

noch harren. Es wäre sehr zu wünschen, daß das Gesamtgebiet der Klebstoffe und Kitte, wozu auch die Pflanzenleime und Kleister, sowie die zahlreichen Mischungen von anorganischen Bindemitteln mit Klebstoffen gehören, einer einheitlichen wissenschaftlichen Untersuchung und Bearbeitung unterzogen würde. Ein besonderes Forschungsinstitut müßte sich dieser Aufgabe widmen, und ich darf wohl sagen, daß es am besten dem „Institut für Kolloidforschung“ zu Frankfurt a. M. angegliedert würde, zumal dies nicht nur bereits in Besitz der zahlreichen, unter heutigen Verhältnissen überaus kostspieligen Apparate und Instrumente ist, sondern auch über die erforderliche Erfahrung verfügt.

Nun wollen wir uns einem der Hauptanwendungsbereiche tierischer Abfallstoffe zuwenden, nämlich dem der Düngemittel.

Wie schon oben erwähnt, führen wir dem Boden Stickstoff und Phosphorsäure zu, indem wir ihnen Stoffe des Tierkörpers zurückgeben. Die Hauptstickstoffspender darunter sind Hornmehl aus Klauen Hufen und Hörnern mit 14% Stickstoff. Man pflegt sie der Wirkung gespannten Wasserdampfs auszusetzen, zu trocknen und dann zu vermahlen. Hornmehl ist im Weinbau besonders geschätzt, sowie im Gemüsebau. Gleches gilt für Ledermehl aus Lederabfällen mit 6–11% Stickstoff, sowie für Blutmehl mit 13% Stickstoff.

Beim Düngen mit Knochenmehl ist die Phosphorsäure das maßgebende Nährmittel der Pflanze, während dem Stickstoff eine Rolle zweiter Ordnung zukommt (4,5% Stickstoff und 16% Phosphorsäure). Ein kleines Knochenmehl enthält gar nur 1% Stickstoff und 32% Phosphorsäure. Die technische Verarbeitung dieser Produkte, von denen die letztern aus der Leimgewinnung herrühren, ist chemisch und technisch so einfach, daß wir hier nicht näher darauf einzugehen brauchen.

Bei derjenigen Knochenverarbeitungsmethode, bei welcher der Knochen vorher mit Salzsäure oder schwefliger Säure entkalkt wird, geht die Phosphorsäure in Lösung. Durch Zusatz genau abgemessener Mengen Kalziumchlorid erhält man dann  $\text{CaHPO}_4$ , oder, falls man es aus besseren Gründen will,  $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ .

Wirtschaftlich gehören die Phosphate zu den bedeutsamsten Produkten der tierischen Abfallindustrie, nachdem wir fast alle unsere deutschen Phosphatquellen durch Versailles verloren haben. Einige Daten, welche auch ein Bild von der Bedeutung der Leimindustrie geben mögen, sollen dies erläutern:

Im Jahr 1921/22 betrug der Knochenanfall Deutschlands 53240 t. Vor dem Krieg war er mehr als doppelt so groß. Schon damals gingen etwa 25% des Aufkommens verloren; heute beträgt dieser Verlust etwa 33%. Hier müßte versucht werden, Abhilfe zu schaffen, denn dies bedeutet gleichzeitig einen entsprechenden Verlust an deutscher Ernte; was wir an Knochen vergeuden, verbrennen, wegwerfen, müssen wir im Ausland zu hoher Valuta kaufen.

Aus diesem Knochenquantum werden nach dem Aussortieren von 3% Abfall gewonnen,

8500 t Leim,  
4600 t Knochenfett,  
23000 t entkleintes Knochenmehl (mit 1% Stickstoff und 32%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ),  
5000 t Knochenmehl (mit 4,5% Stickstoff und 16%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ).

Die deutsche Landwirtschaft verbrauchte an Phosphorsäure (hierbei ist die Phosphorsäure des Stalldüngers nicht eingerechnet)

1914:	630000 t
1918:	325000 t
1919:	230000 t
1920:	130000 t

Die Knochenverarbeitung deckt somit fast 25% der von außen der Landwirtschaft zuzuführenden Phosphorsäure. Wir könnten davon rund ein Drittel decken, wenn wirtschaftliches Verständnis in breitere Kreise getragen und sämtliche Knochen der Düngerverarbeitung zugeführt würden.

