

Dass das zurückbleibende Gas reiner Wasserstoff war, zeigte uns der eudiometrische Versuch.

9.15 ccm verbrauchten bei der Explosion mit überschüssigem Sauerstoff 4.57 ccm O₂.

Um die Dichte des reinen Gases zu bestimmen, füllten wir ein kleines Pyknometer mit ihm und bestimmten die Gewichtszunahme gegen sein Gewicht, wenn es mit Luft gefüllt war.

13.828 ccm Antimonwasserstoff wogen bei 22.5° und 765 mm Druck 0.0717 g, d. h. 1 ccm wog 0.00518 g. Daraus folgt die Dichte, bezogen auf Wasserstoff von gleicher Temperatur und Druck, = 61.83 statt der für SbH₃ berechneten 61.5. Auf Luft bezogen ist sie 4.303. Eine zweite Bestimmung ergab die Werthe 61.65, bzw. 4.291.

Um noch einen letzten Beweis für die Richtigkeit der Formel SbH₃ zu haben, machten wir eine Antimonbestimmung des Gases. Eine gewogene Menge desselben wurde langsam durch einen Wasserstoffstrom verdrängt und die Hauptmenge des Antimons als Spiegel beim Durchleiten durch ein erhitztes Rohr abgeschieden. Zum Schluss passirte das Gas einen mit warmem Königswasser gefüllten Kugelapparat. Das im Rohr abgeschiedene Antimon wurde in Königswasser gelöst, das Chlor durch Kochen und Zugabe von schwefliger Säure zerstört und das Antimon durch Schwefelwasserstoff gefällt, um, im Kohlensäurestrom auf 225° erhitzt, als Sb₂S₃ zur Wägung gebracht zu werden.

0.0717 g SbH₃ ergaben 0.0691 Sb; berechnet ist 0.0699 g Sb.

Mit der Bemerkung, dass der reine Antimonwasserstoff einen sehr charakteristischen, dumpfigen, schwach an Schwefelwasserstoff erinnernden Geruch, ganz verschieden von dem des Arsen- oder Phosphorwasserstoffes, hat, wollen wir diese erste Mittheilung schliessen. Später werden wir über das Gas, den Werth der verschiedenen Darstellungsmethoden, seine chemischen, physikalischen und physiologischen Eigenschaften ausführlich berichten.

361. A. Buntrock: Zur neueren Entwicklung der Anthra-chinonfarbenchemie.

(Eingegangen am 9. Juli 1901.)

Die Bemerkungen des Hrn. Liebermann am Schlusse seiner Ausführungen: »Die Beizfärberegel halte ich für etwas noch nicht definitiv Abgeschlossenes, aber für ein entwickelungsfähiges Stück Erkenntniss auf dem schwierigen Gebiet der Färberei; gut untersuchte widersprechende Fälle können die Theorie klären und erweitern« (diese Berichte 34, 1562 [1901]) geben mir Veranlassung, nochmals

auf die Liebermann-v. Kostanecki'sche Regel zurückzukommen. Gleichzeitig benutze ich diese Gelegenheit, um einige Missverständnisse, die Hrn. Liebermann bei der Durchsicht meiner Arbeit in der *>Revue générale des matières colorantes<* (5, 99) unterlaufen sind, klar zu legen.

Die bekannte Regel von Liebermann und v. Kostanecki hat der wissenschaftlichen Alizarinfarbenchemie in den ersten Stadien ihrer Entwicklung werthvolle Fingerzeige gegeben. Allein eine Anzahl von Autoren wissenschaftlicher Werke, darunter die Verfasser der Lehrbücher der Farbenchemie, haben den Fehler begangen, die Regel zu verallgemeinern und die Verallgemeinerungen vorzeitig zu einem Dogma zu erheben. Die Farbenindustrie ist jedoch bei den einfachen Alizarinderivaten nicht stehen geblieben; sie hat sich naturgemäß weiter entwickelt, und sie hat Tausende von Produkten erzeugt, die sich der vor langen Jahren aufgestellten Regel nicht mehr unterordnen lassen, und erst recht nicht den Verallgemeinerungen der Lehrbücher der Farbenchemie entsprechen.

