



Doctoral Thesis

Zur Kenntnis der blauen und grünen Schwefelfarbstoffe

Author(s):

Keller, Ernst

Publication Date:

1933

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000110641> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Zur Kenntnis der blauen und grünen Schwefelfarbstoffe

Von der

Eidgenössischen Technischen Hochschule
in Zürich

zur Erlangung der

Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften

genehmigte

Nr. 733

Promotionsarbeit

vorgelegt von

Ernst Keller, dipl. Ingenieur-Chemiker

aus Winterthur

Referent: Herr Prof. Dr. H. E. Fierz-David

Korreferent: Herr Prof. Dr. L. Ruzicka

Weida i. Thür. 1933

Druck von Thomas & Hubert
Spezialdruckerei für Dissertationen

Schlußbetrachtung.

Gestützt auf Analyse, oxydativen Abbau, Nachweis des Disulfids und der Zahl der Thiazinringe konnte eine Formel für das *Immedialreinblau* aufgestellt werden, die die typischen Eigenschaften des Farbstoffs zu erklären vermag. Diese Formel ist den von Bernasconi für den *Pyrogenindigo* und das *Hydronblau* vorgeschlagenen Formeln durchaus entsprechend. Die Annahme, daß es sich hier um verschiedene Vertreter einer wahrscheinlich sehr großen Klasse von blauen Schwefelfarbstoffen, denen immer dasselbe Kerngebilde zugrunde liegt, handelt, dürfte deshalb berechtigt sein. Farbträger in diesem Kern ist der Thiazinring, während die Substituenten der nicht zu einem Ring geschlossenen Aminogruppe etwelchen, wahrscheinlich aber geringfügigen Einfluß auf die Nuance, vielleicht auch auf die Echtheit des Farbstoffs haben dürften. Als Ursache der leichten Oxydierbarkeit (Fähigkeit Schwefelsäure abzuspalten) und der Löslichkeit in Natriumsulfid sind die Disulfid- bzw. Disulfoxydbindungen anzusehen. Ob bei diesen Produkten das mit ziemlicher Sicherheit festgestellte Vorhandensein einer Sulfid- und einer Disulfidgruppe ein bevorzugtes Bauprinzip ausdrückt, oder ob bei den untersuchten Farbstoffen mehr oder weniger zufällig dieselben Schwefelbindungen festgestellt werden konnten, dürfte erst nach der Untersuchung einer größeren Anzahl derartiger Farbstoffe ersichtlich werden.

Beim *Pyrogengrün* wurde entsprechend dem Dibenzothiazin der blauen Farbstoffe ein Naphthobenzothiazin als chromophorer Grundkörper gefunden. Während bei den drei näher untersuchten blauen Farbstoffen, wie oben bereits erwähnt, eine Sulfid- und

eine Disulfidgruppe ziemlich sicher angenommen werden können, scheint beim *Pyrogengrün* die Annahme von zwei Disulfidgruppen wahrscheinlicher. Synthetische Versuche mit dem Naphthobenzothiazin schienen aber zu zeigen, daß sowohl die eine wie die andere Möglichkeit realisierbar ist, ohne daß das Vorhandensein von einem Schwefelatom mehr oder weniger in den Eigenschaften des Farbstoffs zum Ausdruck kommt. Durch das Ersetzen eines Benzolkerns durch einen Naphthalinkern im Thiazin wird nicht nur die Farbe von blau nach blaugrün verschoben, sondern der Farbstoff wird auch in Natriumsulfid schwer- bis unlöslich und muß deshalb durch Einführen von Sulfo- oder eventuell andern löslichmachenden Gruppen alkalilöslich gemacht werden. Schließlich hat beim *Pyrogengrün* das komplex gebundene Kupfer noch einen wesentlichen Einfluß auf die Eigenschaften des Farbstoffs. Ohne daß allerdings über die Lage der komplexen Bindung des Kupfers näheres ausgesagt werden kann, scheinen, wie dies aus der Tatsache der Kupferabspaltung bei gelinder Oxydation und der Kupferaufnahme der prinzipiell analog gebauten blauen Schwefel-farbstoffe unter Verschiebung der Nuance nach blaugrün geschlossen werden darf, die Bindungen von den Sulfid- und Sulfoxydgruppen auszugehen. Von diesem Gesichtspunkt aus scheint es möglich, daß nicht nur wie hier gefunden ein, sondern auch zwei Kupferatome in das Molekül eintreten können. Die Farbe würde dadurch wahrscheinlich weiter nach gelb verschoben, und auch die speziell oder durch das Kupfer wesentlich mitbedingten Eigenschaften, wie leichte Oxydierbarkeit unter Veränderung des Farbtons, schlechte Echtheit, wahrscheinlich auch die Verringerung der Löslichkeit, dürften voraussichtlich noch stärker hervortreten. Es muß aber weitem Untersuchungen überlassen bleiben auf diese und zahlreiche andere Fragen näher einzutreten.