Der jährliche Anfall an Leimleder beträgt zurzeit etwa 80000 t; das gleiche Quantum wird eingeführt. Vor dem Krieg wurden etwa 130000 t produziert. Die 80000 t Leimleder ergaben

etwa 8000 t Lederleim,  
1600 t Fett,  
10000 t Rückstände zu Düngemitteln vernahmen.

Außer für die Düngemittelindustrie dient die aus den Knochen gewonnene Phosphorsäure auch der Fabrikation von Monoammonphosphat für Backpulver und dem Dinatriumphosphat für die Seidenindustrie. Schließlich wäre noch zu erwähnen, daß calciniertes Knochenmehl (Knochenasche) zur Herstellung des Milchglasses verwendet wird.

Aus den Klauen werden Hornartikel, wie Knöpfe, Spangen, Kämme u. dgl. hergestellt, und die Röhrenknochen sind das Roh-

material für die Beinwarenindustrie. Man denke an die Griffe von Zahnbürsten, Schirmen, Stöcken, Häkelnadeln, Schachfiguren und hunderte von andern Gebrauchsartikeln. Die Ketten aus „Elfenbein“-kugeln, die geschnitten „Elfenbein“anhänger, welche so modern sind, werden von ihren Trägerinnen wohl kaum als Kubknochen erkannt.

Es wäre sehr reizvoll, auch noch auf die Präparate einzugehen, welche aus gewissen Organen der geschlachteten Tiere gewonnen werden, auf Pepsin und Pankreatin, welche teils als Heilmittel, teils als Waschmittel (Burnus) verwendet werden, sowie auf die Präparate aus Galle. Ferner auf die aus den inneren Drüsen gewonnenen Heilmittel, wie das aus der Nebenniere gewonnene Suprarenin und die verschiedenen Schilddrüsenpräparate, auch des von Zuntz aus Horn und Klauen gewonnene Humagsolan zur Förderung des Haarwuchses wäre hier zu gedenken; doch es würde den Rahmen dieser Ausführungen weit überschreiten, wollten wir hier auf deren fabrikatorische Gewinnung eingehen.

[A. 28.]

## Die Entwicklung der Chemie und Industrie des Naphthalins in den letzten Jahren.

Von HANS EDUARD FIERZ-DAVID, Zürich.

(Eingeg. 12/2. 1922.)

Die Chemie des Naphthalins und die Verwendung dieses Körpers in der Technik steht im engen Zusammenhang mit der Brennstofffrage im allgemeinen. Durch die Steigerung der Preise flüssiger Brennstoffe hat die Kokerei eine Bedeutung erlangt, welche von Jahr zu Jahr zunimmt, und es ist kein Zufall, daß diese Industrie auch in den Vereinigten Staaten eine erstaunliche Entwicklung erfahren hat. Allerdings legt man heute noch besonderes Gewicht auf die Gewinnung von Benzol, das bekanntlich auch die Ehre hat, im Versailler Friedensvertrage eigens erwähnt und verlangt zu werden, aber es steht zu vermuten, daß binnen kurzem auch die festen Kohlenwasserstoffe des Steinkohlenteers ebenso begehrt sein werden, da sie ja einen ungefähr gleich hohen Energiegehalt besitzen. Die Bemühungen, das Naphthalin als Ersatz für Benzin zu verwenden, sind bekannt, und sie werden auch von Lunge-Köhler beschrieben (Brennstoff für Omnibusse in Paris), ohne daß es heute möglich wäre, zu entscheiden, ob durch direkte Vergasung befriedigende Ergebnisse zu erzielen sind. Bei allen derartigen Versuchen spielt die Reinheit des Koblenwasserstoffes eine nicht zu unterschätzende Rolle, weshalb auch eine große Zahl von Reinigungsverfahren beschrieben wurde, die mit möglichst einfachen Mitteln, wie Luft, Schwefel u. a. „Oxydationsmitteln“ versuchen, unerwünschte Stoffe zu entfernen. Meiner Meinung nach ist das Problem jedoch ein mechanisches, und es wird vermutlich durch eine wirklich praktische Vergasungseinrichtung einst befriedigend gelöst werden.

