage kommenden Einzelercheinungen noch nicht gesprochen werden. Schon das Patent Fr. Graeßlers in Cannstadt<sup>4)</sup> beweist, daß trotz der Fruchtbarkeit des demselben zugrunde liegenden Gedankens die Lösung der industriellen Verwertung der Bildung von Azofarbstoffen auf der Faser nicht in der Bildung des Körpers, sondern in der Art der Fixierung desselben auf und in der Faser zu suchen ist. Bleibendere Erfolge haben die auf der Faser entwickelten Azofarbstoffe erlangt, als durch entsprechende Zusätze zur Naphthollösung die Fixation dieser Körper sich günstiger als bisher gestaltete<sup>5)</sup>. Zu diesen Erfolgen kamen noch jene der Herstellung des Nitrosamins durch Schmid und Schraube<sup>6)</sup> sowie der haltbaren (versandfähigen) Diazoverbindungen<sup>7)</sup> hinzu.

Da nun das Pararot, wie das Paranitranilinrot kurzweg genannt wird, als Ersatz für Türkischrot in der Industrie Verwendung fand, darf es nicht wundernehmen, das Bestreben vorliegen zu finden, den Farbton des Alizarinlacks zu erreichen. Die Wege, die dazu führen, sind verschieden. Nicht allein, daß die Reinheit des p-Nitranilins hierfür eine große Rolle spielt, kann nur bei passend gewählter Naphtholpräparation<sup>8)</sup>, wozu nur reines  $\beta$ -Naphthol<sup>9)</sup> in Anwendung kommen darf, und richtig geleiteter Diazotierung bzw. Herstellung derselben aus haltbaren Isodiazio-<sup>10)</sup> oder Diazoverbindungen<sup>11)</sup> ein gutes Resultat mit genügendem Blaustich erwartet werden.

<sup>2)</sup> Vgl. die techn. Spezialliteratur der Farbenfabriken und Franz Erban: „Die Garnfärberei mit den Azoentwicklern.“

<sup>3)</sup> Spezialliteratur der Farbenfabriken. — J. Soc. Chem. Ind. **16**, 294 (A. Liebm ann). — Bll. Soc. ind. Mulh. 1898, 50. — J. Soc. Chem. Ind. **47**, 657; **53**, 466. — Färber-Ztg. (Lehne) 1889 bis 1890, 44; 1890/91, 298, 381; 1893/94, 121, 285, 333; 1895/96, 99, 295 u. a. m. Vgl. Heumann, Die Anilinfarben IV, 989. Löwenthal, Handbuch, 2. Aufl. II, 877ff.

<sup>4)</sup> D. R. P. 14 950. Kl. 22, vom 28./11. 1880. Vgl. Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation I, 547.

<sup>5)</sup> Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M., „Die auf der Faser erzeugten unlöslichen Azofarben“. — E. Ullrich und M. v. Gallois.

<sup>6)</sup> Ber. **27**, 517 (1894).

<sup>7)</sup> D. R. P. 78 874 vom 22./10. 1893, (für Nitrosaminrot der B. A & SF). D. R. P. 85 387 vom 28./10. 1894, (für Azophorrot der Höchster Farbwerke). D. R. P. 97 933 vom 22./6. 1897, (für Nitrazol C. von Cassella & Co.)

<sup>8)</sup> Franz Erban, „Die Garnfärberei“ S. 55ff.

<sup>9)</sup> Liebm ann, J. Soc. Ind. **16**, 294.

<sup>10)</sup> Vgl. Ber. **27**, 517 (1894) und Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation IV.

<sup>11)</sup> Vgl. Fußnote 7.