In unseren Lehrbüchern der Farbenchemie nämlich zieht sich wie ein rother Faden durch sämmtliche Kapitel über Anthrachinonfarbstoffe der Satz, nur Oxyanthrachinone können Farbstoffe sein, und ihre technische Verwendbarkeit beruht lediglich darauf, dass sie 2 Hydroxylgruppen in Orthostellung enthalten — und das trotz der Entwicklung der Anthrachinonfarbenindustrie während des letzten Jahrzehnts.

Dieser Ansicht, die nahe daran war, sich zu einem Hemmschuh für die Entwicklung der wissenschaftlichen und der technischen Anthrachinonfarbenchemie auszubilden, musste endlich einmal entgegentreten werden, zumal es nicht in der Absicht Liebermann's und v. Kostanecki's zu liegen schien, diese Correctur unter Berücksichtigung der neueren Fortschritte selbst vorzunehmen.

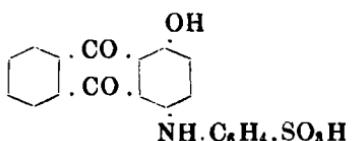
Lediglich gegen die Verallgemeinerungen der Lehrbücher richteten sich meine Ausführungen in der *>Revne générale<*, wie jeder finden wird, der sich die Mühe nimmt, meine Publication zu lesen. Hrn. Liebermann aus diesen Verallgemeinerungen der Lehrbücher irgend einen Vorwurf zu machen, habe ich selbstverständlich vermieden.

Ich habe nicht bestritten, dass Liebermann und v. Kostanecki ihre Regel für hydroxylirte Anthrachinone aufgestellt haben; dass die Regel als solche nicht für Produkte gültig sein könne, die überhaupt keine Hydroxylgruppen enthalten, bedarf der besonderen Versicherung nicht. Allerdings habe ich gesagt, dass die Liebermann-Kostanecki'sche Regel auf die ausschliesslich hydroxylirten, d. h. nur mit Hydroxylgruppen, nicht mit anderen Substitutionsgruppen versehenen Anthrachinone einzuschränken sei. Hr. Liebermann ist

jedoch nicht der gleichen Ansicht, sondern versucht, auch andere Farbstoffe, die der Regel thatsächlich nicht mehr entsprechen, ihr unterzuordnen. Diesen Versuch darf ich als nicht geglückt bezeichnen. Ich werde im Nachfolgenden meine Einwände geltend machen, und zwar lediglich in der Absicht, zur Klärung der Sachlage beizutragen, ohne im Uebrigen Hrn. Liebermann bei dem Ausbau seiner Regel irgendwie vorzugreifen. Ich werde dabei die gleiche Eintheilung einhalten, wie sie von Hrn. Liebermann im Anschluss an meine frühere Publikation gewählt worden ist.

1) Das sulfirte Condensationsprodukt von Chinizarin und 2 Mol. Anilin ist, obwohl es keine Hydroxylgruppen enthält und infolgedessen Beizen nicht färben kann, ein wertvoller Wolfarbstoff. Dass dieses Beispiel nichts mit der Beizfärberegel zu thun hat, ist selbstverständlich; es dient lediglich zur Widerlegung der Verallgemeinerungen in den Lehrbüchern, da es zeigt, dass Anthrachinone auch ohne Hydroxylgruppen äusserst brauchbare Farbstoffe darstellen können.

2) Das sulfirte Condensationsprodukt von Chinizarin mit 1 Mol. Anilin

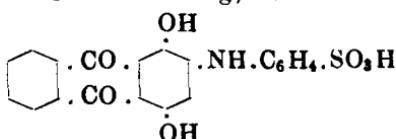


färbt, obwohl es nur eine Hydroxylgruppe enthält, nicht nur ungebeizte, sondern auch gebeizte Wolle, und zwar die erstere dunkelblau, die chromirte Wolle hingegen grünblau. Hr. Liebermann sagt hierzu, dass der genannte Farbstoff chromirte Wolle nur desdeshalb färbe, weil es Wolle als solche überhaupt färbe; die Chrombeize käme hierbei garnicht in Betracht, sie liefe den Farbstoff unberührt. Wenn tatsächlich die auf chromirtem Material hergestellten Färbungen grüner seien, als die auf ungeheiztem Material erhaltenen, so sei dies auf die grüne Färbung der Chrombeizung zurückzuführen. Dieser letztere Einwurf, der gewiss dem sich mit diesen Fragen rein theoretisch Beschäftigenden nahe liegt, ist verfehlt. Auf ungebeizter Wolle färbt der Farbstoff kein eigentliches Reinblau, sondern ein rothstichiges Blau, während die Färbungen auf chromirter Wolle, wie bereits bemerkt, grünblau sind. Diese Unterschiede sind derart ausserordentlich gross, dass sie unmöglich Jemand, der die Färbungen gesehen hat, auf die geringe grünliche Nuancierung der Wolle durch die Chrombeize zurückführen kann. Dazu kommt noch, dass sich die Färbungen auf chromirter Wolle vor denen auf ungebeizter Wolle durch erheblich grössere Walkechtheit auszeichnen. Ausserdem sei