Mit dem Steigen der Petroleumpreise hat das Naphthalin von Jahr zu Jahr größere Aussicht erfolgreich in Wettbewerb zu treten, wobei aber nicht aus dem Auge zu verlieren ist, daß die Mengen, welche zur Verfügung stehen, auch wenn alle geeignete Kohle destilliert würde, niemals hinreichen würden, um einen Ausfall des Petroleum zu decken. Bis heute wird die größte Menge in der Form von Rohöl verbrannt und entgeht der Statistik. Sicher erscheint, daß prozentual der Verbrauch der Farbenchemie immer mehr zurücktreten wird, obschon er in den Vorkriegsjahren etwa 10000 t pro Jahr betragen hat (Lunge-Köhler). Die Preise für Naphthalin nähern sich, auf Gold berechnet, heute den Vorkriegspreisen, und sie werden sich, genau wie die Benzolpreise, automatisch dem Niveau des Benzin nähern müssen, in dem Augenblicke, in welchem man ohne Schwierigkeit das Naphthalin im Motor vergasen kann. Diese Annäherung der Benzolpreise an die Benzinpreise ist z. B. in den Vereinigten Staaten von Nordamerika heute schon realisiert, und bestimmt daher auch die Anilinpreise, welche die Tendenz zum Steigen haben. Wie man sieht, besteht ein enger Zusammenhang zwischen der Erdölfrage und der Kokerei, der immer inniger werden wird.

Aber nicht nur auf dem Gebiete des Naphthalins zeigen sich diese engen Beziehungen, sie erstrecken sich auch auf andere Teerbestandteile, und führen zwangsläufig wieder auf das Naphthalin zurück. Durch die unerwartete Zunahme des Automobilverkehrs genügen die Teermengen, welche aus den Petroleumraffinerien kamen und die zusammen mit Asphalt und Asphaltersatzprodukten zur Straßenteerung dienen, schon lange nicht mehr, und man hat in den Vereinigten Staaten bald die Beobachtung gemacht, daß ein Teer, aus welchem das Anthracenöl völlig abgetrieben wird, abgesehen von der geringeren Pechausbeute, auch einen spröden und daher wenig geeigneten Straßenteer abgibt. Die Kalkulation hat ergeben, daß es vorteilhafter ist, wenn man auf Straßenteer arbeitet und das Anthracenöl zum größeren Teile verloren gibt. Dieser Verlust ist gleichgültig, da man in der Lage ist, mittels der Hellerschen Anthracinonsynthese über Phthal-

säureanhydrid → Benzoylbenzoësäure → Anthrachinon ein reines, wenn auch etwas teureres Anthrachinon ohne Schwierigkeit zu erhalten. Die Frage nach einer möglichst billigen Quelle der Phthalsäure ist gegenwärtig bereits gelöst, da wir in der katalytischen Oxydationsmethode von Wohl und Gibbs (Luft + Vanadiumoxyd bei 520°) ein Verfahren besitzen, welches es ermöglicht, Phthalsäureanhydrid in einer Ausbeute von 96 % der Theorie herzustellen. Die einzige Schwierigkeit besteht in der notwendigen Reinheit des Naphthalins und in der etwas voluminösen Apparatur. Immerhin arbeiten die bestehenden Einrichtungen in Amerika und Deutschland vorzüglich, wenn schon eine Explosion in den U. S. A gezeigt hat, daß das Verfahren mit der nötigen Vorsicht gehandhabt werden muß.

