

Triphenylmethanfarbstoffe bei den Chemischen Fabriken vorm. Weiler-ter Meer und ihren Vorläuferfirmen in Krefeld und Uerdingen

Dr. Wolfgang Scheinert, Emil-Nolde-Str. 41, 51375 Leverkusen

1862 rief der Liebig-Schüler Dr. Heinrich Tillmanns (1831-1907) (1) in der Textilstadt Krefeld ein Unternehmen ins Leben, das sich mit der Herstellung von Teerfarben befasste (2, 3). Damit wurde die viele Jahrzehnte währende Herstellung von Triphenylmethanfarbstoffen an den Standorten Krefeld und Uerdingen der Chemischen Fabriken vorm. Weiler-ter Meer initiiert, die später in der I.G. Farbenindustrie AG aufgingen. A.bb. 1 zeigt, wie die Chemischen Fabriken vorm. Weiler-ter Meer durch Zusammenschlüsse entstanden sind, ausgehend von den drei Einzelgründungen, nämlich der Anilinölfabrik von Weiler, die 1861 in Ehrenfeld bei Köln den Betrieb aufnahm (4), der Anilinfarbenfabrik von Heinrich Tillmanns, die 1862 in Krefeld startete, und dem 1877 in Uerdingen gegründeten Farbwerk seines Neffen Edmund ter Meer. Nach dem 1916 erfolgten Beitritt der Chemischen Fabriken vorm. Weiler-ter Meer zur Interessengemeinschaft der deutschen Teerfarbenfabriken und Aufgehen in der I.G. Farbenindustrie 1925 wurde das Werk Uerdingen im Zuge der Auflösung der I.G. nach dem Zweiten Weltkrieg in die neu gegründete Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft eingegliedert (5, 6).

Farbwerk Krefeld

Die 1862 von Tillmanns gegründete Fabrik lag am Fütingsweg südöstlich des damaligen Krefelder Wohnsiedlungsgebietes. Das erste Produkt war Fuchsin, das nach dem in jenen Jahren verbreiteten Verfahren durch Verschmelzen von Rotöl – einem Gemisch von Anilin und Toluindinen – und einer wässrigen, hochkonzentrierten Arsensäurelösung gewonnen wurde. Die ersten Schmelzen wurden noch in kleinen Kesseln von etwa 50 Litern Inhalt vorgenommen. Ein 3-bar-Dampfkessel von 13 Fuß Länge erzeugte Dampf für Koch- und Kraftzwecke. Die

