

Zeitschrift für angewandte Chemie

40. Jahrgang S. 1127—1158

Inhaltsverzeichnis Anzeigenteil S. 15

13. Oktober 1927, Nr. 41

Die Entwicklung der Lackfarbstoffe.

Zum 65. Geburtstag von Paul Julius.

Von L. BLANGEY, Zürich.

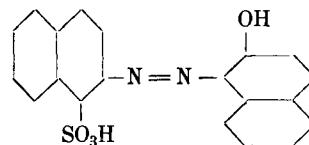
(Eingeg. 22. September 1927.)

Geh. Kommerzienrat Dr. Paul Julius, bis vor kurzem Direktor der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik, begeht am 14. Oktober seinen 65. Geburtstag. Seine außerordentlichen Verdienste um die chemische Wissenschaft und Industrie rechtfertigen es, daß bei diesem Anlaß auch an dieser Stelle dankbar seiner gedacht wird. Es soll dies in Form einer kurzen Übersicht der Entwicklung eines speziellen Zweiges der Farbstoff-Fabrikation geschehen, der durch Julius' Entdeckung des Litholrot R im Jahre 1899 begründet wurde und seither zu großer praktischer Bedeutung gelangt ist, wobei der heutige Jubilar auch am weiteren Ausbau hervorragend beteiligt war.¹⁾

Die Teerfarbstoffe waren nach ihrer Entdeckung zunächst wesentlich in der Textilfärberei benutzt worden. Auch als man sie später zur Herstellung von Körperfarben heranzog, wie sie zu Mal- und Anstrichzwecken, in der Tapetenindustrie, im Buch- und Steinindruck usw. gebraucht werden, begnügte man sich lange Zeit damit, unter den für Textilzwecke hergestellten Farbstoffen die für dieses besondere Verwendungsgebiet am besten geeigneten Produkte auszuwählen. Nun sind aber die in beiden Fällen an die Farbstoffe gestellten Anforderungen grundverschieden. Während der Färber von seinen Farbstoffen außer genügender Wasserlöslichkeit und Affinität zu der zu färbenden Faser hauptsächlich noch Egalisiervermögen, Wasch- und Walkechtheit u. dgl. verlangt, kommen alle diese Eigenschaften für den Körperfarbenfabrikanten gar nicht in Betracht. Dagegen müssen die Farbstoffe, um sich für seine Zwecke zu eignen, entweder an sich in Wasser unlöslich sein (P i g m e n t f a r b s t o f f e) oder sich in wasserunlösliche oder möglichst schwerlösliche Salze oder Komplexverbindungen (F a r b l a c k e) überführen lassen. Sodann spielt ihre physikalische Beschaffenheit, von der die Streich- und Druckfähigkeit abhängt, eine bedeutende Rolle, ferner die Deckfähigkeit, die Kalkbeständigkeit usw. und für manche Verwendungsarten auch möglichste Unlöslichkeit in Alkohol und in den zur Ölfarbenherstellung benutzten Ölen. Fast die einzige Eigenschaft, die für beide Verwendungsgebiete von Bedeutung ist, ist die Lichtechnitheit; doch ist auch diese bei einem und demselben Farbstoff oft ganz verschieden, je nachdem er auf Baumwolle, Wolle usw. aufgefärbt oder aber als Farblack auf beliebige Unterlagen aufgestrichen oder gedruckt wird. Es ist daher begreiflich, daß die für die Textilfärberei hergestellten Farbstoffe nur in den wenigsten Fällen auch diejenigen Eigenschaften besitzen werden, die sie für die Körperfarbenindustrie wertvoll machen. So zeigen die bis zum Ende des

