

Ueber die Chemie der Theerfarben.

Von Alois Könyöki, Dr. der Chemie.

(Vortrag, gehalten in der Versammlung des Vereins für Natur- und Heilkunde zu Pressburg am 12. Jänner 1880.)

Gestatten Sie mir, dass ich Ihre Aufmerksamkeit für ein Capitel der angewandten Chemie auf kurze Zeit in Anspruch nehme. Dasselbe bietet seit einer Reihe von Jahren die reichste Fülle der prächtigsten Farbstoffe, deren Bildung selbst die kühnsten Erwartungen sowohl der Theoretiker als der Techniker weit übertraf.

Ich will es versuchen, vor Ihnen das Bild über die Entwicklung und über den heutigen Stand der Theerfarbenchemie zu entrollen; da es mir aber unmöglich erscheint, in den engen Rahmen eines Vortrages das ganze Gebiet der künstlichen Darstellung der organischen Farbstoffe zusammen zu drängen, so erkläre ich von vorne herein, dass dieser mein Vortrag auf Vollständigkeit keinen Anspruch machen kann.

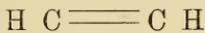
Der Bergmann fördert einen schwarzen, unansehnlichen, aber kostbaren Stoff aus dem Innern unserer Erde zu Tage, dazu bestimmt, indirect — Wärme und Licht zu spenden — ich meine die Steinkohle. Sie ist der mumisirte und verkohlte Ueberrest einer längst untergegangenen Flora und besteht nicht allein aus Kohlenstoff, sondern sie schliesst in sich auch eine gewisse Menge von Wasserstoff, circa 6 Percent, 11 Percent Sauerstoff in Form chemischer Verbindungen, die als Ueberreste der die Kohle bildenden Pflanzen zu betrachten sind. Des Schwefels, in Form von Kies, Kupferkies und Zinkblende wie der Asche, welche beim Verbrennen der Kohle zurückbleibt, erwähne ich hier nur, als nicht zur Sache gehörig. Diesen geringen Mengen von Wasserstoff verdanken wir die Bildung des Leuchtgases —

durch trockene Destillation der Steinkohle gewonnen. Schon in den Jahren 1727 bis 1739 beobachteten die Engländer Clayton und Hales das Entweichen von brennbarem Gase durch Erhitzen der Steinkohle. Dieser Beobachtung reihten sich noch andere, für die Entwicklung der Leuchtgaserzeugung wichtige an, erwähnen will ich, dass der Professor der Chemie, Pickel in Würzburg, schon 1786 das Leuchtgas zur Beleuchtung seines Laboratoriums benutzte. Es war London, welches 1812 zuerst seine Strassen mit Gas beleuchtete, diesem folgte 1820 Paris.

Der bei der trockenen Destillation der Steinkohle behufs der Gas- und Coakserzeugung in reichlicher Menge sich bildende Theer (auch Steinkohlentheer, Kohlentheer, Coaltar genannt) war vor etwa 25 Jahren noch eine Quelle von Inconvenienzen für die Gasfabrik und deren Adjacenten, da man nicht wusste was mit so riesigen Mengen anzufangen sei, wenn man bedenkt, dass bei der Vergasung von 100 Pfd. Steinkohle im Durchschnitt 25 Pfd. Theer erhältlich sind, so dass also bei Verarbeitung von 225 Millionen Centner Kohle, wie dies im Jahre 1872 in England allein der Fall war, eine Menge von 56 Millionen Centner Theer entsteht. Seit dem Jahre 1858 hat aber der Theer eine grosse industrielle Bedeutung erlangt, insoferne er der Ausgangspunkt einer neuen und mächtigen Industrie, der Theerindustrie geworden ist.

Der Theer enthält eine grosse Anzahl von Substanzen, theils flüssigen, theils festen Aggregatzustandes, die nicht aus der Steinkohle ausgetrieben wurden, sondern als secundäre Zersetzungsproducte, durch Pyrogenesis entstanden — betrachtet werden müssen. Diese Producte werden in 3 Klassen getheilt, nämlich I. in solche, welche nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen; II. in solche, welche von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff und III. in solche, welche von Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff zusammengesetzt sind. Die relative Menge der einzelnen Bestandtheile ist abhängig von der Art und Weise der Verarbeitung der, den Theer liefernden Kohle. Vergast man die Kohle rasch und bei sehr hoher Temperatur, so nimmt die Menge der sauerstoffhaltigen Körper ab, da diese sich durch höhere Temperatur zersetzen und Anlass geben zur Bildung gewisser Körper, die in das Leuchtgas gelan-

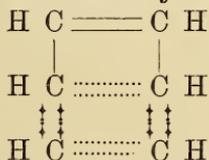
gen; dadurch aber wird die Menge der sich bildenden Kohlenstoff-Wasserstoffverbindungen eine reichere, namentlich nimmt die Menge des bekannten Benzols zu, welches uns hier hauptsächlich beschäftigt, da es als das Grundelement der Farberbereitung anzusehen ist. Der Techniker hat es somit in der Hand, den Theer an jenen Producten zu bereichern, welche auf den Werth des Rohmaterials bestimmend einwirken. Zu dieser Annahme der Bildung des Benzols wurde man durch die theoretische Spekulation Berthelots geführt, welcher sich dieselbe folgendermassen dachte. Er nahm beim Erhitzen der Steinkohle die Bildung eines Gases, welches den Namen Acetylen führt und den Geruch des Leuchtgases bedingt — an, dieses Gas besteht aus 2 Atomen Kohlenstoff und 2 Atomen Wasserstoff,



wird dieses Gas längere Zeit auf Rothgluth erhitzt, so treten 2 solcher Acetylenmolecüle durch gegenseitige Kettung zu einem neuen, complicirterem Molecül, dem Diacetylen zusammen,



durch länger andauernde Erhitzung tritt ein Diacetylenmolecül mit einem einfachen Acetylenmolecül zusammen und bildet das Benzol, das man auch wohl Triacetylen nennen kann.



Als Berthelot diese seine Ansicht durch das Experiment bestätigt fand, erregte diese gerechtes Aufsehen, denn die Untersuchung fiel in eine Zeit, in der man über die synthetische, d. h. künstliche Bildung von organischen Stoffen noch wenig Erfahrung hatte. Man kann dies Experiment der synthetischen Bildung von Kohlenwasserstoffen noch ausdehnen, indem das Benzol mit weiteren Acetylenmolecülen zu neuen Verbindungen zusammentritt.