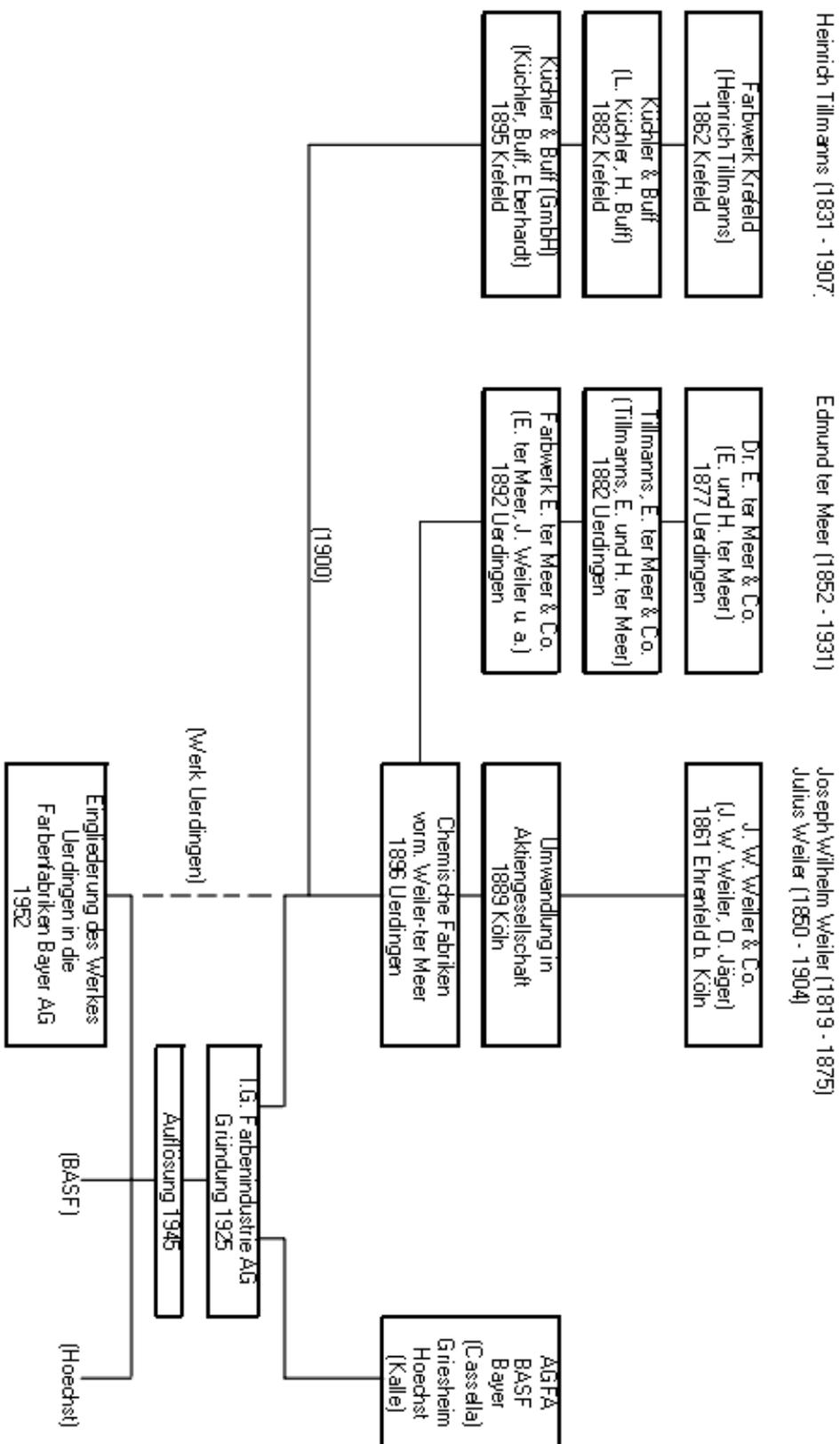


Abb. 1: Unternehmensentwicklung Weiler-rer Meer (vereinfacht)

Ansätze wurden im direkten Feuer so lange erhitzt, bis die Schmelze grünländend und teigartig geworden war. Das Ausschöpfen erfolgte von Hand „unter Beachtung der notwendigen Vorsichtsmaßregeln“. Nachdem die Seidenfärbereien in der ersten Zeit die Rohschmelze ohne jede Reinigung von Arsenverbindungen verwendeten, führte man bald die Kristallisation des Fuchsin in Spiritfässern ein. Bis in die 1880er Jahre hinein wurde die primitive Verfahrensweise – zuletzt unter Verwendung von 350 L-Schmelzkesseln – beibehalten. Tillmanns war ebenso wie andere Fuchsinhersteller in die Pflicht genommen, die giftigen, Arsen und auch wesentliche Anteile der chemischen Ausbeute enthaltenden Rückstände aus der Produktion „ordnungsgemäß“ zu entsorgen bzw. aufzuarbeiten. Von der in der behördlichen Konzession vorgesehenen Entsorgung dieser Rückstände im Meer (!) machte Tillmanns offenbar keinen oder kaum Gebrauch, denn es wird berichtet, dass sie sich in „immer größeren Halden“ anhäuferten. Später soll sich aber noch eine „industrielle Verwendung“ der Rückstände gefunden haben (2, 7). Ob sich hinter dieser Formulierung die Nutzung der von mehreren Fuchsinherstellern gemeinsam gegründeten Arsensäureregenerationsfabrik an der Bahnstation Haan verbirgt, ist unklar (8).