Diese Darlegungen zeigen den bemerkenswerten Zusammenhang zwischen dem Petroleum und der Steinkohle, und noch weitere Beziehungen können nachgewiesen werden. Nicht nur die Brennstoffe müssen sich gegenseitig ergänzen und preisregulierend wirken, auch die aus dem Erdöl gewonnenen Schmiermittel werden immer rarer. Die Beobachtungen Schroeters, daß es leicht gelingt, das Naphthalin nach der bekannten Normannschen Reduktionsmethode, analog wie Fette, in hydrierte Derivate überzuführen, haben ganz neue und wichtige Aussichten gezeigt. Das Tetrahydronaphthalin, das bekannte Tetralin hat genau wie das Naphthalin einen wohltätigen und regulierenden Einfluß auf die Preisgestaltung des Marktes der Schmiermittel und noch mehr der Benzine ausgeübt. Man wird vermutlich erst später, wenn die Erdölfrage brennend wird, die Bedeutung derartiger Entdeckungen einschätzen können. Die Patente auf diesem Gebiete sind zahlreich, beziehen sich aber in erster Linie auf die Darstellung eines geeigneten Katalyten und die Reinigung des Naphthalins. Die Umwandlung des Tetralins in Nitrokörper und Benzol- und Naphthalinderivate ähnliche Ausgangsmaterialien der Farbenindustrie<sup>1)</sup> hat meines Erachtens erst dann Wichtigkeit, wenn sich derartige leicht herzustellende Produkte den altbekannten als überlegen erweisen, was sehr schwer halten dürfte.

Wir haben bis jetzt das Naphthalin in erster Linie als Konkurrenzprodukt des Erdöls betrachtet und gefunden, daß vorläufig die Mengen nicht bedeutend genug sind, als daß sie einen großen Einfluß auf die Preisgestaltung des Marktes ausüben könnten. Dagegen steht es für mich fest, daß die Verwendung des Naphthalins als Brennstoff und als Tetralin einen wichtigen Ausgangspunkt für den Ersatz des immer spärlicher fließenden Petroleums bildet, und daß weitere Forschungen, wie z. B. die Hochdruckdestillationen von Bergius, sowie die Destillation der bituminösen Schiefer die Erfahrungen des Naphthalingeschäftes nicht entbehren können.

Wenn einerseits feststeht, daß die Verwendung des Naphthalins als Brennstoff vom finanziellen Standpunkte aus überragend ist, so ist doch die wissenschaftliche Seite des Naphthalinproblems viel interessanter. Schon ein Blick auf die fast unübersehbare Literatur auf dem Farbstoff- und Gerbstoffgebiet lehrt uns, daß eine Unsumme von geistiger Arbeit geleistet wurde. Es wäre ganz unmöglich, hier auch die wichtigeren Fortschritte gebührend zu erwähnen und es kann sich hier nur um eine allgemeine Übersicht über die einzelnen Gebiete handeln. Ich teile zu diesem Zwecke willkürlich die technische Naphthalinchemie in folgende zwei Unterabteilungen ein.

1. Zwischenprodukte (Farbstoffe).
  - a. Sonstige Verwendungen, wie Kunsthärze, und in der Montanindustrie.
  - b. Industrie der Gerbstoffe.
  - c. Verwendung in der Medizin.

#### 1. Zwischenprodukte und Farbstoffe.

Die Verwendung des Naphthalins zur Gewinnung von Farbstoffkomponenten ist so allgemein bekannt, daß sich eine genauere Einleitung wohl erübrigert. Es kann sich also nur um den Hinweis auf einige theoretische und praktische Dinge handeln.

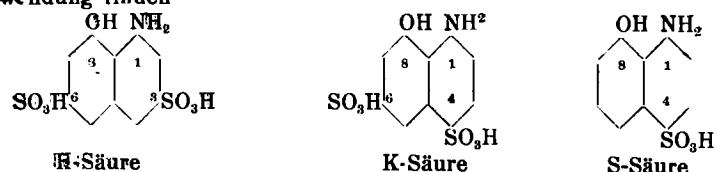
Die Operationen, mittelst derer man die vielen Sulfosäuren, Oxy-Amino- und Aminooxysulfosäuren gewinnt, sind allerdings in den Patenten beschrieben, aber genauere Betriebsvorschriften sind selten. Auch die genauen quantitativen Verhältnisse von isomeren Derivaten, wie Sulfosäuren z. B., sind sehr mangelhaft bekannt, und das, was veröffentlicht wurde, hält einer Prüfung fast nie stand.

Die Sulfuration des Naphthalins ist zwar schon vor 100 Jahren von Michael Faraday zuerst beschrieben worden, aber erst O. N. Witt hat die reine 2-Naphthalinsulfosäure genau beschrieben, und der Schreiber dieser Zeilen hat erstmals die reine 1-Sulfosäure isoliert. Was die Disulfuration des Naphthalins anbelangt, so ist darüber vom quantitativen Standpunkte aus nichts Sichereres bekannt, und ich habe z. B. zeigen können, daß die Angaben betreffend die Disulfuration des Naphthalins sehr mangelhaft sind.

