

Der Stand der Entwicklung der Farbstoffchemie.

Von F. MAYER, Frankfurt a. M.

(Eingeg. 19./1. 1922.)

Die Kriegsjahre und die Nachkriegsjahre haben für die Farbstoffchemie wenig fruchtbringende Zeiten gebracht, denn in bezug auf den wissenschaftlichen Fortschritt und die Erfindung wertvoller Farbstoffe ist zweifellos eine starke Erschlaffung eingetreten. Seit den Zeiten des Ausbaues der Küpenfarbstoffe nach der indigoiden Seite sind keine neuen und eigenartigen Gedanken mehr aufgetaucht, und die Erfindung bewegt sich im wesentlichen in der zum Teil recht schüchternen Musterung der bekannten Gruppen auf Auffindung und Ausfüllung von Lücken und, wie wohl zu vermuten steht, in der Verbesserung der technischen Herstellungsweisen mit Rücksicht auf Kohle- und Lohnersparnis.

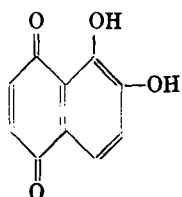
Die Gründe für diesen Stillstand sind unschwer zu finden in der Beschäftigung der Farbenfabriken während der Kriegszeit mit anders gearteten Aufgaben, ferner in der Teilnahme wertvoller Kräfte an der Verteidigung des Vaterlandes und ihrem Ausscheiden durch den Tod auf dem Felde der Ehre, endlich in dem Erlahmen des Wettbewerbs durch den Zusammenschluß aller deutschen Farbenfabriken und der Scheu, bei den großen Kosten neue Farbstoffe, wenn nicht eine zwingende Notwendigkeit vorliegt, in dem Betrieb einzuführen und auf den Markt zu bringen. Zweck dieser Darlegung ist die rein theoretische Betrachtung, inwieweit auf dem Gebiete der Farbstoffchemie noch neues Leben zu erwarten steht.

Die Einteilung der organischen Farbstoffe in fast allen Lehrbüchern geschieht nach den Merkmalen der ungesättigten Gruppen, welche einer Stammverbindung aufgepfropft, ihr ein bestimmtes chemisches und allerdings nicht immer einheitliches färberisches Gepräge geben. Versucht man einmal, die Farbstoffe allgemein nach den Stammverbindungen zu ordnen und die Tragfähigkeit und Wirkungskraft dieser zu ergründen, so ergeben sich folgende nicht ganz unwesentliche Linien:

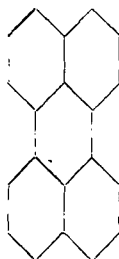
Fast sämtliche in Anwendung befindliche Farbstoffe lassen sich auf drei Kohlenwasserstoffe des Steinkohlenteers zurückführen: das Benzol, das Naphthalin und das Anthracen. Diese drei ergeben — für sich genommen — folgenden Anwendungsbereich:

Das Benzol erschöpft sich in gelben und grünen (Lacke!) Farbstoffen in der Reihe der Nitro- und Chinonoximfarbstoffe, während in der Mono-azo-Reihe seine Kraft nicht über Rot hinausgeht. Gering ist die weitere Farbvertiefung, wenn entweder, wie bei den Disazofarbstoffen mehrfache Azogruppen mehrere Benzolreste verbinden oder wie im Benzidin das phenylierte Benzol (das Diphenyl) in Verwendung tritt. Durch letztere Anordnung wird, wie bekannt, eine neue wesentliche Eigenschaft, die des unmittelbaren Ziehens auf Baumwolle erworben. Endlich führt die Verkettung dreier Benzolreste an einem Methankohlenstoffatom zu den Triphenylmethanfarbstoffen, welche zwar alle Farbtöne von Rot bis Grün umfassen, aber dafür färberisch mit solchen Mängeln behaftet sind, daß ihre Verwendung nicht mehr in der Zunahme begriffen ist. Eine weitere Anordnung, welche beim Benzol ohne Bildung von heterocyclischen Ringen zu neuen Klassen führt, ist bis heute nicht bekannt.