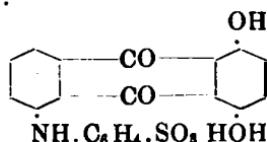
noch bemerkt, dass der Farbstoff auch auf Baumwolle einen blau-grünen Chromlack liefert.

Hr. Liebermann sagt ferner, dass, wenn aber schon schliesslich der Farbstoff auch wirklich Chrombeize anfärbte, dies doch der Regel nichts verschlagen würde, denn die bei der Sulfirung eingetretene Sulfogruppe könnte ja neben der Hydroxylgruppe stehen und dann werde diese neue Orthostellung und damit die Regel zur Geltung kommen. Dieser Einwurf wäre vielleicht interessant, wenn die Sulfo-gruppe wirklich in benachbarte Stellung zur Hydroxylgruppe einträte; das thut sie aber nicht, sondern geht in den Aniliurest, und zwar in Parastellung zum Stickstoff.

Auch zahlreiche andere, verwandte Farbstoffe zeigen, obwohl sie nur eine Hydroxylgruppe enthalten, deutlich beizenfärbdenden Charakter. Ferner färbt die Sulfosäure des Purpurinmonoanilids (D. R.-P. 86150 und 84509), die allerdings 2 Hydroxylgruppen enthält, aber nicht in Orthostellung, — ihre Constitution ist

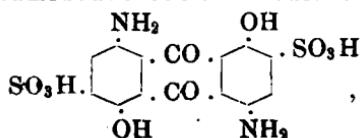


(D. R.-P. 95271) — ungebeizte Wolle roth, chromgebeizte Wolle intensiv violet. Auch auf Baumwolle bildet dieser Farbstoff sowohl rothe Thonerdelacke, als auch violette Chromlacke. Noch viel markanter ist der Unterschied zwischen den Färbungen auf ungebeizter und gebeizter Wolle bei dem isomeren Farbstoffe des deutschen Patentes 116867.



Es steht also fest, dass Oxyanthrachinone, auch wenn sie nur eine Hydroxylgruppe enthalten, oder mehrfach hydroxylirte Anthrachinone, auch wenn sie Hydroxylgruppen nicht in Orthostellung enthalten, entgegen der Liebermann-Kostanecki'schen Regel Beizen anfärbten.

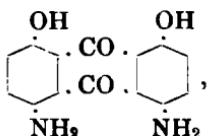
3) Diamidoanthrarufindisulfosäure,



und die analog zusammengesetzte Diamidochrysazindisulfosäure färben sowohl ungebeizte als auch gebeizte Fasern an, in letzterem Falle

ebenfalls unter Bildung von Lacken. Nach Hrn. Liebermann widerspricht diese Thatsache keineswegs der Regel, wenn man nämlich die Regel dahin erweitert, dass an Stelle des einen der beiden, von der Regel geforderten Hydroxyle auch eine Sulfogruppe stehen könne; hier befänden sich dann ebenfalls (s. oben) eine Sulfo- und eine Hydroxyl-Gruppe in Orthostellung und beteiligten sich gemeinsam an der Lackbildung.

Es muss gewiss mit Freuden begrüsst werden, dass Hr. Liebermann seine Regel weiter auszubauen und sie den gegebenen Verhältnissen anzupassen versucht. Allein in dem vorliegenden Falle ist doch zu berücksichtigen, dass sich einstweilen in der gesammten Farbenchemie kein Anhalt dafür bietet, dass der Sulfogruppe lackbildende Eigenschaften zuzuschreiben sind, und ferner hauptsächlich, dass beispielsweise *p*-Diamidochrysazin,



welches keine Sulfogruppe enthält, chromirte Wolle in schönen grünblauen Nuancen, ungebeizte Wolle hingegen röthlich blau anfärbt. Der Sulfogruppe ist ein Einfluss auf die Lackbildung in der Form, wie sie Liebermann annimmt, nicht zuzuschreiben.