Der Theer wird im Grossen verarbeitet, man lässt ihn in geräumigen Bassins ruhig stehen, damit er sich von dem zu

gleicher Zeit bildenden Theerwasser absetzen könne. Da aber das anhaftende Wasser bei der Verarbeitung zu Betriebsstörungen Anlass gibt, so wird das Absondern desselben durch Einlegen von Dampfschlangen noch befördert, dadurch wird der Theer dünnflüssiger und stellt somit dem, nach oben strebenden spezifisch leichteren Wasser einen geringeren Widerstand in den Weg. Der entwässerte Theer kommt nun in Destillirblasen, die aus Gusseisen gefertigt, im Innern emaillirt sind, 1000 bis 10,000 Kilo fassen und über freiem Feuer erhitzt werden. Kleinere Gefässe sind grösseren aus dem Grunde vorzuziehen, weil etwa all zu starker Erhitzung und der dadurch bedingten Verkohlung vorgebeugt wird. Schon bei einer Temperatur von 40° — 50° des hunderttheiligen Thermometers gehen flüssige Producte über — Vorlauf — genannt. Der Vorlauf wird mit dem zweiten Theile des Destillates, den sogenannten leichten Oelen zusammen aufgefangen; diese leichten Oele schwimmen am Wasser — daher auch ihr Name. Wenn das Thermometer 140° zeigt, wird die Vorlage, das Gefäss nämlich, in welchem das Destillat aufgefangen wurde, gewechselt. Es sind bis jetzt 11—12 Gewichtspercent der zu destillirenden Masse übergegangen. Von 140° — 200° C. gehen die schweren Oele über, sie bilden 23—25%. Unterbricht man, nachdem die Temperatur von 200° erreicht worden ist, die Destillation, so bleibt ein weiches Pech in der Destillirblase, der sogenannte künstliche Asphalt. Erhitzt man aber weiter bis auf 300° , so geht das sogenannte grüne Schmieröl über, welches beim Erkalten griesslig wird und das Aussehen von, bei Winter-temperatur erstarrter Gänsefette hat. Dieser Theil macht 5% aus. Nun befindet sich in der Destillirblase das harte Pech, das bei Sommertemperatur nicht mehr erweicht und somit warm aus der Blase gelassen werden muss; es beträgt 48%. Das grüne Schmieröl wird dann gewonnen, wenn man es auf die Bildung von Krapproth abgesehen hat, denn es liefert das dazu nöthige Rohproduct. Den auf 100 fehlenden Antheil nehmen noch, mit dem Theer gemengt gewesenes Wasser, wie auch Verluste für sich in Anspruch.

Der Vorlauf wird als Benzin, Brönner's Fleckenwasser verkauft und besteht einestheils aus Benzol und anderen Kohlenwasserstoffen, die diesem in der Zusammensetzung sehr nahe

stehen und andertheils aus Kohlenwasserstoffverbindungen, welche sich vom Holzgeist und gewöhnlichem Spiritus, wie von anderen Alkoholen ableiten. Die leichten Oele enthalten reines Benzol und einen besonders wichtigen Körper, das sogenannte Toluol, das sich vom Benzol nur dadurch unterscheidet, dass es an Stelle eines Wasserstoffatoms im Benzol, eine Gruppe, gebildet von 1 Atom Kohlenstoff und 3 Atomen Wasserstoff, enthält. Die schweren Oele bestehen aus dem zur Desinfection so vielfach angewendeten Creosot und dem in neuester Zeit als Mittel gegen Motten benützten Körper, dem Naphtalin. Das grüne Schmierfett enthält an 10% Anthracen, besteht aber hauptsächlich aus Naphtalin und einem Creosot ähnlichen Körper, dem Cresol. In neuester Zeit destillirt man den Vorlauf und die leichten Oele getrennt ab, hingegen werden die schweren Oele und das Schmierfett zusammen aufgefangen, unterwirft aber Letztere einer nochmaligen Destillation. Die erhaltenen Destillate werden nun zur Isolirung der einzelnen Körper mehreren Operationen unterzogen, die, je erschöpfender sie durchgeführt werden, desto reinere Farbstoffe liefern.

Die leichten Oele werden in Colonnenapparaten, ähnlich denen zur Gewinnung von hochgrädigem Spiritus destillirt. Zuerst geht Benzol über, es hat den Siedepunkt von 80—81°, Toluol siedet bei 111°; das zwischen 81—111° übergehende Destillat ist ein Gemenge der zwei genannten Körper und wird neuestens in der Weise in seine beiden Componenten zerlegt, dass man es abkühlt, wodurch Benzol erstarrt, das Toluol hingegen flüssig bleibt; durch nutschen, d. h. saugen oder centrifugiren, kann man sie dann scheiden.

Die schweren Oele sind basisch und sauer, damit ist gesagt, dass einige Bestandtheile derselben das Bestreben haben, sich mit Säuren, einige wieder mit Laugen zu vereinigen, und diesem Umstande ist es auch zu verdanken, dass sie von einander vollkommen getrennt werden können. Creosot, in Wasser nur sehr wenig löslich, kann durch Behandlung mit der gewöhnlichen Seifensiederlauge, durch gegenseitige Bindung zu Phenolkalium, in Wasser löslich gemacht werden; durch Waschen der Oele mit Wasser also, kann Phenol in dieser Form aus dem Gemenge entfernt werden. Da aber das Phenol zur Farbenerzeugung ein sehr

kostbares Product ist, so muss man auf dessen Wiedergewinnung bedacht sein, man setzt nämlich zu dem Phenolkalium eine starke Säure, d. i. eine solche, deren Verbindungsvermögen zu Kali stärker ist, als die des Creosots, wodurch letzteres aus seiner Verbindung gedrängt oder frei wird. Als solche starke Säure ist die Schwefelsäure zu betrachten, eine andere der gewöhnlichen Säuren zu nehmen ist unstatthaft; weil sie auf das freiwerdende Phenol verändernd einwirkt, — doch darüber später. Mit Schwefelsäure wird aus den schweren Oelen auch das sich in geringer Menge bildende Anilin entfernt; im Allgemeinen zur Farberbereitung unumgänglich nothwendig, neben Naphtalin aber absolut schädlich wirkend.

Wie schon erwähnt, wird das grüne Schmierfett griesslig, diese Veränderung begünstigt die Isolirung des Anthracens, welche durch Ausschleudern durchgeführt wird. Der zurückbleibende Kuchen wird warm gepresst, der Pressling schliesslich sublimirt, d. h. das feste Product wird einer Temperatur ausgesetzt, bei der es sich, ohne zersetzt zu werden, verflüchtigt, der Dampf aber wird in Kammern abgekühlt, wo sich das reine Anthracen in Form schöner, glänzender Plättchen ansetzt.

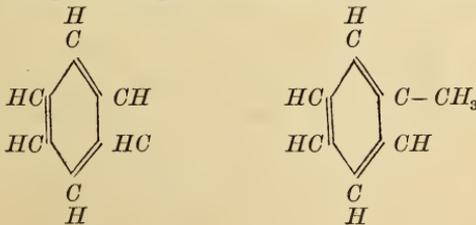
Sind so die Rohproducte, ich meine das Benzol und Toluol, rein erhalten, so wird zur Ueberführung derselben in jene Producte geschritten, die den Namen Nitrokörper tragen, d. h. es wird in je einem Benzolkern an die Stelle eines Wasserstoffatoms eine sogenannte Nitrogruppe gesetzt; diese Nitrogruppe ist von einem Atom N und zwei Atomen O zusammengesetzt; sie ist für sich noch fähig, da sie einen Fangarm von den 5, die das Stickstoffatom besitzt, frei hat, mit Benzol in Verbindung zu treten. Zu dem Zwecke wird das Benzol, respective Toluol in einen hohen Eisencylinder gebracht; die Construction des Gefässes erlaubt es, da es einen doppelten Mantel besitzt, den Inhalt desselben durch Circuliren von Wasserdampf in dem Mantel zu erwärmen oder abzukühlen. Zu dem Oele wird ein Gemenge der concentrirtesten Salpetersäure mit Schwefelsäure zufließen gelassen. Zu gleicher Zeit werden die Flügel in Bewegung gesetzt, welche in einer schraubentörmigen Linie um eine in der Mitte des Cylinders befestigten Axe angebracht sind und die Aufgabe haben, das sich zu Boden setzende spezifisch

schwerere Säuregemisch in die Höhe zu führen und dadurch mit dem Benzol oder Toluol zu mengen. Dabei wird auch der Mantel erwärmt. Hat die Einwirkung begonnen, so wird gekühlt, da sonst die Reaction zu stürmisch verläuft und zu gefährlichen Explosionen Anlass geben kann. Wärme begünstigt ja bekanntlich jede Action.