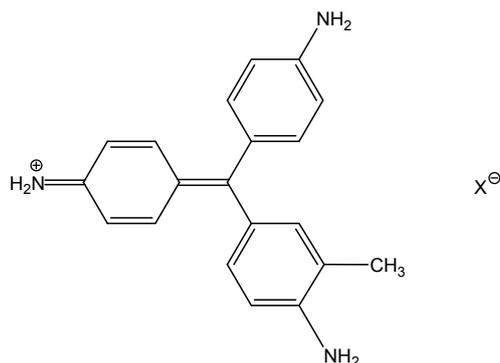


Abb. 2: Strukturformel des Fuchsin

Sehr bald nimmt Tillmanns die von Girard und de Laire aufgefundenen blauen und violetten Phenylabkömmlinge des Fuchsin ins Programm auf und bringt 1863 Farbstoffe unter den Bezeichnungen Imperial Blue und Regina Purple auf den Markt. Das Regina Purple (Reginaviolett) wird in dem bekannten Lehrbuch „Die Chemie des Steinkohlentheers“ von G. Schultz 1901 als noch im Handel befindlich beschrieben – eines von vielen Beispielen jahrzehntelang und oft von zahlreichen Herstellern angebotener Triphenylmethanfarbstoffe. Es wurde durch „Einwirkung der Echappés des Arsensäurefuchsinverfahrens auf ein Gemenge von Fuchsinbase und Essigsäure bei ca. 120 °C dargestellt“ und bestand „demnach wohl grösstentheils aus dem Acetat des Monophenyl- und Mono-ortho-lyrosanilins, gemengt mit den entsprechenden Derivaten des p-Rosanilins“ (9), s. Abb. 3.

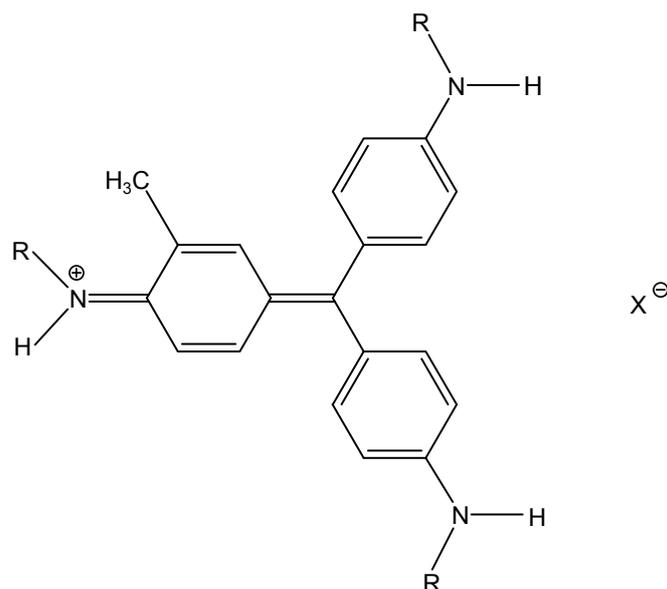
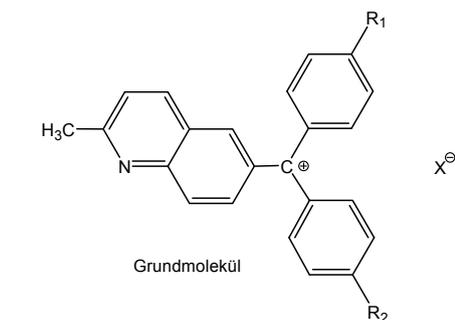


Abb. 3: Aryl- und Alkylderivate des Rosanilins
(Beispiel: dreifache Substitution;
R = C₆H₅ oder CH₃ oder C₂H₅)

1864 begann Tillmanns mit der Herstellung des Aldehydgrüns (2, 10). Hinter den damals häufig synonym verwendeten Bezeichnungen „Aldehydgrün“, „Lichtgrün“ oder auch „Anilingrün“ verbargen sich zwei chemische Varianten, die beide vom Umsetzungsprodukt von Fuchsin mit Acetaldehyd ausgehen, einem 1861 von Charles Lauth entdeckten blauen, aber lichtunechten Farbstoff, der in der alten Literatur Aldehydblau genannt wird: Beim älteren, auf den Werkführer Cherpin in der Färberei von Usèbe zu Paris zurück gehenden Verfahren gewann man durch Umsetzung des Aldehydblaus in situ mit Natriumthiosulfat ein lichtbeständige(re)s Grün. Usèbe nahm 1862 auf diese Entdeckung ein französisches Patent (11, 12, 13). Dieser erste grüne Teerfarbstoff wurde für einige wenige Jahre in beträchtlichen Mengen hergestellt, bis er durch das Iodgrün verdrängt wurde, s. u. Nach diesem Verfahren produzierte auch Tillmanns. Eine zweite Variante wurde Eugen Lucius Anfang 1864 durch englische Patente geschützt (14). Sie verwendet anstelle des Natriumthiosulfats Schwefelwasserstoff und anschließend schweflige Säure, woraus ebenfalls ein grüner Farbstoff resultierte. Otto Fischer vermutete, dass Aldehydgrün als Chinaldin-Derivat anzusehen sei (15). Nachdem dann Gattermann und Wichmann 1889 die Natur des Aldehydblaus als mutmaßliches Trichinaldinderivat identifiziert hatten (16), beschäftigten sich schließlich v. Miller und Plöchl an der Technischen Hochschule München mit der Struktur des Aldehydgrüns und bestätigten 1891 bzw. 1896 die Anwesenheit eines Chinaldinringes in beiden Farbstoffen (17, 18). Die Bildung des Chinaldinsystems kann man sich nach dem Schema der Doebner-von Miller-