letzten Jahrhunderts für die letzteren Zwecke viel verwendeten Ponceaux (Monoazofarbstoffe meist aus Anilin und seinen Homologen mit 2.3.6-Naphtholdisulfosäure) außer einer recht mäßigen Lichtechnitheit auch den Übelstand ungenügender Wasserunlöslichkeit der daraus hergestellten Farblacke. Andererseits besitzen die in der Textilindustrie meist auf der Faser als sogenannte Eisfarben erzeugten unlöslichen Azofarbstoffe, wie z. B. die β -Naphtholkombinationen des p -Nitranilins (Pararot) und des α -Naphthylamins (Naphthylamin-bordeaux) zwar eine genügende Wasserunlöslichkeit und bessere Lichtechnitheit; sie sind aber in organischen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Leinöl usw., verhältnismäßig leicht löslich und deshalb in all den Fällen unbrauchbar, wo mit ihnen hergestellte Aufstriche oder Drucke lackiert oder z. B. mit weißer Ölfarbe überstrichen oder überdruckt werden sollen, weil sie die letztere anfärben (durchschlagen) würden.

Es ist Julius' Verdienst, als erster diese Verhältnisse klar erkannt und die praktische Folgerung daraus gezogen zu haben, indem er nach neuen Farbstoffen suchte, denen ohne Rücksicht auf ihre Verwendbarkeit für Färbereizwecke in möglichst hohem Maße diejenigen Eigenschaften zukommen, die von Pigmentfarben in erster Linie verlangt werden. Der erste Erfolg auf diesem Wege war die Entdeckung des Litholrot R.



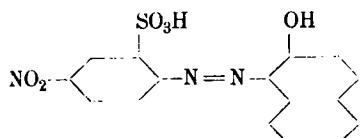
Dieser Farbstoff, der durch Kupplung der diazierten 2-Naphthylamin-1-sulfosäure mit β -Naphthol erhalten wird, ist schon in Form der freien Farbsäure und ihrer Alkalosalze recht schwer löslich; seine Salze mit andern Metallen, namentlich mit Calcium und Barium, sind sowohl in Wasser als auch in organischen Lösungsmitteln völlig unlöslich und entsprechen in dieser Hinsicht den höchsten Anforderungen. Sie übertreffen die bis dahin gebräuchlichen Ponceaulacke aber auch ganz wesentlich in bezug auf Lichtechnitheit. Da sie zudem eine schöne rote Nuance²⁾, gute Streich- und Druckfähigkeit und große Deckkraft besitzen, dazu in einfacher Weise herzustellen sind, fand der Farbstoff gleich bei seinem Erscheinen auf dem Markt eine glänzende Aufnahme, und er wird heute noch in gewaltigen Mengen verbraucht.

Der große Erfolg des Litholrots bewog nicht nur die Badische Anilin- & Soda-Fabrik, den eingeschlagenen Weg weiter zu verfolgen, er veranlaßte natürlich auch andere Farbenfabriken, sich dem neu erschlossenen Gebiete zuzuwenden, und die ersten Jahre unseres Jahrhunderts brachten einen lebhaften Wettbewerb und zahlreiche einschlägige Erfindungen. Man durch-

¹⁾ Abgesehen von einer großen Reihe bedeutender Erfindungen auf anderen Gebieten der Teerfarbenindustrie verdanken wir P. Julius — teilweise gemeinsam mit verschiedenen Mitarbeitern — die Auffindung folgender, zum Teil sehr wichtiger Lackfarbstoffe: Litholrot R, GG und 3 G, Litholechtgelb GG, Autolrot GL, Autolorange, Astacinrot B und G, Astacinarange R, Saturngelb 3 G, Anthosinfarben.

²⁾ Erst später wurde von Ulrich beobachtet, daß außer dem reinroten auch ein stark blauästlicher Calciumlack des Litholrots erhalten werden kann, wenn sowohl die Herstellung des Farbstoffs als auch die Verlackung unter besonderen, ganz bestimmten Bedingungen vorgenommen wird.

forschte im wesentlichen die Azofarbstoffe und unter diesen zunächst vor allem diejenigen, die, wie das Litholrot R selbst, als zweite Komponente β -Naphthol enthalten. Dabei zeigte sich, daß namentlich die nitrierten oder halogenierten Sulfosäuren des Anilins und seiner Homologen vielfach wertvolle Lackfarbstoffe liefern, und zwar in der Regel besonders dann, wenn die Sulfogruppe in Orthostellung zur Aminogruppe steht. Große praktische Bedeutung erlangte insbesondere der hierhergehörige, von den Höchster Farbwerken als Lackröt P in den Handel gebrachte durch gute Lichtechnik ausgezeichnete Farbstoff aus diazotierter *p*-Nitranilin-*o*-sulfosäure und β -Naphthol (Erfinder: Ernst 1901).