Diese Beobachtungen sind noch nicht veröffentlicht, und ich möchte nur darauf hinweisen, daß ich gefunden habe, daß bei der Disulfuration des Naphthalins bei 50° ungefähr 75 % an 1,5-Disulfosäure entstehen, welche man in der Form ihres unlöslichen Bariumsalzes sehr leicht völlig rein isolieren kann. Die 1,6-Disulfosäure, sowie auch die 1,5-Disulfosäure sind prächtige kristallisierte, nicht zerfließliche starke Säuren, deren Salze den gleichen Kristallhabitus zeigen wie die freien Säuren. Auch die Angaben von Ebert und Mertz über die Disulfuration des Naphthalins bei 160° kann ich nicht bestätigen, indem ich finde, daß immer ungefähr 75–80 % an 2,7-Disulfosäure entsteht, und daß die 2,6-Disulfosäure nur zu ungefähr 20 % gebildet wird. Es ist nicht möglich, hier auf die Gründe einzugehen, weshalb derartige unrichtige Mitteilungen in die Literatur übergegangen sind und seit bald 40 Jahren kritiklos abgeschrieben werden. Immerhin ist es sehr wahrscheinlich, daß Ebert und Mertz zuerst bei gewöhnlicher Temperatur die Sulfuration begonnen haben, wodurch sehr viel 1-Sulfosäure entstanden ist, die dann 1,6-Disulfosäure gibt, welche vielleicht als 2,6-Disulfosäure betrachtet wurde. Dann ist es auch gelungen, festzustellen, daß die Regel von Armstrong und Wynne in allen Fällen für das System Naphthalin-Schwefelsäure gilt. Die Armstrong-Wynnesche Regel heißt: Sulfo-gruppen treten im Naphthalin nie in ortho-, para- oder peri-Stellung zueinander ein. Diese Regel wurde in einem D.R.P. als unrichtig bezeichnet, ist aber von mir als unfehlbar erkannt worden, wodurch sich die Verhältnisse außerordentlich vereinfachen<sup>2)</sup>. Näheres wird später veröffentlicht werden. Hier sei nur so viel gesagt, daß sich aus der Regel von Armstrong und Wynne bei der Darstellung der H-Säure die scheinbaren Verluste aus der Bildung der Tetrasulfosäure einfach erklären.

Neben den rein theoretischen Arbeiten über die Naphthalinchemie, welche den Techniker nur bedingt berühren, sind auf diesem Gebiete keinerlei prinzipielle Neuerungen zu erkennen, und die bekannten Tatsachen patentrechtlicher Natur beziehen sich auf technische oder pharmazeutische Effekte und nicht auf grundlegende Neuerungen. Trotzdem ist das Interesse, welches der Naphthalinchemie entgegengebracht wird, immer noch rege, wenn schon sich die Interessenten wenig bemerkbar machen.

Der Weltkrieg hat bewirkt, daß manche Betriebserfahrungen allgemein bekanntgeworden sind und Fabrikationsverfahren, die nur wenigen genauer bekannt waren, sind heute ebenso Gemeingut wie irgendwelche Kunstgriffe der Seifenfabrikation. Es zeigt sich, daß von den zahlreichen Derivaten des Naphthalins, die einst in sehr bedeutenden Mengen hergestellt wurden, immer nur ganz wenige Typen dem Markt erhalten bleiben, weil unter den gleichartigen immer eine die vorteilhafteste ist. So hat die schon erwähnte H-Säure die analog zusammengesetzte K-Säure sozusagen verdrängt, und auch die S-Säure dürfte für saure Wollfarbstoffe nur noch unbedeutende Anwendung finden.