Das Naphthalin findet sich in Ähnlichkeit mit dem Benzol bei den Nitrofarbstoffen mit gelben Tönen vertreten, bei den Azofarbstoffen ist es als Komponente, die bei richtiger Anordnung über Rot hinaus bis ins Grün führt, sehr wertvoll. Dagegen findet es sich in der Eingliederung an ein Methankohlenstoffatom (Trinaphthylmethanfarbstoffe) nur seltener in Verwendung. Echtere und wertvollere Farbstoffe dagegen entstehen aus ihm durch Nachbildung von Anthrachinonfarbstoffen (der zeitliche Gesichtspunkt ist hier außer acht gelassen), wie das Beispiel des Naphthazarins



zeigt. Endlich seien an dieser Stelle die vom Perylen



sich ableitenden Farbstoffe genannt. Sollte es gelingen, für diesen Naphthalinabkömmling endlich eine gute Darstellungsweise zu finden, so dürfte diesen Farbstoffen noch eine Zukunft beschieden sein, wenn auch der Ausbau dieser kleinen Gruppe sich nach den bekannten Vorbildern aus der Reihe der Anthrachinonküpenfarbstoffe vollziehen würde. Die Verknüpfung des Naphthalins mit einem carbocyclischen Fünfferring, wie sie im Acenaphthen vorliegt, hat wiederum nur Bedeutung für die Küpenfarbstoffreihe, und zwar die der indigoiden Gruppe.

Das Anthracen liefert in drei streng geschiedenen Gruppen (Oxyanthrachinone — saure Wollfarbstoffe — Küpenfarbstoffe) Farbstoffe vom Gelb aus bis ins Grün, und zwar in ausgezeichneter Reinheit des Tones mit dem einzigen empfindlichen Mangel, daß alle Küpenfarbstoffe des Anthrachinons wegen der Verküpfung in stark alkalischer Lösung nur für Baumwolle brauchbar sind. Andererseits gelingt der Aufbau von stickstofffreien Ringen von Perylenform (z. B. Indanthrendunkelblau BO.) oder stickstoffhaltigen Ringen (Indanthren und Flavanthren) von nie geahnter Festigkeit und Echtheit. Letztere Ringe sind allerdings streng genommen schon den heterocyclischen Gebilden zuzuzählen und hier nur des Zusammenhangs halber erwähnt.

Mit der Betrachtung dieser Farbstoffklassen sind die aus den drei Stammverbindungen Benzol, Naphthalin und Anthracen unmittelbar entstehenden Farbstoffe erschöpft. Alle die, welche noch nicht aufgeführt sind, können nur noch durch Bildung heterocyclischer Ringe aus den drei Stammverbindungen erhalten werden.

Phthaleine mit dem Xanthenring und zugleich als Abkömmlinge des Triphenylmethans deutbar, liefern rote bis blaue Farbstoffe, deren Wert in den fluoreszierenden Farbtönen liegt, Oxazine, Thiazine und Azine ebenfalls rote bis blaue Töne von geringer Echtheit, und endlich ist das Anilinschwarz als berühmtes Schwarz geschätzt.

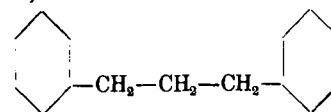
Schwefelfarbstoffe mit der Thiazinanordnung oder der des Thiazols liefern gelbe, braune, blaue und schwarze Töne, während Abkömmlinge des Chinolins und Acridins gelbe, braune und in den Cyaninen sogar bis ins Blau hineinreichende Farbtöne ergeben.

Alle diese heterocyclischen Verbindungen sind mit wenig Ausnahmen (Chinolingelb, Cyanine) dadurch gekennzeichnet, daß der heterocyclische Ring von beiden Seiten in Benzolringe eingreift und so an Festigkeit gewinnt.