Ich glaube damit auf sämmtliche Einwürfe des Hrn. Liebermann eingegangen zu sein, und ich vermag keinen einzigen Grund dafür zu finden, dass Hr. Liebermann annehmen kann, er habe meine einleitende Notiz in der citirten französischen Zeitschrift widerlegt. Ich bin nach wie vor der Ansicht, dass die wissenschaftliche Besprechung der Anthrachinonfarbstoffe, soll sie anders zur Förderung der Ausbildung jener Kreise dienen, die der Farbenchemie Interesse entgegenbringen, und damit zum Nutzen der Farbenindustrie selbst beitragen, endlich in andere Bahnen gelenkt werden muss,

Es würde sich vielleicht empfehlen, der zusammenfassenden Besprechung aller Anthrachinonfarbstoffe einen ähnlichen Gedankengang zu Grunde zu legen, wie ich ihn schon früher und an anderem Orte¹⁾ in kurzen Worten zum Ausdruck gebracht habe:

»Unter der grossen Anzahl von Anthrachinonderivaten, welche sich durch äusserst werthvolle Färbeeigenschaften auszeichnen, unterscheidet man 3 Klassen: 1. die ausschliesslich hydroxylirten Anthrachinone, 2. die sowohl hydroxylirten als auch amidirten Anthrachinone, und 3. die ausschliesslich amidirten Anthrachinone. Unter den Gliedern der ersten Klasse, den ausschliesslich hydroxylir-

¹⁾ Lehne's Färber-Zeitung 1901, S. 179.

ten Derivaten, hat sich ergeben, dass sie nur dann wirkliche Färbeeigenschaften besitzen, wenn sie wenigstens 2 Hydroxyle in Orthostellung enthalten; sie färben nur gebeizte Fasern. Die gleichzeitig hydroxylirten und amidirten Anthrachinone, Klasse 2, färben sowohl gebeizte thierische und pflanzliche Fasern als auch ungebeizte Wolle und Seide; Hydroxylgruppen in Orthostellung müssen diese Farbstoffe nicht nothwendigerweise enthalten. Die Farbstoffe der Klasse 3, ausschliesslich amidirte Anthrachinonderivate, färben nur ungebeizte thierische Fasern.«

Ich denke, Hr. Liebermann kann dieser Einschränkung seiner Regel zustimmen. Für eine spätere Ergänzung wären etwa die vorstehend aufgeführten Thatsachen mit zu berücksichtigen. Selbstverständlich wird ein solcher Ausbau, soll er allen Einwürfen Stand halten, nicht nur auf Grund theoretischer Erwägungen, sondern hauptsächlich auf Grund experimenteller Arbeiten vorzunehmen sein. Hr. Liebermann, der der von ihm mitbegründeten Anthrachinonfarben-industrie ein so ausgezeichneter Förderer und Berather gewesen ist, wird, nachdem diese Industrie sich als überaus lebensfähig und thatkräftig erwiesen und selbst die Führung übernommen hat, gewiss mit in erster Linie berufen sein, an ihrem theoretischen Ausbau mitzuwirken. Dann aber wird es auch erforderlich sein, die Patentliteratur, welche in neuerer Zeit nahezu die einzige wissenschaftliche Quelle für den Farbenchemiker geworden ist, mit den gewonnenen Resultaten in Einklang zu bringen — und dazu erbitte ich den Beistand des Hrn. Liebermann.

Chemisch-technisches Laboratorium der technischen Hochschule
in Karlsruhe i. B.

362. Hugo Voswinckel: Ueber Derivate des Triazans.

[III. Mittheilung.]

(Eingegangen am 9. Juli 1901.)

Schon in der ersten Abhandlung¹⁾ über den obigen Gegenstand wurde die Einwirkung von Salzsäure vom spec. Gew. 1.19 auf das den Ausgangspunkt der vorliegenden Untersuchung bildende Condensationsproduct aus Phenylnitrosohydrazin und Aldehydammoniak, das Phenyläthylidenoxycyclotriazan (Formel I, resp. tautomere Formen) bis zu einem gewissen Grade untersucht.

Hierbei wurde die merkwürdige Thatsache constatirt, dass dieser, selbst mit sauren Eigenschaften ausgestattete Körper unter dem Ein-

¹⁾ Diese Berichte 32, 2481 [32, 2770]: 33, 2794.