Letzteren zu beeinflussen, ist auch auf andere Weise versucht worden. So haben Caberti und Peco<sup>12)</sup> die Bildung von Metallacken des p-Nitrobenzolazo- $\beta$ -Naphthols näher studiert, und es liegen im Kupfersalze<sup>13)</sup>, sowie der Mitankwendung von Antimonverbindungen bei der Naphtholpräparation<sup>14)</sup> technische Erfolge vor. Die Mitankwendung von Aluminiumsalzen, welche sich bei Verwendung von Azophorrot nicht ausschließen läßt, ließ keine völlig einwandfrei erklärbaren Erfolge erzielen<sup>15)</sup>, was zur Lösung der Frage, ob hier einheitliche Lacke des Aluminiums und nach dem Verfahren von Lauber und Caberti<sup>16)</sup> des Antimons vorliegen, anregen mußte.

Diese Frage haben schon Schwalbe und Hiemenz<sup>17)</sup> berührt, indem diese Forscher am Schlusse ihrer schönen Arbeit schreiben: „Im Hinblick auf die schon oben zitierte Arbeit von Schaposchnikoff<sup>18)</sup> wird man annehmen dürfen, daß sowohl Antimon wie Aluminium zur Bildung eines farblackartigen Gemenges befähigt seien.“ — Wenn bei der Durcharbeitung dieser Aufgabe die gewiß einflußreiche Rolle der mit in Verwendung gelangenden Ölpräparate usw. vorerst ausgeschlossen erscheint, sei betont, daß vorliegende Arbeit nur im Rahmen der gestellten Frage beabsichtigt war, da die Ausdehnung auf alle Nebenumstände die Arbeit zunächst zu umfangreich gestaltet hätte.

Unter diesen Voraussetzungen wurde, ausgehend von reinem Paranitranilin und  $\beta$ -Naphthol, nach bekannter Methode Paranitrobenzolazo- $\beta$ -naphthol hergestellt, welches letzteres bei der Analyse sich als rein erwies.

Für  $C_{16}H_{11}N_3O_3 = 293$  berechnet sich C 65,53%, H 3,75%, N 14,34%; gefunden C 65,58%, H 3,67%, N 14,49%.

#### Versuchsreihe mit Aluminiumsalzen.

Berücksichtigt man die in der Technik verwendeten Methoden der Einführung von Aluminiumverbindungen zur Bildung des Rotlacks, so war es erwünscht, das Metallsalz in Natronlauge gelöst — als Aluminat — in Gegenwart von Salzen der Weinsäure bei ca. 100° oder bei 20° zur Anwendung zu bringen, endlich die Kuppelung in Gegenwart von Aluminiumsulfat vorzunehmen und die Einwirkung dieser Verbindung auf das in seiner Gegenwart gebildete Rot durch zwölfstündiges Kochen zu verstärken.

So ergaben sich 5 Versuche, die durch die Zahlenwerte ihrer Analysen eine Beantwortung der gestellten Frage ermöglichten.

#### I.

5 g p-Nitrobenzolazo- $\beta$ -naphthol in 300 ccm Wasser verteilt mit 12 g Aluminiumsulfat, letzteres gelöst in 50 ccm Wasser und mit so viel Natronlauge versetzt, daß sich der anfangs gebildete Niederschlag

<sup>12)</sup> Färber-Ztg. (Lehne) 1893/94, 333.

<sup>13)</sup> Färber-Ztg. (Lehne) 1893/94, 333 und K. Müller, Färber-Ztg. (Lehne) 1893/94, 384.

<sup>14)</sup> Lauber und Caberti, D. R. P. 79 802 vom 9./6. 1894.

<sup>15)</sup> Z. f. Farbenind. **5**, 107 (1906).

<sup>16)</sup> Färber-Ztg. (Lehne) 1894/95, 161, 223.

<sup>17)</sup> Z. f. Farbenind. **5**, 106 (1906).

<sup>18)</sup> Z. f. Farben- und Textilind. **3**, 422 (1904).

eben löste, wurden während 40 Stunden am Rückflußkühler gekocht, das gewonnene Produkt abgesaugt und mit heißem und kaltem Wasser bis zum Verschwinden der deutlichen Sulfatreaktion gewaschen.