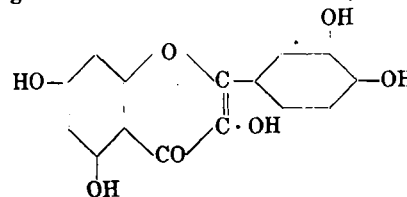
Anders steht es bei den indigoiden Küpenfarbstoffen, welche sich vom Indol und Benzothiophen ableiten und Verbindungen solcher Reste mit gleichen oder ähnlichen Formen darstellen. Hier ist der heterocyclische Fünfferring nur einerseits in einen Benzolrest eingelagert und hängt wie im Gelenk mit doppelter Bindung an einem zweiten gleichen oder ähnlichem Rest. Verbindungen von spirocyclischer Form scheinen hier nicht brauchbar. Der ganze Aufbau ist höchst kunstvoll, der Natur nachgebildet (Indigo) und gestattet, fast alle Farbtöne hervorzubringen. Die entstandenen Farbstoffe sind strenge betrachtet nur gefärbte Verbindungen, die Verwandtschaft zur Faser wird in erster Linie durch das Reduktionsprodukt vermittelt. Der rasche Ausbau der ganzen Gruppe, der immer noch neues bringt, erklärt sich durch die hervorragende Echtheit der Farbstoffe.

Damit sind die bisher technisch verwandten Farbstoffe (von Einzelheiten wie Hydronblau u. a. sei hier abgesehen) kurz zusammengefaßt. Eine Nachahmung der Natur ist nur durch den Ausbau der Farbstoffklassen der Oxyanthrachinone und der indigoiden Küpenfarbstoffe zu verzeichnen. Die Befruchtung durch die übrigen Farbstoffe aus Tier- und Pflanzenreich fehlt fast ganz.

Gelbe, rote und blaue Blütenfarbstoffe sind alle Abkömmlinge des α -, γ -Diphenylpropanes,



wobei der Propanrest als γ -Pyronring in einem Benzolrest eingegliedert und lose anhängend an einem zweiten auftritt, z. B.:

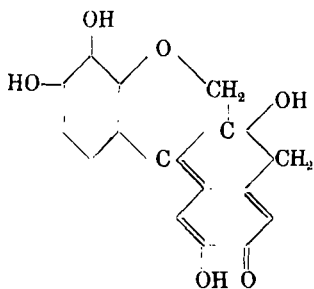


Quercetin

Von der mehr oder minder großen Ungesättigtheit des Pyronringes rühren die Verschiedenheiten des Verhaltens also auch des Farbtones her. Mit ein paar einfachen Kunstgriffen, die uns lange verborgen waren, hat die Natur die gesamte entzückende aber vergängliche reiche Blütenpracht geschaffen. Bei der biochemischen Richtung, welche die Wissenschaft wieder nimmt, läge hier ein Fingerzeig, mehr als bisher durch Wechsel im Aufbau solcher heterocyclischer Ringe künstliche Farbstoffe aufzubauen, wenn nicht das ganze Streben auf Schaffung von Farbstoffen von beispielloser Echtheit ginge, während die Blütenfarbstoffe in den phenolischen Hydroxylgruppen zu starke Angriffspunkte für Seife und andere zerstörende Einflüsse bieten.

Von allen diesen Farbstoffen nimmt das Hämatein, der Farbstoff des Blauholzes noch eine bevorzugte Stellung ein, weil die Billigkeit, Ausgiebigkeit und Schönheit des damit erzielten Schwarz dem Farbstoff im Kattundruck und in der Seidenfärberei noch bis zur Entwertung der Mark sogar in Deutschland den Wettbewerb mit den

künstlichen Farbstoffen bei allerdings langsamem Rückgange des Verbrauches gestattet. Wurden doch im Jahre 1915 noch insgesamt 180000 t Blauholz in der Welt verbraucht. Die wohl feststehende Konstitution des Farbstoffes ist eine solche, daß er nach Lösung der Verknüpfungen im heterocyclischen Ring als ein Abkömmling des 1-3-Diphenyl-isobutans aufgefaßt werden kann, daß aber neben dem auch in den anderen Naturfarbstoffen vorhandenen Pyrrolring ein zweiter angegliederter carbocyclischer Fünfering erscheint, der die zweite in den übrigen Naturfarbstoffen lose anhängende Phenylgruppe fester in das System



hineinzwingt. Hier erscheint nicht nur der Synthese, sondern auch der Nachbildung noch etwas Spielraum gegeben zu sein.