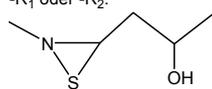
schen Chinaldinsynthese vorstellen (19). Nachdem sie Aldolanilin als Modellverbindung den Schwefelungsverfahren nach Cherpín bzw. Lucius unterworfen und die resultierenden Produkte analysiert hatten, ordneten v. Miller und Plöchl 1896 dem Cherpínschen Farbstoff ein Schwefelatom, dem Farbstoff von Lucius dagegen zwei Schwefelatome im Molekül zu (18). Die seinerzeitigen Strukturvorschläge für beide Farbstoffe – von den Autoren auf die Grundstruktur des p-Rosanilins bezogen – sind jedoch aus heutiger Sicht hypothetisch, s. Abb. 4.



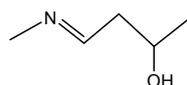
a) Strukturvorschlag nach v. Miller und Plöchl (18):

Cherpín:

-R₁ oder -R₂:

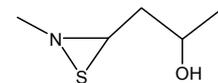


-R₂ oder -R₁:



Lucius:

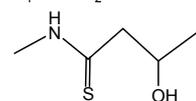
-R₁ und -R₂:



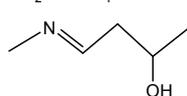
b) Strukturvorschlag unter Berücksichtigung von Mlostón et al. (20):

Cherpín:

-R₁ oder -R₂:



-R₂ oder -R₁:



Lucius:

-R₁ und -R₂:

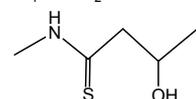


Abb. 4: Aldehydgrün (hypothetische Strukturen)

Nach neueren am Aldolanilin durchgeführten Untersuchungen von G. Mlostón et al. könnte in den nicht ringgeschlossenen Seitenketten statt der Thiaziridin-Struktur die isomere Thiamid-Gruppe vorliegen (20). Für die Untersuchungen

des Cherpinschen Aldehydgrüns schickte Dr. Heinrich Buff, der 1870 als Teilhaber bei Tillmanns eingetreten war (s. u.), sowohl die seinerzeit von Tillmanns verwendete Betriebsvorschrift als auch nach dieser Vorschrift hergestellte Mustermengen dieses Farbstoffes in „einer respectablen Quantität“ nach München, wofür man sich gebührend bedankte (17). Dem Diarium von Lucius aus dem Jahre 1874 entnimmt man allerdings, dass man zur Herstellung des Aldehydgrüns Hoehster Provenienz – zumindest in der zuletzt, d.h. 1867, ausgeübten Verfahrensweise – das Aldehydblau mit „unterschwefligsaurem Natron“, also Natriumthiosulfat, behandelte und den Farbstoff nach Klärfiltration mit Tannin und Natriumacetat ausfällte (21). Hier beschrieb Lucius also das ursprüngliche Schwefelungsmittel in Kombination mit modifizierter Fällung und nicht die ihm patentierte, alternative Schwefelungsmethode. Wie bei Meister, Lucius & Co. muss das Aldehydgrün auch bei Tillmanns für einige Jahre ein bedeutender Umsatzträger gewesen sein (10).

Tillmanns nahm 1865 die auf August Wilhelm Hofmann zurückgehenden violetten Alkylderivate des Fuchsins in das Verkaufssortiment auf (10). In den Mutterlaugen von „Hofmann's Violet“, das durch Alkylierung von Rosanilin mit Alkyliodid (vorzugsweise mit Ethyliodid) hergestellt wurde (22), fand Tillmanns das „Jodgrün“, s. Abb. 5. Lt. Uerdinger Werksgeschichte hatte er diese Entdeckung als Erster gemacht.