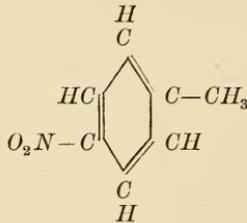
Der Verlauf bei diesem Prozesse ist folgender: die Salpetersäure spaltet sich in die Nitrogruppe NO_2 und in eine Gruppe HO , erstere fällt an das Benzol, welches durch Abgabe eines Wasserstoffatoms diesem Platz macht, das Wasserstoffatom als freies Atom ist aber sehr actionsfähig und begibt sich zur Bildung von Wasser an die Gruppe HO .



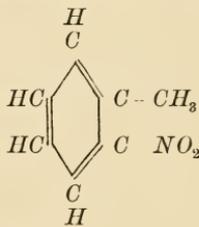
Jedes sich bildende Molecul Nitrobenzol gibt also Veranlassung zur Bildung von Wasser, das auftretende Wasser aber wirkt auf die weitere Bildung des Nitroproductes nachtheilig, da es die Salpetersäure verdünnt und zur weiteren Einwirkung unfähig macht, daher die Schwefelsäure zugemengt wird, welche die Aufgabe hat, das sich bildende Wasser zu binden, unschädlich zu machen. Das Toluol geht bei diesem Prozesse in 2 Körper über, deren Zusammensetzung sich wohl durch dieselbe additionelle Formel ausdrücken lässt, welche aber doch nicht identische Substanzen sind, was schon daraus hervorgeht, dass der eine Körper bei gewöhnlicher Temperatur fest ist und bei 54° schmilzt, wogegen der andere flüssig und einen Siedepunkt von 223° besitzt. Die Bildung dieser 2 Körper, welche isomer zu einander sind, ist leicht begreiflich, wenn man die von Kekulé in die Wissenschaft eingeführte Formel des Benzols in's Auge fasst. Kekulé nimmt die 6 Atome Kohlenstoff des Benzols, in den Ecken eines regelmässigen Sechseckes, vertheilt an.



Das Toluol ist ja die Verbindung der Gruppe CH_3 mit dem um ein Wasserstoffatom ärmeren Benzol; tritt also in diesen Körper an die Stelle eines Wasserstoffatoms die Nitrogruppe ein, so kann dieser Eintritt selbstredend an verschiedenen Stellen geschehen; tritt die Nitrogruppe am entferntesten von dem CH_3 in den Benzolkern, so entsteht jenes Nitrotoluol, welches den Schmelzpunkt von 54° hat, es führt auch wohl den Namen „Paranitrotoluol“,

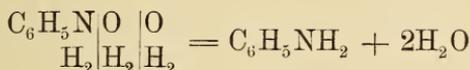


das andere hingegen hat die Nitrogruppe unmittelbar benachbart zu dem Kohlenwasserstoffradical und heisst „Orthonitrotoluol“.



Ist so das Nitrobenzol und Nitrotoluol gebildet, so wird zur Reduction dieser geschritten, nämlich zur Substitution des Sauerstoffs in der Nitrogruppe durch Wasserstoff. Diese Reduction lässt sich mit den verschiedensten Mitteln ausführen; als Reagens im technischen Betriebe jedoch dient Eisen und Essigsäure, diese wirken in der Weise auf einander, dass sich essigsaures Eisen bildet, gleichzeitig aber gibt dabei die Essigsäure Wasserstoff ab, welcher im Entstehungsmoment im status nascenti sich des Sauerstoffes des Nitroproductes bemächtigt und Wasser bildet, durch weiteren freien Wasserstoff wird die durch Entziehung des Sauerstoffs gewordene Lücke ausgefüllt, — aber nur theilweise, es treten an Stelle der 2 Sauerstoffatome nur 2 Atome von Wasserstoff, wo doch 4 Atome Wasserstoff der eben erwähnten Sauerstoffmenge aequivalent wären. Es hängt dies von der wechselnden Valenz des Stickstoffes ab; dieses Ele-

ment hat die Eigenthümlichkeit, dass es sowohl — man kann sagen — einmal mit 3, das andere Mal mit 5 Angriffspunkten wirkt, je nach der Natur des sich ihm zur Verbindung bietenden Atomes oder Atomcomplexes, von dem es entweder 3 oder 5 aufnimmt.



Der technische Vortheil des eben erwähnten Reductions-gemisches, des Eisens mit der Essigsäure, liegt darin, dass man mit einer verhältnissmässig geringen Menge desselben eine unbegrenzte Quantität von Nitrobenzol in Anilin und Nitrotoluol in Toluidin überführen kann, da sich durch die gesteigerte Temperatur, bei der die Reduction vorgenommen wird, das entstandene essigsäure Eisenoxyd zersetzt und freie Essigsäure liefert, welche abermals wirkt. Anilin und Toluidin sind aber bei diesem Prozesse nicht die einzigen Producte welche entstehen, da sich einzelne Molecüle des Nitroproductes der Reduction theilweise entziehen, andere aber so viel Wasserstoff aufnehmen, dass sich dabei, unter Abspaltung von Salmiakgeist, Benzol, resp. Toluol, das Ausgangsmaterial zurückbildet.

1. $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{NO} \begin{array}{|l} \text{O} \\ \text{OO} \end{array} \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{N} \end{array} = \text{Azooxybenzol.}$ 2. $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{N} \text{O}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{N} \text{O}_2 \end{array} = \text{Azobenzol.}$
3. $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \end{array} = \text{Hydroazobenzol.}$ 4. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 = \text{Anilin.}$
5. $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \text{NH}_2 \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} = \text{Benzol und Salmiakgeist.}$

Den Grad der Reduction, wobei sich Benzol oder Toluol zurückbildet, muss man in der Technik zu vermeiden suchen, da hiedurch ein Verlust eintritt; es haben jedoch solche Reagenzien in die Praxis Eingang gefunden, die leicht jenen Punkt erkennen lassen. Das gebildete Anilin ist als Salz — essigsäures Anilin im Reactionsgemisch und wird durch gebrannten Kalk abgeschieden; währenddem sich das Eisensalz mit dem entstehenden essigsäuren Kalk niederschlägt, schwimmt das essigsäure Anilin obenauf und wird durch geeignete Vorrichtungen abgehoben. Gereinigt wird das Anilin durch Destillation.