Die bei 110° im Vakuumtrockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanz wurde der Analyse unterworfen, welche nachstehende Werte ergab:

C 64,93%,  
H 3,51%,  
N 14,13%

und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0,136%.

Die Quantität von 0,136%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  würde voraussetzen, daß wenige Prozente eines selbst aluminiumarmen Lackes gebildet wären. So würde selbst unter der Annahme, daß 3 Moleküle des Azokörpers mit einem Aluminium zu einem Molekül des Lackes zusammentreten — diese besäßen dann 5,65%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — nur 2,62% hiervon neben reinem Rot in dem analysierten Körper enthalten sein. Es liegt nahe, diese Mengen eines ev. gebildeten Lackes eher als Verunreinigung aufzufassen. Entsprechend den Versuchen Schaposchnikoff<sup>19)</sup> wurde auch hier versucht, das reine p-Nitrobenzolazo- $\beta$ -naphthol durch Lösen in heißem Toluol von dem gebildeten Lack zu trennen. Das Rot löste sich im Toluol völlig, und es ließen sich die geringen Anteile der zurückgehaltenen Aluminiumverbindung durch zweistündiges Kochen des vermeintlichen Lackes mit 10%iger Salzsäure am Rückflußkühler entfernen. Nach genügendem Waschen mit heißem und kaltem Wasser bis zum Verschwinden der Cl-Anionreaktion ergab die Analyse der nunmehr erhaltenen Substanz folgende Werte:

Aluminium wurde nichts gefunden.

C = 65,32%,  
H = 3,80%,  
N = 14,54%

Für Paranitrobenzolazo- $\beta$ -naphthol berechnet:

C = 65,53%,  
H = 3,75%,  
N = 14,334%

## II.

In der Industrie kommen unter dem Namen „Aluminiumpaste“ Mischungen von Alaunlösungen mit weinsaurem Natrium unter Zusatz von Glycerin in Anwendung. Diesem Verfahren Rechnung tragend, wurden 5 g p-Nitrobenzolazo- $\beta$ -naphthol mit einer Lösung von 12 g Aluminiumsulfat, 8 g Weinsäure, 5 g Ätznatron in 300 ccm Wasser durch 40 Stunden am Rückflußkühler gekocht, sorgfältig mit kaltem und heißem Wasser gewaschen, filtriert, bei 115° getrocknet und analysiert.

C = 65,00%,  
H = 3,41%,  
N = 14,19%,  
 $\text{Al}_2\text{O}_3$  = 0,142%.

Das Rot war in heißem Toluol löslich und konnte, wie die folgende Analyse ergibt, durch Kochen mit einer 10%igen Salzsäure — unter denselben Bedingungen wie bei Versuch I ausgeführt —

als reines p-Nitrobenzolazo- $\beta$ -naphthol erhalten werden.

Aluminium war analytisch nicht nachweisbar.

Weiter ergab sich:

C = 65,36%,  
H = 3,70%,  
N = 14,30%

Für Paranitrobenzolazo- $\beta$ -naphthol berechnet:

C = 65,53%,  
H = 3,75%,  
N = 14,334%.

## III.

Es war naheliegend, auch die Bildung eines Aluminiumlackes bei gewöhnlicher Temperatur in alkalischer Lösung anzunehmen. Um diese Bildung zu studieren, wurde nachstehender Versuch angestellt.

5 g p-Nitrobenzolazo- $\beta$ -naphthol wurden mit 12 g Aluminiumsulfat versetzt, die in 150 ccm Wasser gelöst waren und mit so viel Natronlauge versetzt wurden, daß sich der gebildete Niederschlag eben wieder löste. Dem Ganzen waren 200 ccm Wasser zugefügt, und die Einwirkung wurde durch wiederholtes Schütteln während drei Tagen in einem verschlossenen Kolben fortgesetzt. Die wie in den vorigen Versuchen gründlich gereinigte Substanz, welche in heißem Toluol völlig löslich war, erwies sich bei der Analyse als reines p-Nitrobenzolazo- $\beta$ -naphthol.