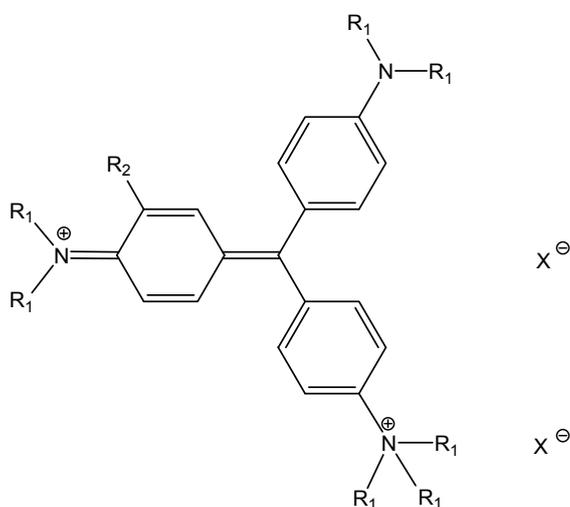


Abb. 5: Iodgrün und Methylgrün
 Iodgrün: $R_1 = \text{CH}_3$, $R_2 = \text{CH}_3$
 Methylgrün: $R_1 = \text{CH}_3$, $R_2 = \text{H}$

Tillmanns brachte diesen Farbstoff 1866 anstelle des Aldehydgrüns in den Handel. Das Produkt brachte ihm auf der Pariser Weltausstellung 1867 eine besondere Hervorhebung in den Ausstellungsberichten und die Verleihung der goldenen

Medaille ein (23). Nach Girard und de Laire mussten sich Tillmanns einerseits und Meister, Lucius & Co. andererseits die Ehre der Erstfabrikation teilen (24). Wie man im Diarium von Lucius aus dem Jahre 1874 nachlesen kann, zeigte sich der Farbstoff bei der Filtration des Zielproduktes (Hofmanns Violett) an den Rändern des Filtermediums (vermutlich eine Papierlage auf mehreren Tuchlagen), also gewissermaßen als Resultat eines chromatographischen Effektes. Weil man diesen Farbstoff für „sehr unächt“ hielt und wegen des laufenden Aldehydgrügeschäfts ignorierte man in Hoechst die Entdeckung zunächst. Man war überrascht, als im Frühjahr 1866 grün gefärbte Muster, von der Krefelder Färberei Minhorst & Schultes stammend, „von hervorragender Schönheit“ eingesandt wurden. Lucius erkannte „sofort deren Ursprung“. Schließt man einen dritten Hersteller zu diesem Zeitpunkt aus, folgt aus dieser Schilderung die zeitliche Priorität von Tillmanns. Innerhalb weniger Tage wurde lt. Lucius in Hoechst ein eigenes Fabrikationsverfahren für diesen Farbstoff entwickelt (25).

1866 holte sich Tillmanns seinen Schwager Ludwig Georg Küchler (1843-1904) als kaufmännischen Associé in das Unternehmen (26).

Mit dem bereits erwähnten Dr. Heinrich Buff (1844-1902) kommt im Dezember 1870 offenbar der erste „fremde“ Chemiker in das kleine Unternehmen (26). Buff, Sohn des bekannten Giessener Physikprofessors gleichen Namens, hatte nach seiner Promotion, die er in Gießen absolvierte, als „post doc“ bei seinem Onkel August Wilhelm Hofmann in Berlin an einem Verfahren zur gezielten Herstellung des Iodgrüns gearbeitet (27), das er nach Krefeld mitbrachte. Die Herstellung beruhte auf der Behandlung von „Hofmann's Violet“ mit Methyljodid, wobei ein Gemenge blauer und grüner Farbstoffe entstand, aus dem neben Iodgrün auch ein Blauviolett 7B gewonnen wurde (28). Mit Buff nahm das Krefelder Farbwerk einen deutlichen Aufschwung, wobei er durch die „rührige und sachkundige Arbeit“ von Küchler unterstützt wurde. Wesentlichen Anteil an diesem Aufschwung hatte das „Jodgrün“, dessen Fabrikation zu einiger Bedeutung gelangte (2). Buff ersetzte sehr bald das auf Rosanilin basierende Iodgrün durch Methylgrün, das durch Quaternisierung von Methylviolett gebildet wird und sich durch die am aromatischen Kern fehlende Methylgruppe vom Rosanilin unterscheidet (2, 29), s. Abb. 5. Das 1872 bei Tillmanns eingeführte Methylgrün hatte das „Jodgrün“ bereits im folgenden Jahr vollständig ersetzt (30, 31). Schließlich wurde auch dieser Grünfarbstoff bei Tillmanns ab 1881 durch das billigere Malachitgrün im Verein mit dem Brillantgrün verdrängt (2, 32). Im Unterschied zu den bisher behandelten Grüntypen waren bei diesen beiden Farbstoffen die Substituenten bereits Bestandteil der zur Synthese eingesetzten Anilinderivate und wurden nicht nachträglich in das Farbstoffmolekül eingeführt, s. Abb. 6. Tillmanns griff das auf Otto Fischer zurück gehende Verfahren auf (33), bei dem