Das Anilin wurde zuerst von Unverdorben 1826 durch trockene Destillation von Indigo erhalten und von diesem Chemiker Krystallin genannt. 1841 erhielt es Fritsche in ähnlicher Weise wieder, von ihm rührt der Name Anilin. Im Steinkohlentheer wurde es 1834 zuerst von Runge aufgefunden. Die künstliche Darstellung des Anilins aus Nitrobenzol verdanken wir Zinin, der es 1841 so darstellte. Das reine Anilin, auch Phenylamin, Kyanol, Benzidam siedet bei 182° C. und erstarrt bei einer Temperatur von -8° C. In reinem Zustand eine farblose Flüssigkeit, die aromatischen, an frischen Honig erinnernden Geruch und scharfen Geschmack besitzt.

Interessant ist die Bildung der Toluidine aus den Nitrotoluolen, da je nachdem das eine oder das andere Nitrotoluol genommen wird, wieder zwei, von einander ganz verschiedene Amidotoluole entstehen; für die Farbenerzeugung ist es nicht einerlei, welches Toluidin genommen wird, da dem einen oder anderen entsprechend, in der chemischen Zusammensetzung nicht identische Farbstoffe entstehen.

Die Amidverbindungen der Benzolkohlenwasserstoffe geben bei der Einwirkung verschiedenartiger, namentlich oxydirender Agentien schön gefärbte Substanzen, welche als Anilinfarbstoffe in der Färberei eine ausgedehnte Verwendung gefunden haben. Ihre Bildung wurde bald nach Entdeckung des Anilins und Toluidins wahrgenommen, ihre technische Anwendung erfolgte aber erst in den letzten 15 Jahren.

Runge beobachtete 1833 die Bildung eines blauen Farbstoffes aus Anilin mit Chlorkalk und gab deshalb dem Anilin den Namen Kyanol oder Blauöl. Mit chromsaurem Kali beobachtete man aus Anilin die Bildung eines rothen Farbstoffes. Die erste Fabrik für Darstellung der Anilinfarben ward 1859 von Renard und France in Lyon, im Sitz der Färberei, gegründet. Den von ihnen aus dem Anilinöl erhaltenen rothen Körper nannten sie Fuchsin. Nicholsohn oxydirte Anilinöl mit Arsensäure, $\frac{5}{6}$ des erzeugten Fuchsins wurde auf diese Weise dargestellt. Nach dem Verfahren von Girard und Delaire erwärmt man 1 Ctr. Anilinöl mit 2 Ctr. Arsensäurehydrat von 60° Baumé 4 bis 5 Stunden lang bei einer Temperatur, die 190 bis 200° nicht über-

steigen darf. Die sich hiebei bildende rothe Masse (die Fuchsin-schmelze) wird zerkleinert, mit Wasser ausgekocht und sobald die Lösung vor sich gegangen ist, durch Filz- oder Leinwandbeutel in Krystallisirgefäße filtrirt. Nach 2 oder 3 Tagen leitet man die über den Krystallen stehende Mutterlauge in Gruben, welche mit Sandstein ausgelegt und innen getheert sind. Die in der Mutterlauge befindliche Arsensäure und arsenige Säure wird mit Kalk niedergeschlagen. Man erhält auf diese Weise das Fuchsin als arsensaures Salz, welches giftig ist. Das Rosanilin ist nämlich dem Kalk oder der gewöhnlichen Lauge gleich, im Stande sich mit Säuren zu Salzen zu vereinigen. Man muss auch immer zu Färbezwecken Salze des Rosanilins herstellen, da das freie Rosanilin selbst, jeder Farbe entbehrt, sich jedoch schon durch den Kohlensäuregehalt der Luft, wenn es mit solcher in Berührung kommt, roth färbt. Handelt es sich um das Färben von Spirituosen und Conditorewaaren, so ist ein Rosanilinsalz zu verwenden, welches mittelst anderen Oxydationsmitteln, die ihrerseits unschädlich sind, erzeugt wird.

Will man das Anilinroth, welches durch Arsensäure erzeugt wurde, zur Anwendung bringen, so entfernt man den grössten Theil der Arsensäure durch Kochen mit Salzsäure daraus, es entsteht hiedurch das salzsaure Salz, wie es die meisten deutschen und schweizer Fabriken liefern und auf ähnliche Weise das essigsaure Rosanilin, wie es aus Fabriken Englands in den Handel kommt. Alle die Salze des einfachen Rosanilins sind roth gefärbt, während sie im auffallenden Lichte den grünen Metallglanz gewisser Käferflügeldecken besitzen. Wie weit das Färbevermögen des Fuchsins reicht, erhellt aus der Thatsache, dass mit einem Kilo des Farbstoffes 200 Kilo Wolle sattgefärbt werden können.

Die Wirkungsweise des Oxydationsmittels bei Bildung des Rosanilins ist in der Weise zu erklären, dass sich aus 3 Molekülen Benzolamiden 6 Atome Wasserstoff ausscheiden und von dem vorhandenen Sauerstoff zur Bildung von Wasser aufgenommen werden, dabei aber geht die Arsensäure in ihre sauerstoffärmere Säure, in die arsenige Säure über.

Von dem Rosanilin oder Fuchsin deriviren viele andere Farbstoffe, je nachdem ein oder mehrere Atome Wasserstoff durch

gewisse Gruppen von Atomen, bestehend aus Kohlenstoff und Wasserstoff ersetzt werden.

Das Anilinviolett oder der Anilinpurpur wurde am 26. August 1856 von Perkin entdeckt und aus dem Anilinöl mittelst chromsaurem Kali und Schwefelsäure dargestellt. Später ist es von anderen Chemikern noch auf verschiedene Weise dargestellt worden; die erwähnte Methode hat aber nur technische Wichtigkeit erlangt. Auch durch Erhitzen eines Rosanilinsalzes mit Anilin entsteht ein violetter Farbstoff, indem dabei Salmiakgeist auftritt und der Rest des Anilins, d. i. Phenyl C_6H_5 , in das Rosanilin tritt und so Monophenylrosanilin bildet. Erhitzt man längere Zeit und mit mehr Anilin, so geht der eben erwähnte Prozess nochmals vor sich und es entsteht ein blauvioletter Farbstoff, das Diphenylrosanilin; das Triphenylrosanilin ist schon von ausgesprochen blauer Farbe. Vorstehende Farben führen den Namen „altes Violett“, „altes Blau“. Hofmann in Berlin hat in jüngster Zeit statt den Benzolrest in das Rosanilin, den dem Holzgeist, gewöhnlichen Spiritus und Fuselöl zu Grunde liegenden, aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden Atomcomplex mit Erfolg einzuführen gewusst, in der Weise, dass er Fuchsin in geschlossenen Cylindern mit den Jodverbindungen dieser Complexe auf 100 bis 110° erhitzte, wobei je nach dem Verhältnisse zwischen Jodür und Fuchsin, und je nach der Dauer der Einwirkung Farbstoffe entstehen, die von violett nach blau übergehen und die Namen Monoaethylrosanilin, Dimethylrosanilin, Triamylrosanilin führen. Die aethylisirten und methylyisirten, im Allgemeinen die alkylyisirten Farbstoffe haben von denen aus Fuchsin und Anilin erzeugten eine grössere Brillanz voraus.