Auch der isomere Farbstoff aus *o*-Nitranilin-*p*-sulfosäure und β -Naphthol findet, wenn auch in geringerem Maßstab, als Lackfarbstoff Verwendung (Echtorange 0 [MLB]³; Ernst 1901). Von nicht nitrierten, aber halogenhaltigen Farbstoffen dieser Gruppe ist eine große Anzahl patentiert worden, und eine ganze Reihe hat auch praktische Bedeutung erlangt, so z. B. Litholrot GG [B]⁴ (Julius und Haacke, 1904), Litholrot 3G [B] (Julius und Fussenegger, 1904), Lackröt C [MLB] (Schirmacher, 1902), Permanentorange R [A]⁵ (1904), usw. Von Sulfosäuren, die weder durch Nitrogruppen noch durch Halogen substituiert sind, liefern namentlich die Äther mancher Aminophenolsulfosäuren mit β -Naphthol wertvolle Lackfarbstoffe, zu denen z. B. Permanentrot 6B [A] (Herzberg und Siebert, 1903) gehört. Man hat auch schon statt der Sulfosäuren Carbonsäuren herangezogen, obwohl die Ölechtheit in diesem Fall weniger zuverlässig ist; ein solcher Farbstoff aus Anthranilsäure ist das Lackröt D [MLB] (König, 1905).

Die Farbstoffe, die wie die bisher erwähnten als Endkomponente β -Naphthol und als Anfangskomponente eine Sulfo- oder Carbonsäure enthalten, sind im allgemeinen lichtechter und daher zur Herstellung von Farblacken geeigneter als entsprechende Kombinationen aus unsulfurierten Diazoverbindungen und Sulfosäuren der Naphthole. Doch gelang es den weiteren Nachforschungen, auch unter den Azofarbstoffen der letzteren Art für die Pigmentfarbenindustrie wertvolle Produkte aufzufinden. Besonders eingehend bearbeitet wurden die Farbstoffe, die sich von der zum Aufbau der gewöhnlichen Ponceaux meist verwendeten Komponente, dem R-Salz (2-Naphthol-3.6-disulfosäure) ableiten, und es zeigte sich auch hier, daß die Einführung von Halogen, in manchen Fällen auch von Nitrogruppen in das Anilin und seine Homologen die Eigenschaften der Farbstoffe, namentlich ihre Fällbarkeit durch Chlorbarium und die Lichtechnik der erzeugten Lacke, oft außerordentlich verbessert. Es scheint dies vor allem dann der Fall zu sein, wenn die *p*- und eine *m*-Stellung zur Aminogruppe durch Substituenten der genannten Art besetzt sind. In manchen Fällen bleibt die gute Fällbarkeit selbst dann erhalten, wenn auch die Anfangskomponente noch eine Sulfogruppe enthält. Zu dieser Farbstoffgruppe gehören z. B. Astacinrot B

³) MLB = Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M.

⁴) B = Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh.

⁵) A = Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin.