Insektenfarbstoffe (Kermes usw.) dagegen finden mit den Farbstoffen des Rhabarbers in der Anthrachinonreihe ihren festbestimmten Platz und bieten in Anordnung und Eigenschaften keinen Anreiz.

Endlich wäre noch ein Blick auf Blatt- und Blutfarbstoff zu werfen, und daran zu erinnern, daß beiden der Pyrrolring in vielfacher und sehr verwickelter Verknüpfung eigen ist. Die Echtheit dieser Farbstoffe darf ihren Schwerpunkt wohl in der Beziehung zur lebenden Zelle finden.

Wie die Güter dieser Welt fast hoffnungslos verteilt sind, so scheint auf den ersten Blick kein Raum mehr für eine ganz neue und eigenartige Farbstoffklasse zu sein. Es steht auch nicht zu hoffen, daß uns der Teer irgendein passendes Gebilde als Stammverbindung für Farbstoffe beschaffen kann (Phenanthren und Fluoren scheinen nicht verwendungsfähig) und so bleibt der Forschung nur noch ein geringer Tummelplatz für die Ausfüllung von Lücken in den vorhandenen Farbstoffklassen, in der Verwendung der heute leicht zugänglichen hydrierten Kohlenwasserstoffe als zweckentsprechende Komponente in Sonderfällen und endlich in der Aufklärung der Konstitution der wenigen noch in ihrem Aufbau nicht erkannten Farbstoffe. Auf dem Gebiete der Pathologie und Histologie dürften noch Untersuchungen wertvoll sein, welche den Zweck hätten, die unterschiedliche Verwandtschaft der Farbstoffe zu den einzelnen Bestandteilen der Gewebe usw., insbesondere auch im Bereich der Vitalfärbungen zu ergründen.

Diese vorhandenen bescheidenen Aufgaben sollen aber nicht mutlos machen, weil glücklicherweise unsere Wissenschaft das Land der unbegrenzten Möglichkeiten ist, das immer wieder nur eines großen Mannes bedarf, um neue Bezirke urbar werden zu lassen. Andererseits ist die Farbstoffchemie immer noch präparativ eine vorzügliche Schule für die Ausbildung hochwertigen Nachwuchses, sie wird genau wie andere Teile der chemischen Wissenschaft, welche eine ruhigere Entwicklung nach einer Sturm- und Drangzeit genommen haben, ihre Aufgabe erfüllen müssen, durch Billigkeit, Echtheit und Schönheit ausgezeichnete Stoffe zur Befriedigung des Bedürfnisses an Färbungen zu liefern. [A. 27.]

Bericht über wichtige Untersuchungen der wissenschaftlichen anorganischen Experimentalchemie aus den Jahren 1917–1920.

Von I. KOPPEL, Berlin-Pankow.

(Eingeg. 17./1. 1922.)

(Fortsetzung von Seite 60.)

Seltene Erden. Das Gebiet der seltenen Erden ist in der Berichtszeit vielfach und mit schönem Erfolg bearbeitet worden. Die Einwirkung von Wasser auf die Carbide der Cergruppe hat Damiens⁹⁸ untersucht. Die Carbide von Cerium, Lanthan, Neodym, Praseodym und Samarium wurden aus Oxyd und Kohle im Lichtbogenofen als goldgelbe kristallinische Massen der Zusammensetzung MeC_2 — mit einigen Prozent Graphit — erhalten. Sie reagieren lebhaft mit Wasser; das entwickelte Gas besteht zu 50–70% aus Acetylenkohlenwasserstoffen, daneben treten in erheblichen Mengen Wasserstoff, Äthylen und Äthan, in geringen Mengen Propylen, Propan, Isobutan auf. Ein Teil dieser Verbindungen dürfte sekundär gebildet sein. — Für das weit verbreitete, aber nur selten in gewinnbaren Mengen auftretende Scandium hat James⁹⁹ in den Rückständen von der Verarbeitung brasilianischen Zirkons eine neue Quelle aufgefunden. — Die ausgedehnte Untersuchungsreihe von R. J. Meyer über das Scandium, die unsere Kenntnis dieses Elementes sehr erweitert hat, ist durch eine fünfte,