Das Anilinblau wurde von Girard und de Laire Anfangs 1861 dadurch erhalten, dass sie ein Gemenge von Fuchsin und Anilin längere Zeit erhitzten. Der Farbstoff führt den Namen Bleu de Paris, Bleu de Lyon und ist im trockenen Zustand kupferglänzend. Erzeugt wird dasselbe Blau durch Behandlung der rohen Masse mit concentrirter Schwefelsäure, man lässt unter öfterem Umrühren gegen zwei Stunden bei 180° stehen. Durch Zusatz von Wasser wird die Farbe geschieden, hat aber die Eigenschaft als *bleu soluble* in Wasser löslich zu sein. Unter den Bildungsweisen von Anilinblau sei die von Lauth herrührende zu erwähnen,

nämlich der Behandlung von Rosanilin mit Aldehyd, d. i. ein intermediäres Product von Alkohol zu Essigsäure, entstanden durch Oxydation des ersteren.

Es ist einleuchtend, dass statt Anilin mit Rosanilin zu verbinden, auch wohl Toluidin genommen werden kann. Die Erzeugung dieser Farbstoffe hängt von ihrer Verwendung, wie auch von der günstigeren Beschaffung der dazu nöthigen Substanzen ab, da sich die entstandenen Farbstoffe in Bezug auf ihr tinctoriales Vermögen nicht wesentlich von einander unterscheiden.

Das Anilingrün existirt in drei verschiedenen Derivaten, als Aldehydgrün, Jodgrün und Malachitgrün. Das Aldehydgrün wurde 1863 von Cherpin durch Behandlung einer mit Schwefelsäure versetzten Lösung von Rosanilin mit Aldehyd und vorsichtigem Erhitzen erhalten. Das Aldehydgrün ist von prächtiger Nuance und besonders geeignet als Nachtfarbe, wodurch es sich von allen anderen grünen Farben vortheilhaft unterscheidet.

Das Jodgrün wurde ebenfalls 1863, u. zw. durch Hofmann bei Bildung von Methyl oder Aethylrosanilin als Nebenproduct zuerst gewonnen, erhalten dadurch, dass man mehr Jodmethyl zu dem Rosanilin zusetzt, als zur Bildung von violett oder blau erforderlich ist. Die Farbe selbst ist jodhaltig.

Das Malachitgrün wurde Anfang des Jahres 1878 von Oskar Döbner im berliner Universitätslaboratorium entdeckt. Döbner stellt es durch Erhitzen von zwei Molecülen Dimethylanilin, welches etwa mit der Hälfte seines Gewichtes Chlorzink vermischt ist und allmähigem Zusatz von ein Molecül Benzotrichlorid dar.

Das Dimethylanilin ist ein Anilin, worin die zwei am N hängenden Wasserstoffatome durch zwei CH_3 Gruppen ersetzt sind, das Benzotrichlorid ist ein Toluol, welches an Stelle der drei H des CH_3 radikales drei Atome Chlor enthält, diese zwei Körper wirken in der Weise aufeinander ein, dass sie drei Molecüle Salzsäure bilden, welche von dem zugemengten Chlorzink aufgenommen werden. Der Farbstoff kommt seit Mitte des Jahres 1878 in den Handel, erzeugt von der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation zu Berlin.

Das Anilingelb oder Anilinorange tritt als Nebenproduct bei der Fuchsindarstellung als harzähnlicher Körper auf und

wurde durch Nicholson aus den Fuchsinrückständen isolirt; es färbt Seide und Wolle prächtig gelb. Seine Abscheidung aus den Rückständen geschieht durch Salpetersäure, da das salpetersaure Salz unlöslich ist.

Anilinschwarz, eigentlich ein dunkles Grün, wird durch Einwirkung von heftigen Oxydationsmitteln auf Anilinöl erhalten; so durch Einwirkung von chlorsaurem Kali und Kupferchlorid auf salzsaures Anilin.

Ein neues Anilinschwarz ist das unter dem Namen Lukasschwarz von Petersohn in den Handel gekommene Schwarz, dessen werthvolle Eigenschaften darin bestehen, dass es bei der Verwendung bereits Farbe ist und zu seiner Entwicklung nur noch schwach oxydirt zu werden braucht. Es ist eine flüssige Masse aus Anilin und Kupferacetat bestehend, die mit Kleister vermengt aufgedruckt wird, an der Luft tritt die schwarze Farbe hervor, befördert wird das Entwickeln derselben durch Einhängen der bedruckten Stoffe in eine feuchte, auf 40° erwärmte Atmosphäre.

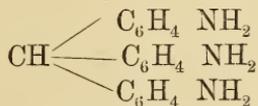
Anilinbraun (Havannahbraun) nach de Laire durch Erhitzen von Anilinblau oder violett mit salpetersaurem Anilin auf 240° erhalten. Ein anderes Braun, Bismarckbraun, wird erhalten durch Schmelzen von Fuchsin mit salzsaurem Anilin.

Es sind diese Farben complizirte Substitutionsproducte, deren Zusammensetzung nur durch rationelle oder aufgelöste Formeln verständlich gemacht werden kann.

Nicholson sandte 1859 an Hofmann eine Probe von Fuchsin zur Erforschung der Natur des Farbstoffes mit dem Bedenken, dass es aus Anilinöl, also aus dem bei der Destillation des Steinkohlentheers erhaltenen, leichte Oele liefernden Aminem mit Arsensäure dargestellt sei. Hofmann sah wohl alsbald, dass er es mit einer Base zu thun habe, konnte sich aber deren Bildung aus dem Anilin nur auf Umwegen erklären. Als er dabei die Bildung des Fuchsins nochmals vornahm, u. zw. aus reinem, durch trockene Destillation von Indigo dargestelltem Anilin, bekam er trotz Einhaltung der von Nicholson mitgetheilten Verfahrensweise nicht eine Spur von Rosanilin; daraufhin untersuchte er solches Anilin, aus welchem das eingesendete Präparat dargestellt wurde und fand, dass es einen weit über 50% be-

tragenden Antheil an Toluidin, also die um ein Atom Kohlenstoff reichere Verbindung als das Anilin, enthielt; dadurch war der Schlüssel zur Erklärung gegeben, man wurde sich klar, dass zur Bildung von Rosanilin das Vorhandensein von zwei verschiedenen Körpern unumgänglich nothwendig sei. Toluidin für sich gibt ebenso wenig Rosanilin als Anilin.

Nachdem also nur Toluidin und Anilin Fuchsin geben, wandte man sich an die Isolirung der ersteren nach Cupiers Vorschlag und mengte sie in dem richtigen Verhältnisse. Daraufhin waren die vielen prächtigen Farben, die eben behandelt wurden, entdeckt, denn man wusste nun, von welcher Seite dem Grundstock der Farbe, dem Rosanilin, zu Leibe gegangen werden muss. Wie gesagt, verdanken wir diese epochemachende Arbeit Hofmann und seinen Schülern, welche die Natur der Base und deren Substitutionsfähigkeit aufklärten, denn alle diese Farben enthalten an Stelle einzelner Wasserstoffatome andere, aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehende Gruppen. Genau wurde die Constitution des Rosanilinmolecöls erst am Anfang des vorigen Jahres unter Zuhilfenahme der von vielen hervorragenden Chemikern publicirten Arbeiten, von den Vettern Fischer im Liebig'schen Laboratorium in München aufgeklärt, und von diesen dem Rosanilin der wissenschaftliche Name Triamidotriphenylmethan gegeben.