Die Substanz enthielt kein  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , die Elementaranalyse ergab:

C = 65,35%,  
H = 3,65%,  
N = 14,38%.

Für p-Nitrobenzolazo- $\beta$ -naphthol berechnet:

C = 65,53%,  
H = 3,75%,  
N = 14,334%.

## IV.

Völlig übereinstimmend waren die Resultate, als 5 g des Pararot mit 12 g Aluminiumsulfat, 5 g Weinsäure, 5 g Ätznatron in 300 ccm Wasser wie bei Versuch III während vier Tagen unter öfterem Durchschütteln bei gewöhnlicher Temperatur (ca. 20°) stehen gelassen wurden. Das gut gereinigte Reaktionsprodukt gab bei der Analyse folgendes:

Der Farbstoff enthielt kein Aluminium.

C = 65,29%,  
H = 3,84%,  
N = 14,20%.

Prozentzahlen, welche mit denen des Pararot völlig übereinstimmen.

Es darf eigentlich nicht wundernehmen, daß diese Versuche resultatlos blieben oder zum Teil eine ganz geringfügige Lackbildung — wenn von einer solchen überhaupt gesprochen werden darf — erkennen lassen. Außer Zweifel konnte es trotz sorgfältigster Verkleinerung des Paranitrobenzolazo- $\beta$ -Naphthols bei einer möglicherweise eingetretenen Lackbildung nur in der Oberfläche der Teilchen zu dieser gelangt sein, wie sie in analogem Falle Schaposchnikoff<sup>20)</sup> beobachtete.

<sup>19)</sup> l. c.

<sup>20)</sup> l. c.

Um diesen Fehler nach Tunlichkeit auszuschließen, wurden in nachfolgendem Versuche

# V.

4 g p-Nitranilin nach bekannter Weise diazotiert und die so gewonnene Diazolösung, welche mit der nötigen Menge Natriumacetat versetzt wurde, in eine Lösung von 4 g Naphthol, 4 g Ätznatron, 7 g Aluminiumsulfat und 5 g Weinsäure einfließen gelassen. Der hierbei gewonnene Farbstoff zeigte wesentlicheren (Gelbstich<sup>21</sup>) als die erst dargestellten Verbindungen und gab in sorgfältig gereinigtem und getrocknetem Zustande folgende Resultate bei der Analyse.

$$\begin{aligned} \text{C} &= 64,02\% \\ \text{H} &= 3,75\% \\ \text{N} &= 14,06\% \\ \text{Al}_2\text{O}_3 &= 0,223\% \end{aligned}$$

Auch dieses Produkt war in Toluol vollständig löslich und gab nach der wie oben ausgeführten Reinigung mit 10%iger Salzsäure Analysenzahlen für reines p-Nitrobenzolazo- $\beta$ -naphthol.

Die Substanz enthielt kein  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

$$\begin{aligned} \text{C} &= 65,43\% \\ \text{H} &= 3,81\% \\ \text{N} &= 14,35\% \end{aligned}$$

Für p-Nitrobenzolazo- $\beta$ -naphthol berechnet:

$$\begin{aligned} \text{C} &= 65,53\% \\ \text{H} &= 3,75\% \\ \text{N} &= 14,334\% \end{aligned}$$

# VI.

Diese Zahlen ändern sich auch nicht, wenn nach der Kupplung bei analoger Durchführung des Versuches, wie in V. ausgeführt, längere Zeit (zwölf Stunden) mit dem Aluminiumsalz gekocht wird.

Der gereinigte Körper ist im siedenden Toluol völlig löslich, enthielt Spuren an Aluminiumoxyd, welches sich mit 10%iger Salzsäure leicht entfernen ließ.