in Gemeinschaft mit B. Schweig bearbeitete Mitteilung¹⁰⁰ zu einem gewissen Abschluß gelangt. Einige Unregelmäßigkeiten bei den Atomgewichtsbestimmungen mit dem früher hergestellten und als rein betrachteten Material hatten darauf hingedeutet, daß möglicherweise noch Verunreinigungen darin vorhanden sein könnten. Es wurde durch Fraktionierungsverfahren weiter behandelt, und zwar einmal durch Teilkristallisation von Scandiumformiat und andererseits durch Kristallisation von Ammonium-Scandiumfluorid. In der Tat führten beide Methoden zu dem Ergebnis, daß das ältere Produkt noch Thor, Yttrium und Ytterbium in geringen Mengen enthalten hatte, die sich spektroskopisch in gewissen Fraktionen erkennen ließen, während die Haupt-scandiumfraktion nunmehr spektral völlig rein war. Da sich außerdem zeigte, daß die früher benutzten Verfahren zur Atomgewichtsbestimmung, die vom Sulfat und Oxalat ausgingen, nicht zuverlässig waren, so wurde das Atomgewicht des neuen Materials von Meyer und gleichzeitig das eines von Sterba-Böhm hergestellten Produktes von Hönigsmid¹⁰¹ aus den Verhältnissen $\text{ScBr}_3 : \text{AgBr}$ und $\text{ScBr}_3 : \text{Ag}$ neu ermittelt; es ergab sich übereinstimmend an beiden Präparaten zu 45,1, womit die Reinheit beider erwiesen und gleichzeitig das seit der Entdeckung des Scandiums geltende Atomgewicht 44 endgültig als unrichtig erkannt ist. — Auch Sterba-Böhm¹⁰² hat seine Forschungen über das Scandium fortgesetzt und berichtet über dessen Fluorverbindungen. Es gelang die Herstellung des reinen ScF_3 , das in Wasser wenig löslich ist und das sich mit Fluorammonium nicht nur zu dem bereits bekannten $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$ verbindet, sondern noch zwei weitere Mischsalze $(\text{NH}_4)_2\text{ScF}_5$ und NH_4ScF_4 liefert, die beide kristallisiert erhalten wurden.

Die Reindarstellung von Gadolinium ist zweifach bearbeitet worden: Jordan und Hopkins¹⁰³ fraktionierten nach Entfernung des Cers das Erdgemisch — ohne Trennung in Cerit- und Yttererden — zunächst als Bromate, deren weniger lösliche Teile Europium, Samarium, Gadolinium und Neodym enthalten; diese werden als Dimethylphosphat fraktioniert, wobei Gadolinium aus den am wenigsten löslichen Teilen rein gewonnen werden kann. R. J. Meyer und U. Müller¹⁰⁴ haben die Wirksamkeit einer ganzen Anzahl von Fraktionsierungsverfahren für die Gadoliniumgewinnung kritisch geprüft; als neue Methode führen sie auch die Teilkristallisation der Hydraziniumdoppelsulfate ein. Nach ihren Erfahrungen empfehlen sie als Ausgangsmaterial die Euxeniterden. Sind sie yttererdenreich, so fällt man Gadolinium mit den Ceriterden als Kaliumdoppelsulfate; sind sie ceriterdenreich, so scheidet man zuerst deren Hauptmenge nach der Doppelnitratmethode ab; die an Gadolinium angereicherten Teile werden als Bromate fraktioniert, wobei Ytterbin- und Erbinderden sowie Yttrium in die Laugen gehen; die Kopffractionen enthalten Samarium, Gadolinium, Neodym, Terbium und Europium (siehe oben), und diese werden abwechselnd nach der Acetat- und Magnesium-Wismutnitratmethode weiter fraktioniert, wobei die Ceriterden verschwinden und ein Gemisch von Gadolinium und Terbium erzielt wird, deren Trennung durch fraktionierte Fällung mit Ammoniak erfolgt. Jedenfalls sind durch die beiden erwähnten Arbeiten sichere und zum Teil übereinstimmende Wege für die Gewinnung des reinen Gadoliniumoxydes gegeben.