Da bis in die jüngste Zeit zur Darstellung von Violett, Blau und Grün die vorherige Bildung von Rosanilin unausweichlich war und andererseits diese wieder im grossen Massstabe nur unter Zuhilfenahme von Arsensäure möglich war, so erwuchs daraus grosse Gefahr für die Fabriken, indem sie mit den in grosser Menge sich bildenden arsenhaltigen Rückständen nicht wussten was anzufangen sei, da sich in vielen Fällen die Regenerirung des Arsens nicht lohnte. Es war die schweizer Bundesregierung, welche die Darstellung von Fuchsin mittelst Arsensäure verbot, wenn nicht die arsenhaltigen Rückstände unschädlich gemacht werden. Andererseits war durch den grossen Con-

sum von Jod, nothwendig zur Darstellung von Violett, Blau und Grün, dessen Preis durch die wenigen Jod producirenden englischen und französischen Fabriken enorm in die Höhe geschraubt, dass man die so dargestellten Producte seiner Preise halber nicht an Mann bringen konnte.

Allein es fand der Geist des Forschers neue Wege, um diese fast unüberwindlich geschienenen Schwierigkeiten zu überwinden. Es konnte dies nur auf zweierlei Wegen erreicht werden, 1. durch möglichst vollständige Rückgewinnung des in die Fabrikation eingetretenen Arsens, oder 2. Ersatz der Arsensäure durch einen anderen, nicht giftigen Körper, welcher Anilin in Rosanilin überführt und keine giftigen Nebenprodukte liefert.

Das Jahr 1872 war für die Fuchsinfabrikation von der grössten Bedeutung, denn es gelang Brüning in Höchst am Main die Darstellung des Fuchsin so auszubilden, dass von der Arsensäure gänzlich Umgang genommen werden konnte. Wer die ausserordentlichen Gefahren und Missstände kennt, die sich an den Gebrauch so grosser Quantitäten Arsensäure, wie solche bisher nöthig, knüpfen, wird darin einen grossen Fortschritt erblicken, den die Theerfarbenindustrie seit ihrem Entstehen erfahren hat. Die dieser Methode zu Grunde liegende Reaction ist beinahe so alt, als die Anilinfarbstoffindustrie, denn schon im Jahre 1860 erhielt Lauth durch Erhitzen eines Gemenges von Anilin mit Nitrobenzol und Zinnchlorid, Fuchsin. 1866 nahm Coupier auf die Darstellung von Fuchsin in ähnlicher Weise ein Patent, ohne dass sich jedoch dieses Verfahren in die Praxis eingebürgert hätte. Die Schwierigkeiten, auf Grund der angeführten Reaction ein concurrenzfähiges Product zu erhalten, sind wohl sehr bedeutende, aber sie wurden überwunden. In der Fabrik von Meister, Lucius und Brüning in Höchst bei Frankfurt am Main wird seit November des Jahres 1872 Fuchsin in der eben bezeichneten Weise dargestellt und füllte an der Weltausstellung in Wien von 1873 ein ehrendes Blatt in den Berichten über die technische Chemie aus. Das Product wurde mit dem höchsten Preise auf allen Ausstellungen, wo es erschien, ausgezeichnet. Der chemische Prozess bei diesem Verfahren ist der, dass das Nitrobenzol seinen Sauerstoff und das Anilin seinen Wasserstoff zur Bildung von Wasser hergibt, welch' letzteres vom Zinnchlorid

aufgenommen wird, die organischen Reste aber treten zur Rosanilinbildung zusammen.

Da aber ein nur verhältnissmässig kleiner Theil Fuchsin als rother Farbstoff in den Handel kommt, der grösste Theil hingegen in der Fabrik zur Herstellung anderer Farbstoffe verwendet wird, so ging man darauf aus, diese Farbstoffe mit Umgehung des Rosanilins darzustellen und die Darstellung des Fuchsins auf ein Minimum zu beschränken.

Diese Ideen haben sich realisirt und Anilinviolett, wie Anilinblau brauchen nicht mehr aus Rosanilin dargestellt zu werden.

Bald, nachdem weiland Emil Kopp gezeigt hatte, dass im Rosanilin ein Theil des Wasserstoffes durch Gruppen von Kohlenstoff und Wasserstoff ersetzt werden kann, dass die Farbe des rothen Fuchsins bei Eintritt solcher Gruppen verschwindet und sich in violett und blau verwandelt, beobachtete auch Lauth, dass durch Einschleiben derselben Gruppen in Anilin und Toluidin diesen Körpern die Eigenschaft ertheilt wird, durch den Einfluss oxydirender Agentien, welche mit dem nicht methylyrten Anilin rothe Farbstoffe geben, hier violette Farben zu liefern. Diese Thatsache wurde bald practisch verwerthet. Die französischen Färber Poirrier und Chapat fils arbeiteten im Sinne Lauth's, der seit 1866 bei der Darstellung seiner violetten und blauen Farben nicht nur die Bildung von Rosanilin mit Arsensäure umging, sondern auch den Verbrauch von Jod so weit herabdrückte, dass dieses nur mehr zur Darstellung von Jod oder Hoffmanns-grün nöthig war. Er brachte nämlich Anilin mit Anilinsalzen zusammen, wobei Salmiakgeist austrat und an Stelle von Wasserstoff im Anilinsalz der Rest des anderen Anilino-molecül eintrat. (Im selben Sinne lassen sich auch andere Gruppen mit dem Anilin vereinigen.) Diese substituirt Aniline haben aber die Eigenschaft, zu ihrer Oxydation der Arsensäure nicht zu bedürfen; sie gehen, mit Toluidin gemengt in das gewünschte Product auch dadurch über, dass man sie mit anderen Oxydationsmitteln, wie z. B. mit dem, zu diesem Zwecke besonders geeigneten Tetrachlorkohlenstoff, behandelt.



Eine gänzliche Beseitigung der Jodverbindungen in der Anilinfarbenfabrication konnte in der Hinsicht nicht eintreten, als das sogenannte Jodgrün in nicht unbedeutender Menge herzustellen war.

Nach Bardy's Vorschlag kann man statt Jodmethyl auch das weniger kostspielige Chlormethyl anwenden, nur ist das Arbeiten mit diesem Präparate wegen seiner physicalischen Eigenschaften — ungünstig.

Sobald die Violettfabrication sich aber einmal auf den erwähnten Standpunct erhoben hatte, folgten Versuche, das theure Jod auch bei der Gründerstellung zu umgehen. Eine erste Errungenschaft bildet darin, das Jodgrün durch Einwirkung von Jodmethyl auf Methylanilinviolett und nicht aus Rosanilin zu bereiten. Der Verbrauch an Jod wird dadurch vermindert, weil das Rosanilin mehr Jod nöthig hat in Grün verwandelt zu werden, als das Methylanilinviolett, welches letzterer Körper bereits eine gewisse Quantität an Alkyl (d. i. Methyl oder Aethyl) die man durch Einwirkung von Jodverbindungen einführen will — enthält.