Benzaldehyd mit Dimethylanilin bzw. Diethylanilin kondensiert und das Tetraalkyldiaminotriphenylmethan zum Farbstoff oxidiert wird. Die zum Malachit- bzw. Brillantgrün erforderlichen Vorstufen, Dimethyl- und Diethylanilin, wurden lt. Werksgeschichte von dem 1872 bei Tillmanns eingetretenen Dr. Carl Eberhardt (1844-1927) und seinen Mitarbeitern in Krefeld eingeführt (32). Nach einem Beitrag zur Geschichte der Barmer Betriebe in der sog. Böttingerschrift soll Bayer allerdings Dimethylanilin bereits 1868 von Tillmanns für die schon damals begonnene Methylviolettfabrikation in Barmen bezogen haben (34).

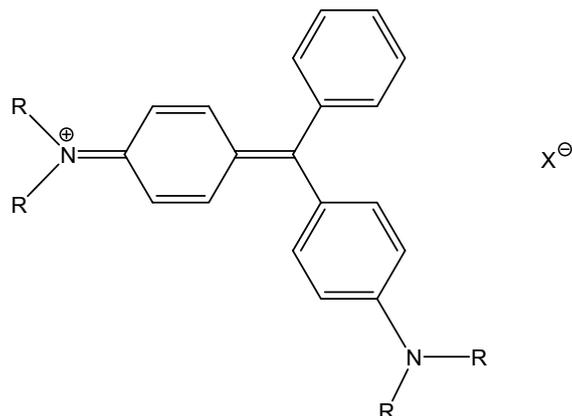


Abb. 6: Malachitgrün / Brillantgrün
 Malachitgrün: R = CH₃
 Brillantgrün: R = C₂H₅

1872 erfolgte die Einführung des Methylvioletts bei Tillmanns durch den neu eingetretenen Dr. Erhardt, dem späteren Mitbegründer der Firma Remy, Erhardt & Co. in Weisenthurm nahe Koblenz (30, 35). Die Produktion war 1873 voll angelaufen (36). Dieses Methylviolett ist von den früheren Hofmannschen Violett-Typen streng zu unterscheiden, da es auf der oxidativen Behandlung von Dimethylanilin beruht. Dabei wandert eine Methylgruppe in die Parastellung des aromatischen Kerns und bildet so das zentrale C-Atom des Triphenylmethansystems. 1861 hatte Lauth diesen Farbstoff entdeckt, zunächst jedoch keinen Erfolg bei der Industrie gehabt. In einem zweiten Anlauf arbeitete Lauth 1866 gemeinsam mit Bardy, Chemiker bei Poirrier & Chappat in Paris, ein Verfahren zur Herstellung des bis dahin schwer zugänglichen Dimethylanilins aus, was schließlich im Verein mit milderer Oxidationsbedingungen zur erfolgreichen Markteinführung des Methylvioletts („Pariser Violet“) führte (37). Das neue Dimethylanilin-Verfahren beruhte lt. Wurtz auf der Umsetzung von Anilinhydrochlorid mit Methanol bei Temperaturen von 250 °C unter Druck, Versetzen mit Alkali und weiteren Aufarbeitungsschritten (38). Das aus reinem Dimethylanilin hergestellte Methylviolett war nach Otto Fischer et al. ein Gemisch aus fünf- und

sechsfach methyliertem Pararosanilin (39) und stellte in der Regel ein amorphes Produkt dar, s. Abb. 7.