Ferner werden derartige Zwischenprodukte heute in allen Ländern nach fast identischen Verfahren gewonnen, und die Modifikationen, die man antrifft, sind ganz untergeordneter Art. Besonders die Amerikaner haben die Fabrikation der Naphthalinderivate im ganz Großen versucht und auch zum Teil erfolgreich ausgeführt, und die erhaltenen Ergebnisse sind, in Anbetracht der geringen Erfahrung, sicher ganz erstaunlich. Ich habe H-Säureanlagen gesehen, die über 5 t im Tage erzeugen können, Naphthylaminwerke, die leicht die gleiche Menge an α-Naphthylamin herausbringen, und die leidige Frage, die entsteht, ist nur die, was man mit derartigen unsinnigen Quantitäten überhaupt anfangen will. In der Tat stehen die meisten der neuen Werke still, oder sie werden, wie die Phenol- und Pikinsäureanlagen, abgerissen. Technisch sind z. B. folgende Kunstgriffe durch Kauf und auch durch Versuche bekanntgeworden.

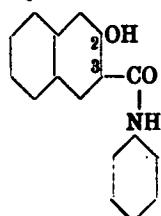
Beim β-Naphthol. Man sulfuriert das Naphthalin bei 160–170° und zersetzt die dabei entstandene α-Säure durch Einblasen mit Dampf. Bei der γ-Säure. Man sulfuriert das β-Naphthylamin in der Weise, daß die G-Säure (2, 6, 8) und die Trisulfosäure (2, 1, 5, 7) entstehen, und trennt zuerst die G-Säure durch Eingießen in Wasser, wobei sie aussfällt, darauf filtriert man und zersetzt die Trisulfosäure 2, 1, 5, 7 durch Kochen mit verdünnter Säure, wodurch die 2, 5, 7-Säure entsteht. Die γ-Säure wird heute auf drei verschiedene Arten erzeugt, indem man sie aus dem Naphthol G-Salz oder dem β-Naphthylamin oder der

<sup>1)</sup> Schroeter, Ann. 1922.

<sup>2)</sup> Siehe Fierz und Schmid, Helvetica Chimica Acta 1921, pag. 381.

Dioxynaphthalinmonosulfosäure fabriziert. Alle drei Verfahren sind sich unter gegebenen Umständen völlig gleichwertig<sup>3)</sup>.

Weniger bekannt sind die genaueren Fabrikationsbedingungen, welche die neuere Naphtholderivate betreffen. Das sogenannte Naphthol-A.S., das 2,3 Oxy-naphthoësäureanilid



bedeutet bekanntlich einen der wesentlichsten Fortschritte auf dem Naphthalinengebiete, weil die damit erzeugten para-Rot aus Nitrotoluidin sich durch Alizarinnuance auszeichnen, und es unnötig ist, das mit dem Natronsalze des Naphthol A. S. imprägnierte Tuch zu trocknen, da es direktziehende Eigenschaften wie ein Benzidinfarbstoff hat. Es ist daher nicht verwunderlich, daß sich die englischen und amerikanischen Farbenfabriken, die keine rosigen Zeiten durchmachen, heiß bemühen, ein gutes Verfahren zu erwerben, da sie bis heute nicht über einen genügend ausgebildeten Stab von Betriebschemikern verfügen.

Unbedeutend, trotz der zahlreichen Patente, sind die ungezählten Azofarbstoffe, welche immer noch patentiert werden. Allerdings ist es unmöglich vorauszusehen, ob nicht eines der Produkte sich doch als wertvoll erweisen könnte, aber die Erfahrungen, die man gemacht hat, sind wenig ermunternd. So haben sich z. B. alle die vielen direktziehenden Azofarben aus Azimiden als zu lichtunecht erwiesen, als daß sie mit den Benzimidazolen in Wettbewerb treten könnten, und die Thiazolderivate haben sich ebenfalls wenig bewährt. Man kann ruhig behaupten, daß es heute nur noch unter ganz ungewöhnlich günstigen Bedingungen möglich ist, ein schon bekanntes und eingeführtes Produkt durch ein neues zu verdrängen, und Zwischenprodukte und Azofarbstoffe der Naphthalinreihe, die vor 25 Jahren großes Aufsehen erregt hätten, werden kaum beachtet, da sie keine besonderen Überraschungen bringen.

Es ist deshalb begreiflich, daß man versucht hat, neue Verwendungsgebiete für die leicht und billig zugänglichen Naphthalinprodukte zu finden, und es ist auch gelungen, neue und aussichtsreiche Wege zu finden.