Da das Jod, wie Hofmann und Girard zeigten, ein constituirender Bestandtheil des Jodgrüns ist und somit dasselbe bei der Anwendung in der Färberei verloren geht, so war es umso erfreulicher, als Baubigny die Entdeckung machte, dass das Jodmethyl durch das ziemlich billigere Methylnitrat ersetzt werden kann. Baubigny hat gezeigt, dass Methylnitrat, durch Einwirkung auf Methylanilinviolett einen grünen Farbstoff erzeugt, der vom Hofmann-grün, wie Appenzeller nachwies, nur dadurch verschieden ist, dass er die Nitrogruppe statt Jod enthält. Dieses Verfahren ist in der Anilinfabrikation trotz der Gefahr des Arbeitens mit Methylnitrat ziemlich allgemein geworden, und hat somit den letzten Beitrag geliefert um die Anilinviolett- und Grünfabrication sowohl vom Rosanilin, als vom theuren Jod unabhängig zu machen.

Wie in der Violett- und Grünbereitung Aenderungen eingetreten sind, so können wir solche auch in der Blaufabrication constatiren. Die wichtigsten blauen Anilinfarbstoffe wurden erhalten durch Einwirkung von Rosanilin auf Anilin. Es entstand

hiedurch das sogenannte phenylirte Blau. Sobald der Blaubildungsprocess richtig interpretirt war, d. h. sobald man erkannte, dass das aus Rosanilin und Anilin erzeugte Blau durch Phenylirung des Rosanilins sich gebildet hatte, kam man bald auf den Gedanken, dasselbe in anderer Weise herzustellen, — nämlich durch Phenylirung des Anilins, Mischen dieses Körpers mit toluidin-hältigem Anilin oder phenylirtem Toluidin und Oxydiren des Gemisches. Girard ist auch richtig in angedeuteter Weise zum Ziele gelangt. Er liess sich, auf Versuche gestützt, ein Verfahren patentiren, nach welchem er zweifach phenylirtes Anilin und Toluidin mit oxydirenden Substanzen behandelte, als oxydirende Substanzen nahm er Dicarbonhexachlorür.



Farben, als deren Muttersubstanz die Carbonsäure zu betrachten ist, sind: die Pikrinsäure, jene ächte gelbe Farbe, besonders geeignet zum Gelbfärben von Seide, welche Farbe entsteht beim Zusammentreffen der Epidermis mit Salpetersäure. Technisch wird diese Farbe erhalten durch Vereinigung von starker Salpetersäure mit Creosot. In Frankreich stellt man jährlich 80 bis 100,000 Kilo Pikrinsäure dar, welche theils als gelber Farbstoff, theils als die daraus darstellbare braune Farbe verwendet werden. Die braune Farbe ist das Granatbraun, grenat soluble, erhalten durch Einwirkung von Cyankalium auf Pikrinsäure; der wissenschaftliche Name des Farbstoffes ist „Isopurpursäures Kali“.

Das Corallin ist ein scharlachrother Farbstoff, der nach Kolbe und Schmidt durch Erhitzen eines Gemenges von Creosot, Kleesäure und Vitriolöl entsteht. Wie jüngst von Caro nachgewiesen, ist das Corallin identisch mit der von Runge im Theer entdeckten Rosolsäure. Der Process der künstlichen Darstellung dieser Farbe ist kurz: die Schwefelsäure zerlegt die Kleesäure in CO_2 und CO , und das CO_2 wirkt auf das Creosot.

Eine neue, interessante Klasse von Farbstoffen ist jene, welche mit dem Namen der Azofarbstoffe belegt wurde (von Azot, Stickstoff, wie ihn die Franzosen nennen), da jeder dieser Farbstoffe Stickstoff enthält.

Das Ausgangsmaterial ist wieder Anilin, welches mit salpetriger Säure, nämlich der um ein Atom Sauerstoff ärmeren Säure, als die Salpetersäure ist — behandelt wird. Die einfachste dieser complicirten Verbindungen ist ein gelber Farbstoff — das Anilingelb.

Nimmt man statt dem gewöhnlichen Anilin, ein Anilin, worin zweimal die Gruppe NH_2 enthalten ist und behandelt diess in derselben Weise mit salpetriger Säure, so entsteht ein brauner Farbstoff. Auf diese Weise lassen sich auch rothe, grüne und blaue Farbstoffe erhalten, sie zeichnen sich sämmtlich durch grosse Farbenpracht aus und was besonders hervorzuheben ist, ihre Bildung ist vom theoretischen Standpunkte aus genau bekannt, und daher die technische Ausbeute mit dem grösstmöglichen Procentsatz verbunden.

Eines Farbstoffes muss ich gedenken, umso mehr, als er sich hier anreihet, es ist dies das Fluorescein, welches Bayer 1875 entdeckte, es wird erhalten durch Erhitzen von Resorzin, d. i. ein Creosot, welches zwei Atome Sauerstoff enthält — mit einer Benzoësäure, die zweimal jenes Radical enthält, welches in der gewöhnlichen Benzoësäure nur einmal enthalten ist (bestehend aus C, H und O).

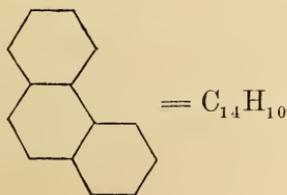
Mengt man zu diesen zwei Körpern ein wasserentziehendes Mittel, wie Schwefelsäure, und erhitzt, so entsteht unter Austritt von Wasser eine prächtig rothe Flüssigkeit, die im auffallenden Lichte gelbgrün erscheint. Erhitzt man das Fluorescein mit Brom in geschlossenen Gefässen, so entsteht ein rother Farbstoff, der mit vollem Rechte den Namen Eosin von aeos, der Morgenröthe führt, sein Feuer ist wahrhaft bezaubernd.

Die Reihe der sich direct vom Benzol ableitenden Farben wäre erschöpft und noch habe ich einen Farbstoff zu behandeln, der noch vor wenigen Jahren fast ausschliesslich nur durch Anbau gewonnen wurde, — ich meine das Krapproth. Im Jahre 1762 führte ein Armenier den Bau der Krappwurzel, Färber-röthe, *Rubia-tinctorum* in Avignon welches noch vor Kurzem der Centralpunkt der französischen Krapp-Production war, ein, deren Bedeutung darnach ermessen werden kann, dass allein im Departement Vauchuse jährlich für 15 Millionen Franc Krappwurzel

erzeugt wurden, für deren Absatz der Staat durch Einführung der rothen Hosen bei der französischen Armee sorgte. Die Entdeckung der künstlichen Darstellung des Krapproth's aus dem Steinkohlentheer durch Graebe und Liebermann hat nun die blühende Cultur beinahe gänzlich zum Erlöschen gebracht. Im Jahre 1875 producirte Deutschland allein in zwölf Fabriken für 15 Millionen Mark künstliches Alizarin, zwei Fabriken bestanden in der Schweiz und je eine in England und Frankreich. Die Fabrikation dieses Farbstoffes hat daher von Jahr zu Jahr beträchtlich zugenommen und wird voraussichtlich bald im Stande sein, den Krappbau aus Europa gänzlich zu verdrängen, da das Rohmaterial bei der Bereitung des Leuchtgases als Nebenproduct gewonnen, in hinreichender Fülle vorhanden ist. Die jährliche Production von Alizarin in Europa beträgt nämlich 48 Millionen Kilogramm; um diese Menge zu ersetzen, muss der Theer von 20 Millionen Centner Steinkohlen verarbeitet werden. England aber verbraucht allein schon über 40 Millionen Centner Steinkohle zur Gasbereitung. Diese Zahlen sind von Interesse, indem sie zeigen, dass es dem forschenden Geiste des Chemikers gelang, aus einem früher werthlosen Material enorme Schätze hervorzuzaubern und dadurch grosse Strecken fruchtbaren Landes seiner ursprünglichen Bestimmung, der Erzeugung von Nahrungsmitteln zurückzugeben.