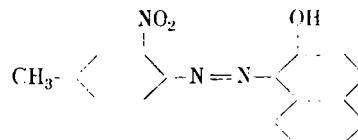
und G [B], Pigmentscharlach R [MLB], verschiedene Helioorange-Marken [By]⁶) und Graphitolrot-Marken [Gr]⁷), Lackbordeaux B [A], Permanentponceau 3R [A], wovon der letztergenannte Farbstoff durch eine ganz hervorragende Lichtechnik ausgezeichnet ist. Das gleiche gilt von den Lacken, die — allerdings nur unter Einhaltung bestimmter Verlackungsbedingungen — aus der R-Salzkombination der Anthranilsäure (Pigmentscharlach 3B [MLB]; Gulbransson, 1902) erhalten werden können. Auch das Helioechtcarmine CL [By] ist ein sehr lichtechter R-Salzfarbstoff. Weniger durch Lichtechnik als durch Schönheit der Nuance zeichnen sich diejenigen Farbstoffe aus, die aus Derivaten des *p*-*p*'-Diaminodiphenyl- und -triphenylmethans durch Tetrazotierung und Kupplung mit 2 Mol. R-Salz gewonnen werden, wie z. B. die Brillantcarmine [B]. Um tiefere Nuancen (Bordeaux bis Violett) zu erzeugen, hat man auch zu komplizierteren Aminoverbindungen gegriffen, wie Benzyl-*p*-phenylenaminsulfosäure und ihre Derivate oder Aminophenylnaphthal-1.2-triazol-disulfosäure.

Außer dem R-Salz sind, wenn auch in geringerem Umfang, auch zahlreiche andere Naphtholsulfosäuren zur Herstellung von Lackfarbstoffen herangezogen worden. Dabei wurden insbesondere aus der 1.4- und der 1.5-Naphtholsulfosäure eine Reihe wertvoller Produkte erhalten, unter denen Lithobordeaux [B], Heliobordeaux- und Heliopurpurin-Marken [By], Pignolrot und Pignolbordeaux [WD]⁸), genannt werden mögen.

Eine besondere Stellung nehmen die Farbstoffe ein, die aus der 1-Benzoylamin-8-naphthol-4.6-disulfosäure (Benzoyl-K-Säure) oder ihren im Benzoylrest halogenierten Derivaten durch Kupplung mit den Diazo-Verbindungen einiger einfacher Basen erhalten werden können. Die Barium- und Calciumlacke dieser als Anthosine [B] (Julius und Immerheiser bzw. Blangey und Immerheiser, 1912) in den Handel kommenden Farbstoffe liefern namentlich im lithographischen Druck rote bis violette Nuancen von einer Schönheit, wie sie sonst nur mit den giftigen und viel weniger lichtechten Bleilacken der Eosine erreicht werden kann.

Neben den Naphtholsulfosäuren hat sich auch eine Carbonsäure des β -Naphthols, die 2.3-Oxynaphthoësäure, als Ausgangsmaterial für Lackfarbstoffe bewährt. Zwar sind ihre Kombinationen mit unsulfurierten Aminen, wie z. B. das Brillantlackrot R [MLB], nicht unbedingt ölecht. Sie werden es aber, wenn in die Anfangskomponente eine Sulfo- oder eine weitere Carboxylgruppe eingeführt wird. Zu dieser Gruppe gehört eine Reihe geschätzter Lackfarbstoffe, so die Litholrubine [B], verschiedene Permanentrot-Marken [A], Lackbordeaux B [MLB], Hansarubin [MLB] usf.

Von größter Bedeutung für die weitere Entwicklung der Lackfarbenfabrikation war die im Jahre 1905 in den Elberfelder Farbwerken gemachte Beobachtung, daß der Monoazofarbstoff aus 3-Nitro-4-aminotoluol und β -Naphthol



⁶) By = Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld.

⁷) Gr = Chem. Fabrik Griesheim-Elektron, Offenbach a. M.