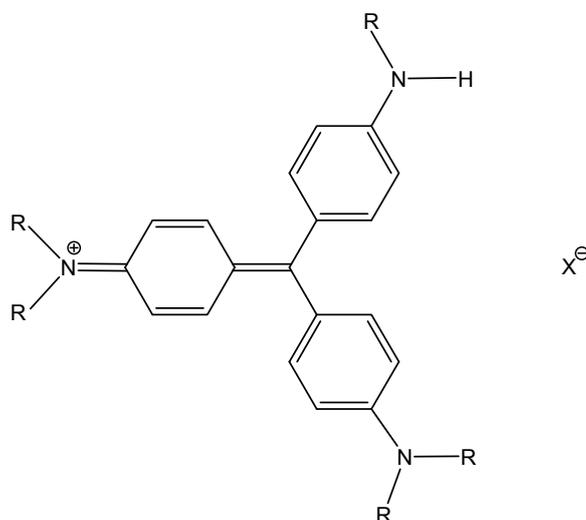


Abb. 7: Methylviolett
R = CH₃

Für die Einführung sowohl des Methylvioletts als auch des darauf basierenden Methylgrüns in Krefeld könnte eine in den „Chemischen Berichten“ 1873 dokumentierte Kooperation zwischen A.W. Hofmann und Tillmanns bzw. Buff entscheidend gewesen sein (40): Hofmann hatte sich zum Beweis der von ihm vermuteten (erhofften oder befürchteten?) Identität des aus Rosanilin gewonnenen und des aus Dimethylanilin hergestellten Violetts der Mithilfe nicht nur – wie häufig geschehen – von Martius (AGFA) und von Girard, sondern auch des Tillmannsschen Unternehmens bedient. So hatte er sich von Buff ein Labormuster von – wie wir heute annehmen müssen – Methylgrün schicken lassen, das durch Quaternisierung eines Methylvioletts auf der Basis sehr reinen Dimethylanilins hergestellt wurde (41). Er stellte z.B. fest, dass sich dieses Präparat bei thermischer Belastung (unter Abspaltung von Methyljodid) sich „gerade so wie das aus Rosanilin entstandene Grün“ in das Violett umwandelte, die er beide für identisch hielt. Seine Summenformel wies 24 C-Atome auf. Hofmann begründete diese Identität plausiblerweise mit der von ihm entdeckten „Methylwanderung“, die man bei der Bildung des Methylvioletts aus Dimethylanilin annehmen muss, um das zentrale C-Atom zu erklären. Sehr wahrscheinlich sah sich Buff auf dem Weg beim Ersatz des Hofmannschen Violetts durch das Pariser Violett durch die Feststellungen seines akademischen Lehrers und Onkels bestätigt, die ja besagten, dass er nach Verfahrensumstellung das gleiche Violett bzw. Grün erhalten würde wie vorher. Erst in seiner letzten einschlägigen, 1885 erschienenen Publikation mit dem Titel „Zur Kenntnis des krystallisierten Methylvioletts“ (42)

schliesst sich Hofmann „rückhaltlos der neuen Auffassung des Rosanilins als eines Triphenylmethanabkömmlings und des Methylviolets als eines Hexamethylpararosanilins an“ (43).

Ein weiterer Beleg für die Kooperation zwischen Hofmann und dem Krefelder Farbwerk in den Jahren nach Eintritt von Buff bei Tillmanns ist die ebenfalls in den „Chemischen Berichten“ von Hofmann publizierte Analyse des von Hobrecker in Krefeld entdeckten „tribenzylirten Rosanilins“, das durch Einwirkung einer Mischung aus Benzylchlorid und Methyljodid in Methanol bei „Wasserbadtemperatur“ auf Rosanilin erhalten wurde (44).

Heinrich Tillmanns schied 1882 aus dem von ihm gegründeten Unternehmen aus und wurde Kommanditist bei Edmund ter Meer (1852-1931), der seit 1878 in Uerdingen erfolgreich Azofarbstoffe, aber auch Fluorescein und -derivate sowie Farbstoffe aus der Indulingruppe herstellte und international vermarktete. Wie es scheint, suchte E. ter Meer nicht nur einen Kapitalgeber, sondern auch Knowhow für die weitere Diversifizierung seines jedenfalls bis dahin Gewinn bringenden Farbstoffgeschäftes, das allerdings 1883 Verluste schrieb und auch in den Folgejahren ertragsschwach blieb (45). Bereits am 13. November 1880 war ter Meer eine Konzession zum Betrieb von Autoklaven (die er damals u.a. für Alkalischnmelzen von Sulfonsäuren benötigte und prinzipiell auch als Reaktionsapparate für die Herstellung alkylierter Aniline geeignet waren) erteilt worden (46). 1881 hatte er mit Versuchen zur Herstellung von Malachit- und Brillantgrün sowie von Methylviolett begonnen. Die familiäre Beziehung – Heinrich Tillmanns war der Bruder von Edmund ter Meers Mutter – sollte in dieser Situation Loyalität und Unterstützung sichern. Der Wechsel von Tillmanns zu ter Meer bedeutete aber keineswegs das Ende der Triphenylmethanfarben in seiner ehemaligen Firma. Diese übergab er 1882 seinen Teilhabern Ludwig Georg Kuchler und Heinrich Buff, die nun unter dem Namen „Kuchler & Buff“ firmierten und das übernommene Sortiment fortführten. Der 1880 in Uerdingen begonnene Aufbau von Anlagen zur Herstellung von Methylviolett, Malachit- und Brillantgrün sowie von Dimethyl- und Diethylanilin kam 1885 zu einem ersten Abschluss. Damit war allerdings eine Konkurrenzsituation geschaffen worden, die Tillmanns und ter Meer vermutlich so nicht gewollt hatten. Vor diesem Hintergrund ist es zu verstehen, dass Tillmanns bereits 1887 bei ter Meer ausschied, offensichtlich ohne sich wieder seinem alten Unternehmen zuzuwenden (45).