Die Analyse vor der Reinigung mit Salzsäure ergibt:

$$\begin{aligned} \text{C} &= 64,32\% \\ \text{H} &= 3,38\% \\ \text{N} &= 14,02\% \\ \text{Al}_2\text{O}_3 &= 0,219\% \end{aligned}$$

Nach der Salzsäurereinigung wurden bei der Analyse folgende Zahlen erhalten:

Die Substanz enthielt kein  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

$$\begin{aligned} \text{C} &= 65,23\% \\ \text{H} &= 3,683\% \\ \text{N} &= 14,29\% \end{aligned}$$

Zahlenwerte, die jenen des reinen p-Nitrobenzolazo- $\beta$ -naphthol gleichkommen.

Endlich sei zu bemerken, daß alle Aluminium enthaltenden Präparate noch Spuren von  $\text{SO}_4$ -Anionen enthalten haben. Obwohl diese quantitativ zu bestimmen versucht wurde, war ihre Menge so geringfügig, daß es unterlassen sei, dieselben hier anzuführen.

Es scheint nach allem, die Lackbildung von Aluminium mit dem Pararot unter den in vorstehender Arbeit gewählten Bedingungen als für den technischen Prozeß kaum in Frage kommend zu bezeichnen.

<sup>21</sup>) Schwalbe und W. Hiemenz, l. c.

Einen Überblick über die gewonnenen Resultate mit Aluminiumsalzen bietet nachstehende

Tabelle I.

Versuche	Vor Behandlung mit 10%iger Salzsäure				Nach Behandlung m. 10%iger Salzsäure*)		
	C	H	N	$\text{Al}_2\text{O}_3$	C	H	N
	Angaben in Prozenten				Angaben in Prozenten		
1	64,93	3,51	14,13	0,136	65,32	3,80	14,54
2	65,00	3,41	14,19	0,142	65,36	3,70	14,30
3	65,35	3,65	14,38	0,000	—	—	—
4	65,29	3,84	14,20	0,000	—	—	—
5	64,02	3,75	14,06	0,223	65,43	3,81	14,35
6	64,32	3,38	14,02	0,219	65,23	3,68	14,29

\*)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wurde bei keinem der Versuche gefunden.

# Versuchsreihe mit Antimonsalzen.

Wie bereits eingangs erwähnt, war es nicht ausgeschlossen, daß die von L a u b e r & C a b e r t i<sup>22</sup>) vorgeschlagene Methode der Mitawendung von Antimonsalzen in der Naphtholpräparation ebenfalls zu Lackbildungen führen dürfte. Zum Studium dieser Frage sind die im nachstehenden angedeuteten Versuche ausgeführt worden und haben in noch unzweifelhafter Weise ergeben, daß sich unter den gegebenen Verhältnissen Lacke nicht bilden, gleichgültig, ob man das Antimonsalz dem fertigen Farbstoff oder während der Bildung des letzteren zuführt.

# 1.

9 g p-Nitrobenzolazo- $\beta$ -naphthol wurden mit 4 g Brechweinstein in 300 ccm Wasser durch 40 Stdn. am Rückflußkühler gekocht, filtriert, mit heißem und kaltem Wasser gewaschen, bei 110° im Vakuum-trockenschrank getrocknet und analysiert.