⁸) WD = Wülfing, Dahl & Co., Barmen.

trotz des Fehlens einer salzbildenden Gruppe in organischen Lösungsmitteln so schwer löslich ist, daß er bezüglich Sprit- und Ölechtheit den praktischen Anforderungen genügt. Der Farbstoff besitzt zudem eine schöne Scharlachnuance und eine ganz hervorragende Lichtechtheit, wie sie von Lacken aus Sulfogruppen enthaltenden Farbstoffen nur ausnahmsweise erreicht wird. Da der Farbstoff an sich in der Literatur schon erwähnt war und das deutsche Patentamt in der bloßen Vermischung des Farbstoffs mit einem Substrat zur Erzeugung des fertigen Farblacks keine Erfindung erblickte, wurde der nachgesuchte Patentschutz in Deutschland versagt. Das Produkt wurde infolgedessen von fast allen Farbenfabriken hergestellt und unter verschiedenen Namen in den Handel gebracht. Er ist auch heute noch einer der wichtigsten Lackfarbstoffe.

Da unsulfurierte Azofarbstoffe ganz allgemein wesentlich lichtechter zu sein pflegen als die entsprechenden, Sulfogruppen enthaltenden Kombinationen und sie sich zudem auf die denkbar einfachste Weise, durch bloßes Vermischen mit dem Substrat, auf Körperfarben verarbeiten lassen, suchte man begreiflicherweise nach Auffindung dieses ersten Repräsentanten eifrig nach weiteren Vertretern dieser Farbstoffgruppe. Dabei zeigte sich, daß in der Regel nur solche β -Naphtholkombinationen eine genügende Ölunlöslichkeit aufweisen, die in *o*-, seltener in *p*-Stellung zur Azogruppe eine Nitrogruppe enthalten. Eine große Zahl einschlägiger Patente betrifft dementsprechend β -Naphtholfarbstoffe aus Chlor- und Dichlornitranilinen, Chlor-nitrotolidinen, Chlornitroanisidinen, 2.4- und 2.6-Dinitranilin usw. Von Handelsprodukten gehören zu dieser Gruppe Litholechtscharlach und Litholecht orange [B], sowie Permanentrot R und 2G [A]. Alle diese Farbstoffe zählen, wie das Nitrotolidinrot, zu den allerechtensten der Pigmentfarbenindustrie.

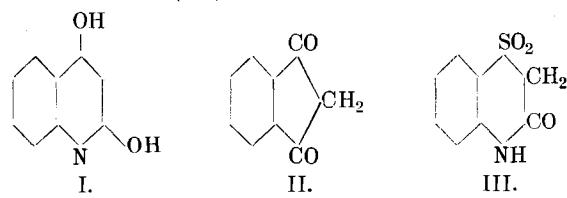
Erst später wurde gefunden, daß die unerwünschte Ölöslichkeit auch durch Einführung geeigneter Substituenten in den Naphtholrest derart herabgesetzt werden kann, daß selbst unsulfurierte Basen ohne Nitrogruppe als Anfangskomponente verwendet werden können. Praktisch hat sich als solches Naphtholderivat besonders das Anilid der 2.3-Oxynaphthoësäure (Naphthol AS) bewährt, von dem sich die Grelarotfarbstoffe [Gr] (Winther, Laska und Zitscher, 1911) ableiten.

Da die Ölechtheit für manche Verwendungsarten der Pigmentfarben ohne Belang ist, werden für derartige Zwecke auch Farbstoffe benutzt, die diese Eigenschaft nicht besitzen. So werden die altbekannten „Eisfarben“ der Textilfärberei, wie Pararot (*p*-Nitrobenzol-azo- β -Naphthol) und Naphthylamin-bordeaux (α -Naphthalin-azo- β -Naphthol) auch als Pigmentfarbstoffe immer noch viel gebraucht. Dazu sind aber eine Reihe neuerer Farbstoffe dieser Art gekommen, die teils in der Echtheit sie übertreffen, teils in der Nuance von ihnen abweichen, wie z. B. Autolrot GL, Autolpurpur B, Autolorange und Autolechtorange [B], Helioorange RM [By], Echtlichtorange [L]¹⁰, Pigmentorange R und Pigmentpurpur A [MLB], Tuscalinorange [B] usw.