## 2. Montanindustrie, Kunstarze, Gerbstoffe, Heilmittel.

Das  $\alpha$ -Naphthylamin ist z. B. in den Vereinigten Staaten von Nordamerika in bedeutenden Mengen, im Gemische mit Xylool dazu verwendet worden, um arme Kupfererze nach dem Schwimmverfahren aufzuarbeiten. Dann sind die erfolgreichen Bemühungen der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik allgemein bekannt, die dahin abzielen, Oxynaphthalin-sulfosäuren mittels Formaldehyd in Gerbstoffe zu verwandeln. Es kann keinem Zweifel unterliegen, daß eine erfolgreiche Anwendung synthetischer Naphthalingerbstoffe, wie Neradol, technisch und finanziell viel reizvoller ist als die Einführung eines neuen lichtechten Baumwollblau, von denen man bekanntermaßen eine überreiche und ausgezeichnete Auswahl besitzt.

Die unerwarteten Eigenschaften der „Neradole“ haben natürlich zu einer intensiven Bearbeitung dieses Gebietes geführt, die noch nicht abgeschlossen ist. Man hat auch gefunden, daß es möglich ist, aus Naphthalinderivaten mittels Formaldehyd Kunstarze zu gewinnen, aber es ist noch unbekannt, ob diese neuen und oft in den Patenten sehr gerühmten Kondensationsprodukte den ausgezeichneten Bakelit aus Rohphenol und Formaldehyd ersetzen können. Auch hier ist der Erfindertätigkeit, und noch mehr der Fabrikationstätigkeit, durch den Bedarf eine bestimmte Grenze gesetzt, wobei nicht übersehen werden darf, daß eigentlich keinerlei Mangel an guten Harzen besteht.

Viel interessanter vom theoretischen und auch menschlichen Standpunkte aus sind die Beobachtungen, welche von den Farbenfabriken vorm. F. Bayer in Leverkusen gemacht wurden, und welche die wertvollen pharmazeutischen Eigenschaften der m- und p-Amidobenzoyl-Amidonaphtholsulfosäuren betreffen. Die Eigenschaft derartiger Verbindungen, stark giftige Wirkungen auf Blutparasiten auszuüben, scheint sie besonders geeignet zur Bekämpfung der Schlafkrankheit zu machen, und es ist in aller Erinnerung, daß eine Expedition von Deutschen und Engländern gegenwärtig ihre Tätigkeit in Rhodesia aufgenommen hat. Das grundlegende Patent hat die Nummer D.R.P. 278122 (22. Juni 1913) und bedeutet eine Epoche in dem schon weitausgebauten Naphthalinengebiete (siehe Friedländer XII, S. 185 ff.).

Überblickt man die Geschichte des Naphthalins der vergangenen 25 Jahre, so kann man sich des Eindruckes nicht erwehren, daß seine größte Bedeutung nicht mehr auf dem Gebiete der Farbenchemie liegt, und daß sich vermutlich der Verbrauch an diesem Kohlenwasserstoff hier nicht mehr bedeutend steigern läßt. Dagegen bemerkt man immer mehr, daß dieser energiereiche Körper so vielgestaltige Eigenschaften unter der Hand des Chemikers annehmen kann, daß vorauszusehen ist, daß noch weitere und bedeutende Neuerungen zu erwarten sind. Die neuen Probleme gehen hier fast immer ins Große. Wir haben bemerkt, daß sich die Kupferindustrie des Naphthylamins bemächtigt hat, daß Gerbstoffe und Kunstarze aus Naphthalin auftauchen und daß schließlich sogar pharmazeutische Präparate entdeckt werden, die staunenswerte Eigenschaften haben. Es ist leicht möglich, daß z. B. irgend ein Naphthol-Schwermetallsalz ähnliche Eigenschaften wie das schon lange bekannte Wismuth-sub-Gallicum (Dermatol) haben könnte und daß ein solches Derivat gegen Influenza oder Typhus wirksam wäre. Die Möglichkeiten sind hier beinahe unbegrenzt und nur intensive Arbeit und auch Glück können neue Schätze heben.