Die Substanz wurde nach der Methode von F. A. N o r t o n und A. E. K o c h<sup>23</sup>) mit konz. Schwefelsäure aufgeschlossen, im Kjeldalkolben neutralisiert, und da Schwefelwasserstoff keine Fällung ergab, im M a r s h'schen Apparat geprüft. Es bildeten sich deutlich die bekannten Ringe von Antimon; doch waren die Beschläge ganz schwach. Die Analyse ergab

$$\begin{aligned} \text{C} &= 65,31\% \\ \text{H} &= 3,736\% \\ \text{N} &= 14,20\% \\ \text{Sb} &= \text{Spuren.} \end{aligned}$$

Das Produkt war in heißem Toluol völlig löslich und ergab nach der Behandlung mit 10%iger Salzsäure in analoger Weise, wie bei den Versuchen mit Aluminiumsalzen angegeben, bei der Analyse folgende Werte:

Die Antimonbestimmung ergab (im M a r s h'schen Apparat) kaum deutlich erkennbare Antimonringe.

$$\begin{aligned} \text{C} &= 65,36\% \\ \text{H} &= 3,47\% \\ \text{und N} &= 14,27\% \end{aligned}$$

Antimon fand sich in unwägbaren Spuren. Die Zahlenwerte sprechen dafür, daß nahezu reines p-Nitrobenzolazo- $\beta$ -naphthol vorliegt.

<sup>22</sup>) Färber-Ztg. (Lehne) 1894/95, 161, 223.

<sup>23</sup>) J. Am. Chem. Soc. 27, 1247 nach Chem. Zentralbl. 1905, II, 1692.

## II.

Werden 4 g p-Nitranilin nach normaler Art diazotiert, mit 9 g Natriumacetat versetzt und hierauf mit 4 g  $\beta$ -Naphthol unter Zusatz von 5 g Ätznatron und 3 g Brechweinstein gekuppelt, so resultiert ein gelbstichig roter Farbstoff, welcher nach gründlicher Reinigung und Trocknung bei 110° bei der Analyse sich als reines p-Nitrobenzolazo- $\beta$ -naphthol erweist. Im M a r s h'schen Apparat gab die mit Schwefelsäure aufgeschlossene Substanz keine Antimonringe.

$$\begin{aligned} C &= 65,52\%, \\ H &= 3,83\% \\ \text{und } N &= 14,437\%. \end{aligned}$$

Die Substanz war natürlich tadellos toluollöslich.

## III.

Auch das Kochen des wie bei Versuch II gebildeten Farbstoffes während 16 Stunden mit der von der Kupplung resultierenden alkalischen Antimonlösung ergab kaum eine bedeutendere Aufnahme von Antimon, wie die nachstehend mitgeteilten Analysenresultate des gereinigten Produktes zeigen.

Die Substanz gab nach dem Aufschließen mit konz. Schwefelsäure beim Fällern mit Schwefelwasserstoff gelbe Flocken, die jedoch einer geringeren Menge als 0,0001 g  $Sb_2S_3$  entsprachen.

$$\begin{aligned} C &= 65,22\%, \\ H &= 3,53\%, \\ N &= 14,15\%, \\ Sb &\text{ in Spuren.} \end{aligned}$$

Der Farbstoff löste sich in siedendem Toluol vollständig. Mit 10%iger Salzsäure, wie oben behandelt, resultiert ein nahezu analysenreines p-Nitrobenzolazo- $\beta$ -naphthol.

Mit Schwefelwasserstoff läßt die aufgeschlossene Substanz keine Fällung erzielen. Im M a r s h'schen Apparat ergab der Versuch kaum merkliche Antimonringe.

$$\begin{aligned} C &= 65,59\%, \\ H &= 3,642\%, \\ N &= 14,32\%, \\ Sb &\text{ kaum merkliche Spuren.} \end{aligned}$$

## IV.

Endlich wurde der Versuch angestellt, den Farbstoff (9 g) unter öfterem Umschütteln in einer Lösung von 4 g Brechweinstein in 300 ccm Wasser durch vier Tage bei ca. 20° stehen zu lassen. Wie zu erwarten war, hat die gut gewaschene und getrocknete Substanz bei der Analyse Zahlen für nahezu reines Pararot ergeben.