Die bisher besprochenen Farbstoffe leiten sich sämtlich von den Naphtholen oder ihren Derivaten ab; ihre Farbtöne sind dementsprechend meist rot und variieren nur zwischen Orange und Violett. Will man

mit Hilfe von Azofarbstoffen andere, insbesondere gelbe Töne erzeugen, so muß man zu anderen Komponenten greifen. Die zu diesem Zweck sonst viel gebrauchten Phenole der Benzolreihe und ihre Derivate haben auf dem Lackfarbengebiet nur insofern Verwendung gefunden, als einige Salicylsäurekombinationen, die in der Textilfärberei als Beizenfarbstoffe dienen, auch auf Lache verarbeitet worden sind. Die in verschiedenen Patenten gemachten Vorschläge, andere Phenolabkömmlinge, sowie *m*-Phenyldiaminderivate zum Aufbau von Lackfarbstoffen zu benutzen, sind praktisch nicht verwirklicht worden. Dagegen haben die aus Pyrazolonderivaten aufgebauten Azofarbstoffe — einschließlich der Tartrazine — auf dem Farblackgebiet erhebliche Bedeutung erlangt. Es sind sowohl unsulfurierte Pigmentfarbstoffe, die z. T. sehr gute Echtheitseigenschaften aufweisen (z. B. Pigmentchromgelb L [MLB], Permanentgelb R und 4R [A], Heliochromgelb GL ([By]), hergestellt worden, als auch wasserlösliche Farbstoffe, die entweder in der Pyrazolonkomponente oder in der Diazoverbindung oder in beiden Sulfogruppen enthalten. Die letzteren können sowohl durch Kupplung einer Diazoverbindung mit einem fertigen Pyrazolonderivat als auch durch Kondensation einer Aryl-hydrazin-sulfosäure mit Dioxyweinsäure gewonnen werden; sie haben im allgemeinen besonders wertvolle Eigenschaften, wenn in mindestens einer der beiden Komponenten eine Sulfogruppe oder ein anderer Substituent (Chlor, Methyl u. dgl.) in *o*-Stellung zum Stickstoff steht. Von diesen wasserlöslichen Farbstoffen sind ein großer Teil gleichzeitig wertvolle Wollfarbstoffe. Als Beispiele seien genannt: Pigmentechtgelb G und R [MLB], Guineaechtgelb [A], Normalgelb 3 GL [MLB], Echtlichtgelb [By], Flavazin L [MLB], Xylen gelb 3G [S]¹⁰, Pyrazingelb GG [J]¹¹, Saturngelb [B] usw.

Neben den Pyrazolonen haben sich zur Herstellung gelber Lackfarbstoffe eine Reihe weiterer Komponenten als wertvoll erwiesen, bei denen die Kupplung ebenfalls nicht an einem Benzol- oder Naphthalinkern, sondern an einem heterocyclischen oder alicyclischen Ring oder an der reaktionsfähigen Methylengruppe einer offenen Kette erfolgt. Zu den Verbindungen der ersten Art gehören z. B. 2.4-Dioxychinolin (I), Diketohydrinden (II) und Sulfazon (III), zu den letzteren Acetessigester,



Benzoylaceton usw. Auch solche Komponenten geben mit unsulfurierten, orthonitrierten Diazoverbindungen vielfach ölunlösliche Pigmente von ganz vorzüglichen Echtheiteigenschaften. Dazu gehören einzelne Litholechtgelb-Marken [B] (Fussenegger, 1904) und die Hansagelb [MLB] (Wagner, 1909).

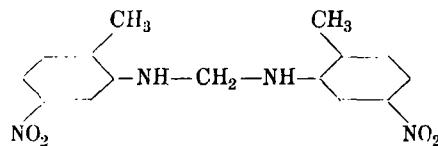
Im Vergleich zu den Azofarben ist die Zahl der andern Teerfarbstoffe, die ausschließlich oder vorwiegend für die Zwecke der Pigmentfarbenindustrie hergestellt werden, sehr gering. Zwar sind die verschiedensten farbigen Körper auf ihre Verwendbarkeit nach dieser Richtung schon geprüft und eine ganze Anzahl auch patentiert worden; doch haben nur wenige praktische Bedeutung erlangt. Unter den letzteren wären

¹⁰) L = Farbwerk Mühlheim vorm. A. Leonhardt & Co., Mühlheim a. M.