Zusammenfassend möchte ich die wichtigsten Fortschritte der Naphthalinchemie tabellarisch und kurz niederlegen:

1. Verwendung des Naphthalins als Brenn- und Treibmittel (Verwendung als Rohnaphthalin), Verwendung als Tetralin.

2. Verwendung des Naphthalins zur Gewinnung von Farbstoffen. Oxydation des Naphthalins mit Luft und Vanadiumoxyd bei 520° zu Phthalsäureanhydrid.

Zwischenprodukte: Bedeutend ist die Verwendung der 2-Amido-1-Sulfosäure zur Herstellung des Litholrot. Ferner die große Verwendung als Naphthol und dessen Sulfosäuren zu Wollfarbstoffen, aber auch zur Gewinnung hervorragend lichtecker Azo-Lackfarbstoffe. Diese sind nur echt, wenn die Ausgangsmaterialien rein sind. Wichtig sind die Eriochromrot, blau und schwarz von Sandmeyer, die Lackrot aus  $\beta$ -Naphthol (Litholrot, Lackrot P, Pigmentscharlach usw.) und neuerdings die komplexen Chrom- oder Kupferlacke von  $\beta$ - und  $\alpha$ -Naphtholfarbstoffen im reinen Zustande, wie sie von der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel unter dem Namen Neolanfarben auf den Markt gebracht werden.

Das originellste Naphtholprodukt ist das Naphthol A. S., welches sozusagen im Zentrum des Interesses steht (Griesheim Elektron).

3. Verwendung des Naphthalins zur Herstellung künstlicher Gerbstoffe, wobei die Badische Anilin- und Soda-Fabrik führend geworden ist. Verwendung zu Kunstarzen mit Formaldehyd und anderen Substanzen.

4. Pharmazeutische Verwendungsmöglichkeiten, wie die Amido-benzoyl-Amidonaphtholsulfosäuren.

Aussichten. Man wird die alten Verfahren möglichst gut ausbauen und eine Reihe bekannter Produkte werden mit der Zeit völlig verschwinden, da sie sozusagen Überreste einer Zeit sind, in welcher die Sucht nach Neuem den Ausschlag gab. Die alten und bewährtesten Farbstoffmarken werden mit der Zeit zum eisernen Bestand der Farbenindustrie gehören und verhältnismäßig wenige Typen werden den „Kampf ums Dasein“ überleben.

[A. 39.]

## Malfarben einst und jetzt!

Von HEINRICH TRILLICH, München.

(Eingeg. 11.1. 1923)

Der Begriff Malfarben ist an sich ein ebensowenig einheitlicher wie der Begriff Maler. Wir unterscheiden heute Kunstmaler, künstlerische Maler (Dekorations- oder Schmuckmaler), gewerbliche Maler (Anstreicher, Tüncher, Lackierer, Weißbinder). Das war im Mittelalter anders, das ganze Gewerbe bildete Zünfte oder Gilden mit Werkstattbetrieben, in denen die Ausbildung des angehenden Malers als Lehrling und Gehilfe vor sich ging. Er lernte daher das „Handwerksmäßige“ der Malkunst ebenso sehr von Anfang an, wie das „Geistige“ in ihr. Zum Handwerksmäßigen gehörte damals die Aufbereitung der Rohstoffe zu Malfarben in der Malerwerkstatt; zum mindesten die Vermengung der eigentlichen Farben mit den Binde-, Lösungs- und Verdünnungsmitteln, die durch die jeweilige Maltechnik bedingt waren. Der Maler kam dadurch in ein inniges Verhältnis zu seinen Materialien; sie waren ihm in ihrer Stofflichkeit, ihrer Verwendung, ihrem Verhalten durch die sorgsam gepflegte Tradition vertraut.

Heute ist der Begriff Malfarben zu unterscheiden in stückige oder gemahlene Farben als solche und in gebrauchsfertig angemachte Farben. Letztere bilden als Tubenfarben für Öl- oder Temperamalerei, als Näpfchen-, Stück- oder Tubenfarben für Aquarellmalerei, als Stiftfarben für Pastell- und Farbstiftmalerie das hauptsächliche Material für Kunstmaler, als Tuschfarben für Schul- und technische Zwecke. Diese Mischungen von Farben mit Binde-, Trocken- und sonstigen

<sup>3)</sup> Siehe z. B. Fierz, Grundlegende Operationen der Farbenchemie 2. Aufl., unter J-Säure.