Bei der Antimonbestimmung wurden im M a r s h'schen Apparat schwache Antimonringe erzielt.

$$\begin{aligned} C &= 65,34\%, \\ H &= 3,65\%, \\ N &= 14,35\% \\ \text{und Spuren } Sb. \end{aligned}$$

Man kann, was aus folgender Tabelle II zu sehen ist, kaum von der Bildung von Antimonlacken sprechen.

Tabelle II.

Versuche	Vor Behandlung mit 10%iger Salzsäure				Nach Behandlung mit 10%iger Salzsäure			
	C	H	N	Sb	C	H	N	Sb
	Angaben in Prozenten				Angaben in Prozenten			
1	65,31	3,736	14,20	Spuren	65,36	3,47	14,27	Spuren
2	65,52	3,83	14,43	—	—	—	—	—
3	65,22	3,53	14,15	Spuren	65,50	3,642	14,32	Spuren
4	65,34	3,65	14,35	„	—	—	—	—

Es ist zwar nicht möglich, aus den vorliegenden Resultaten eine Lackbildung für Aluminium- und Antimonsalze zu verneinen, doch scheint die Annahme berechtigt, diese sei unter den gegebenen Verhältnissen so geringfügiger Natur, daß sie für die Technik ohne Bedeutung ist. Naturgemäß seien hierdurch nicht die eminenten Vorzüge des N a p h t h o l LC bzw. die Bedeutung der Mitwirkung von Brechweinstein bei der Naphtholpräparation geleugnet, nur scheinen diese Vorzüge nicht durch eine bei der Erzeugung des Farbstoffes entstehende Lackbildung bedingt zu sein. Auffallen mußte es, daß bei sämtlichen Aluminiumverbindungen haltigen Pararot noch Schwefelsäure, wenn auch nur in Spuren nachzuweisen war. Eine Tatsache mehr, welche nicht gut für die Lackbildung heranziehbar ist.

Der Gelbstich bei Farbstoffproben, welche in Gegenwart von Metallsalzen gebildet wurden, konnte in analoger Weise seine Erklärung finden, wie sie M. P r u d ' h o m m e und A. C o l i n <sup>24)</sup> gegeben, wobei der Tatsachen nicht vergessen sei, die bereits in älteren Arbeiten <sup>25)</sup>, namentlich jener von C. S c h w a l b e und W. H i e m e n z <sup>26)</sup> und denen von H. T. h. B u c h e r e r und S. W o l f f <sup>27)</sup> aus letzter Zeit vorliegen. Vielleicht spielt da der Mechanismus der Kupplungsreaktion, wie ihn H. T. h. B u c h e r e r <sup>28)</sup>, V a u b e l <sup>29)</sup> u. a. m. studierten, eine Rolle. Dennoch dürfte Ionisation, Dissoziation, Lösungsbedingungen des Naphthols u. a. m. in Frage kommen. Alle diese Erscheinungen in Summa oder im einzelnen können auf die Art der Ausscheidung des Farbstoffes Einfluß üben.

Welche Metallsalze außer den Kupferverbindungen noch befähigt sind, Lacke mit dem p-Nitrobenzolazo- $\beta$ -naphthol zu bilden, soll, soweit derartige Untersuchungen nicht bereits vorliegen, einer späteren Arbeit vorbehalten sein.

Es ist mir ein Bedürfnis, dem Vorstand des Laboratoriums, Prof. G. U l r i c h, auch an dieser Stelle für die mir gewährte Unterstützung und das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse meinen ergebensten Dank zum Ausdruck zu bringen.

[A. 53.]

<sup>24)</sup> Rev. mat. col. **13**, 1 u. 65 (1909).

<sup>25)</sup> l. c.

<sup>26)</sup> Z. f. Farben-Ind. **5**, 106 (1906).

<sup>27)</sup> Ber. **42**, 1, 881.

<sup>28)</sup> Ber. **42**, 1, 47.

<sup>29)</sup> Z. f. Farben- u. Textilind. **1**, 3.