¹¹) J = Chemische Fabrik vorm. Sandoz & Co. in Basel.

¹¹) J = Gesellschaft für chemische Industrie in Basel.

in erster Linie die Kondensationsprodukte des Formaldehyds mit nitrierten Aminen der Benzolreihe zu nennen. Der erste Vertreter dieser Gruppe, das grünstichig gelbe Kondensationsprodukt aus Formaldehyd und *p*-Nitro-*o*-toluidin der Formel



wurde von den Höchster Farbwerken als Pigmentchlorin GG in den Handel gebracht. Er wurde jedoch weit überholt von den entsprechenden Kondensationsprodukten aus Chlorlderivaten des *o*-Nitranilins, bei denen wiederum die *o*-ständige Nitrogruppe eine praktisch genügende Ölunlöslichkeit bewirkt. Von diesen Farbstoffen wird insbesondere derjenige aus *p*-Chlor-*o*-nitranilin, der eine reingelbe lebhafte Nuance, große Ausgiebigkeit und neben guter Ölechtheit eine ganz vorzügliche Lichtbeständigkeit besitzt und der zu mäßigen Preise hergestellt werden kann, als Litholechtgelb GG [B] (Julius und Fussenegger, 1909) in größtem Maßstabe verwendet.

Von ganz anderer chemischer Natur ist das ebenfalls gelbe Naphthanthrachinon (Siriusgelb G [B]), dessen Farbintensität angesichts der nur geringen Färbung des Anthrachinons überraschend ist. Der Farbstoff ist als Leimfarbe sehr lichteht, viel weniger aber im Ölaufstrich.

Wertvolle grüne Pigmente von hervorragender Echtheit erhält man, wenn man das im Zeugdruck schon lange Zeit verwendete Nitroso- β -naphthol oder seine 3-Carbonsäure in geeigneter Weise mit Eisensalzen behandelt (Pigmentgrün B [B]). Auch die Eisenverbindung der 1-Nitroso-2-naphthol-6-sulfosäure dient zur Herstellung von Farblacken (Grün PL [B]).

Chemisch ganz verschiedene, aber ebenfalls sehr echte grüne Lackfarbstoffe entstehen durch Oxydation von in 8-Stellung nicht substituierten 1,2-Naphthylen-diaminsulfosäuren mit Ferrisalzen (Hansagrin B [MLB]). Über die Konstitution dieser Produkte ist nichts bekannt geworden.

Wiederum einer ganz anderen Farbstoffklasse gehört das durch Einwirkung von Phenylessigsäurechlorid

auf Indigo gewonnene Cibalackrot B [J] (Engi, 1911) an, das trotz seiner Abkunft vom Indigo keine Küpenfarbstoffeigenschaften besitzt, als Pigment aber eine vorzügliche Echtheit aufweist.

Natürlich werden auch heute noch in der Pigmentfarbenindustrie viele Farbstoffe benutzt, die nicht speziell für diese Zwecke, sondern in erster Linie für die Textilfärberei fabriziert werden. Es gilt dies in neuerer Zeit ganz besonders von den durch ihre unübertroffene Echtheit bekannten Indanthren- und ähnlichen Küpenfarbstoffen, deren Besprechung über den Rahmen der vorliegenden Zusammenfassung weit hinausgehen würde. Ebensowenig kann hier auf die Verlackung beizenfärgebender Anthrachinon-, Azo- und Triphenylmethanfarbstoffe näher eingegangen werden.