Mit den seltensten der seltenen Erden ist man seit einiger Zeit im Laboratorium der Illinois-University, Urbana, beschäftigt. Balke, Hopkins, Engle, Kremers, Yntema und Wichers¹⁰⁵ haben Dysprosium- und Erbiummaterial in ziemlich reiner Form dargestellt, deren Salze untersucht und das Atomgewicht ermittelt; auch ein an Holmium stark angereichertes Material konnte erhalten werden.

4. Gruppe. Zinn. Die Kristallstruktur von weißem und grauem Zinn haben Bijl und Kolkmeier¹⁰⁶ durch Röntgenspektroskopie ermittelt; für die letzte Form fanden sie reguläres Kristallsystem in derselben Anordnung wie beim Diamanten. Über Zinn- und Bleiwasserstoff wird beim Wismut im Zusammenhang mit ähnlichen Untersuchungen berichtet werden; komplexe Zinnfluoride sind bei den entsprechenden Bleiverbindungen zu finden.

Gewisse Tellurate und Perjodate zeigen nach den Untersuchungen von Rosenheim die Eigenschaften von Halbkolloiden; bei der ausgesprochen kolloidalen Natur der Zinnsäuren war daher auch für die Stannate ein ähnliches Verhalten zu erwarten. Zocher¹⁰⁷ hat diese Folgerung experimentell geprüft. Außer dem bekannten $(\text{Sn}[\text{OH}]_6)_2\text{Na}_2$ konnte er noch ein 1- und ein 18-Hydrat erhalten, deren Existenzgebiete und Stabilitätsbeziehungen durch Löslichkeitsbestimmungen und Dilatometerversuche angenähert aufgeklärt wurden. Die Hydrolyse von $(\text{Sn}[\text{OH}]_6)_2\text{Na}_2$ beträgt in $\frac{1}{2}$ -n. Lösung etwa 2,7% und ist in 0,001-n. Lösung vollständig. Außer dem wasserfreien $(\text{Sn}[\text{OH}]_6)_2\text{Li}_2$ wurde auch ein 2-Hydrat hergestellt und dessen Löslichkeit in einem ziemlich weiten Temperaturbereich verfolgt; der Umwandlungspunkt war nicht genau festzustellen, liegt aber jedenfalls unter 100°. Auch beim $(\text{Sn}[\text{OH}]_6)_2\text{K}_2$ konnten neue Hydrate mit 1 und 2 H_2O beobachtet werden; alle Kaliumstannate sind sehr löslich. Bei den sämtlichen untersuchten Salzen wurde keinerlei Andeutung für die Bildung von Adsorptionsverbindungen gefunden, auch sonst waren keine Kennzeichen

¹⁰⁰ Z. anorg. Chem. 108, 303 [1919].

¹⁰¹ Z. Elektrochem. 25, 91 [1919].

¹⁰² Bull. soc. chim. (4), 27, 185 [1920].

¹⁰³ J. Am. ch. S. 39, 2614 [1917].

¹⁰⁴ Z. anorg. Chem. 109, 1 [1920].

¹⁰⁵ J. Am. ch. S. 39, 53 [1917]; 40, 593, 598, 1163, 1615 [1918].

¹⁰⁶ Chem. Weekbl. 15, 1077, 1264 [1918].

¹⁰⁷ Z. anorg. Chemie 112, 1 [1920].

⁹⁸ Ann. chim. (9), 10, 137 [1918].

⁹⁹ J. Am. ch. S. 40, 1674 [1918].