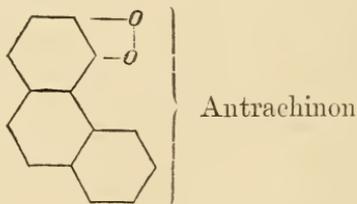
Diese Farbe wird aus den höchst siedenden Antheilen des Theer's durch mehrere Operationen gebildet. Nach Crace-Calvert scheint das Anthracen, die Muttersubstanz des künstlichen Krapprothes, erst in dem letzten Theil der Theerdestillation gebildet zu werden. Es scheidet sich aus dem grünen Schmierfett aus und wird, wie früher erwähnt — gewonnen.

Um zu der rothen Farbe, dem Krapproth zu gelangen, löst man das Anthracen (gebildet durch Verschweissung dreier Benzolkerne) in Eisessig



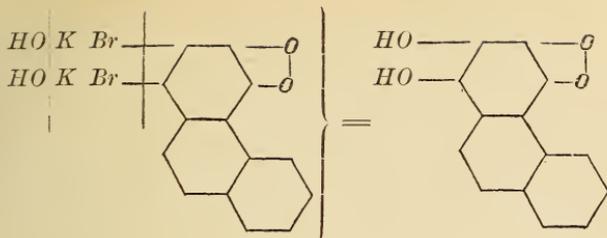
und fügt Chromsäure oder chromsaures Kali hinzu; der Zusatz des in Eisessig gelösten Oxydationsmittels erfolgt so lange, bis die gelbrothe Farbe der Chromsäure noch verschwindet, d. h. bis noch Anthracen da ist, welches zwei Wasserstoffatome abgibt und an deren Stelle zwei Atome Sauerstoff aufnimmt. Begünstigt wird die Aufnahme des Sauerstoffes durch Erwärmen des Reactionsgemisches. Ist der Punct erreicht und bleibt die rothe Farbe der Chromsäure stehen, so scheiden sich nadelförmige Crystalle aus, deren Menge durch Zusatz von Wasser, in welchem das gebildete Product unlöslich ist — noch zunimmt.

Durch Sublimiren werden die Krystalle, welche den Namen Anthrachinon führen, gereinigt. Der Name Anthrachinon ist gebildet aus den Worten Anthracen und Chinon, letzteres der Sammelname einer Körperklasse, welche im Benzol an Stelle zweier Wasserstoffatome zwei Atome Sauerstoff in benachbarter Stellung enthalten. Das Anthrachinon bildet in reinem Zustande schön gelbe Nadeln, die einen Schmelzpunkt von 273° C. besitzen. Dieser Körper wird mit so viel Brom gemengt, dass je zwei Atome des letzteren Gelegenheit finden, in je ein Molecül des ersteren einzutreten;



das Gemenge wird darnach in geschlossenen Gefässen so lange auf 160° erhitzt, als noch unverbrauchtes Brom beim Oeffnen des Gefässes in Form brauner Dämpfe auftritt. Die erhaltene Masse wird mit Benzol gekocht, worin sich Alles auflöst und beim Erkalten des Lösungsmittels das bromirte Anthrachinon in hellgelben Nadeln ausfällt.

Erhitzt man das Bibromanthrachinon mit Kalilauge auf 180° bis 200° , so gehen die zwei Bromatome aus der Verbindung heraus und treten an Kalium, wo sie Bromkalium bilden, an Stelle der ausgetretenen zwei Bromatome treten die, die Lauge zusammensetzenden Atomgruppen, welche aus Sauerstoff und Wasserstoff bestehen.



Der auf diese Weise gebildete Körper heisst Alizarin, jener rothe Farbstoff, dessen Bildung angestrebt wurde. Der Farbstoff wird mit Salzsäure abgeschieden, da er an, im Ueberschuss vorhandene Kalilauge als Alizarinkalium gebunden war.

In neuester Zeit umgeht man das im Preise sehr hoch stehende Brom und wendet statt dessen Schwefelsäure an, nur entsteht beim Erhitzen mit Kalihydrat statt Bromkalium, — schwefelsaures Kali. Nach einem englischen Patente von Caro, Gräbe und Liebermann behandelt man das Anthracen mit Salpetersäure, wodurch sich nicht nur das Anthrachinon, sondern gleichzeitig auch der, der Schwefelsäureverbindung entsprechende Körper bildet; dieser kann zur Bildung von Alizarin sofort mit Kalilauge behandelt werden. Die fabrikmässige Herstellung des künstlichen Alizarins, um welche sich ausser den Entdeckern Gräbe und Liebermann, welche es 1869 in die Technik einführten, noch Gessert in Elberfeld, Brüning in Höchst und Perkin in London, Verdienste erworben, bildet eines der schönsten Blätter in der Geschichte der chemischen Technologie. Wie gering die Menge des natürlichen Krapprothes heute schon ist, erhellt daraus, dass das aus Avignon im Jahre 1868 exportirte Krapproth einen Werth von 36 Millionen Franc repräsentirte, während die im Jahre 1878, also 10 Jahre später von dort exportirte Menge an Krapp nur mehr einen Werth von 4 Millionen Franc ausmachte.

Dem nimmer ruhenden Geiste wird es gelingen, noch viele jener Producte, welche die Natur bis heute ausschliesslich liefert und deren producirte Menge somit vom Gedeihen oder Nichtgedeihen abhängt, künstlich darzustellen.

Ich erwähne hier nur die Fruchtäther, mit deren künstlichen Darstellung sich vor 10 Jahren fast alle hervorragenden

Chemiker beschäftigten; so befassen sich mit der künstlichen Darstellung des Indigoblaues heute eine ganze Reihe, der auf dem Gebiete der synthetischen Chemie mit den schönsten Erfolgen thätig gewesenen Fachmänner. Obzwar es schon gelungen ist, das Indigoblau künstlich herzustellen, so liegt die Methode seiner Darstellung heute noch in den Kinderschuhen, denn die bisher erzielten Erfolge sind noch keineswegs dazu angethan, um mit einiger Rentabilität diesen Fabricationszweig auszubeuten, aber bald werden wir von der Einführung dieses Farbstoffes in die Praxis zu hören bekommen und haben dann jene Männer, die unablässig an der Erreichung dieses Zieles, wie ein Bayer in München und Sommaruga in Wien thätig sind, sich die Krone auf das Haupt gesetzt.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Verhandlungen des Vereine für Naturkunde zu Presburg](#)

Jahr/Year: 1880

Band/Volume: [NF 3](#)

Autor(en)/Author(s): Könyöki Alois

Artikel/Article: [Ueber die Chemie der Theerfarben 1-24](#)