Es sei nur noch erwähnt, daß in den letzten Jahren auch erfolgreiche Versuche gemacht worden sind, aus den wegen der Lebhaftigkeit ihrer Nuance geschätzten basischen Farbstoffen — und auch aus ihren Sulfosäuren — Lacke von besserer Lichtehttheit zu erhalten, als es bei der bisher üblichen Fällung mit Tannin möglich war. Dieses Ziel wurde von der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik erreicht durch die Verwendung komplexer Säuren von der Art der Phosphorwolfram-, Phosphormolybdänsäure u. dgl. als Fällungsmittel (Analalfarben [B]).

Wie man sieht, ist die Entdeckung des Litholrots durch Paul Julius von der größten Tragweite für die Entwicklung des Zweiges der Lackfarbstoffe in der Teerfarbenindustrie gewesen; denn an sie schloß sich eine große Reihe von Erfindungen an, über die im vorigen berichtet ist, und die zu der heutigen Vollständigkeit des Lackfarbensoriments führten. Man kann heute die Entwicklung des Gebietes im großen und ganzen als abgeschlossen bezeichnen — soweit man überhaupt in der Industrie von einem Abschluß sprechen darf. — In die Zeit des Abschlusses dieses Gebietes fällt auch das Ausscheiden von Dr. Julius aus der aktiven Betätigung in der Industrie. Er legte am 30. Juni 1926 seine Tätigkeit im Vorstande der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft nieder. Aus diesem Grunde schien es angezeigt, gerade jetzt einen Überblick über diese Periode der Teerfarbenindustrie, die so eng mit seinem Namen verknüpft ist, zu geben. [A. 109.]

Neuere Anschauungen über Oxydationsvorgänge.

Von FRANZ ADICKES, Tübingen.

(Eingeg. am 1. Juni 1927.)

Die Erforschung der Oxydationsvorgänge ist für fast alle Zweige der Naturwissenschaften wie auch für die Medizin von großer Wichtigkeit. Es kann darum nicht wundernehmen, wenn sich seit der Entdeckung der Wirkung des Sauerstoffes durch Lavoisier 1775 sehr viele Forscher um ihre Erkenntnis bemühten. Der ungeheure Aufschwung der Naturwissenschaften in diesen kurzen 150 Jahren wäre nicht möglich gewesen ohne die Ausbildung einer immer feineren Experimentierkunst. Zugleich erschloß das Vordringen der Forschungsarbeit in allen möglichen Richtungen stets neue Zusammenhänge. So wurden dieselben Reaktionen immer wieder mit neuen Mitteln und neuen Fragestellungen bearbeitet und erfuhren mit dem Stand der Wissenschaft wechselnde Deutungen. Von der Feststellung, in welchem Gewichtsverhältnis sich Wasserstoff mit Sauerstoff bei der Verbrennung verbindet (Cavendish 1783), bis zu dem Bild, das wir uns heute von diesem Vorgang machen können, liegt ein weiter, arbeitsreicher Weg.

Unter allen Oxydationsvorgängen sind für die gesamten Naturwissenschaften die am interessantesten, die durch den Luftsauerstoff in den sauerstoffbedürftigen Lebewesen bewirkt werden. Von jeher erregte die starke Oxydationskraft des Luftsauerstoffes in der Zelle das Staunen der Chemiker und Physiologen. Der selbe Sauerstoff, der, verglichen mit den im Laboratorium sonst benutzten starken Oxydationsmitteln, im allgemeinen nur ein schwaches Oxydationsvermögen zeigt, hat in der Zelle die allerstärkste Wirkung.

Als Schönbein um die Mitte des vorigen Jahrhunderts fand, daß der Zusatz gewisser, sogenannter autoxidabler Stoffe, z. B. Terpentinöl, zu solchen wie Kaliumjodid, arsenige Säure, Indigosulfosäure, die sonst von Luftsauerstoff nicht angegriffen werden, deren Oxydation bewirkt, schien eine Erklärung gegeben zu sein. Er nahm in der Zelle analoge Vorgänge an. Schon van't Hoff und Jorissen fanden 1896, daß der Sauerstoff zur Hälfte vom Autoxidator, zur Hälfte