Es sei ergänzt, dass Heinrich Tillmanns 1877 zu den konstituierenden Mitgliedern des „Vereins zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands e.V.“ gehörte (47).

1884 besaß das Farbwerk Krefeld folgende Betriebe (32):

- Methylviolett und Benzylviolett (Leitung: Dr. M. Wüsten)
- Malachit- und Brillantgrün (Leitung: Dr. Ernst Emil Istel)
- substituierte Aniline, Fuchsine, Anilinblautypen (Leitung: Dr. Carl Eberhardt / Max Beysel)

Es wird berichtet, dass Dr. Istel bei der Ausarbeitung des Malachitgrüns wenig Glück hatte: Er soll anstelle großer Kristalle meist „rote Schmierer“ erhalten haben und ist nicht zuletzt wohl deshalb 1885 ausgeschieden. Er gründete dann die Firma Rupp, Istel & Co. in Griesheim. Sein Nachfolger war 1885 der von der Technischen Hochschule München gekommene Dr. Friedrich Blümlein, der die Probleme rasch löste. Das Geschäft nahm daraufhin einen großen Aufschwung, der bis in die 1890er Jahre hinein andauerte (48). Zunehmende Konkurrenz bei den Triphenylmethanfarbstoffen und deren effizienterer Einsatz vor allem in den Exportländern, zu denen nicht zuletzt China zählte, führten allerdings dann zum starken Mengenrückgang (49).

1885 wurde bei Küchler & Buff die überfällige Modernisierung der Fuchsinfabrikation mit der Aufstellung des ersten 2000 L-Schmelzkessels mit Ablassvorrichtung eingeleitet (50). In einem zweiten Schritt führte Max Beysel 1889 die Umstellung vom Arsensäure- auf das Coupiersche Nitrobenzolverfahren ein, die anderenorts schon längst vollzogen war (51). Damit fielen auch in Krefeld keine hochgiftigen, Arsen haltigen Rückstände aus dieser Produktion mehr an.

In die zweite Hälfte der 1880er Jahre scheint der von Dr. Buff angestoßene Gründungsversuch eines wissenschaftlichen Laboratoriums zu fallen, das in Personalunion vom Leiter des Betriebes für die alkylierten Aniline (Dr. A. Welter) geführt wurde. Ziel war offenbar die Erfindung von pharmazeutischen Präparaten, eine Aktivität, die allerdings erfolglos blieb (49).

1880, in einem konjunkturell guten Jahr, wurden lt. Handelskammerbericht Krefeld 166 t Anilinfarben verkauft, im wirtschaftlich schwierigen Jahr 1884 wurden nur noch 120 t Farben hergestellt. Dementsprechend ging auch die Arbeiterzahl von 75 (1880) auf 60 (1884) zurück. Danach besserte sich die Geschäftslage wieder, vor allem durch das kräftige Wachstum bei Malachit- und Brillantgrün, s.o. Es sei hier erwähnt, dass die Anilinfarbenfabrik von ter Meer in Uerdingen 1880 und 1884 lediglich 19 bzw. 87 t Farben herstellte (52, 53), um später jedoch an Krefeld vorbeizuziehen. So waren im Jahre 1900 im Uerdinger Werk 336 Personen tätig, in Krefeld waren es nur 124 Personen (54).

Das Krefelder Farbwerk deckte von Anfang an seinen Bedarf an Anilinöl und -salz weitgehend bei Weiler in (Köln-)Ehrenfeld (49, 55).

Mit der Einbeziehung von Dr. Carl Eberhardt (1844 – 1927) als Teilhaber wurde Küchler & Buff 1895 zur GmbH (56).

Mit der Übernahme durch die Chemischen Fabriken vorm. Weiler-ter Meer verlor Küchler & Buff 1900 seine rechtliche Selbständigkeit. Der das kleine Unternehmen seit 1872 vor allem in wissenschaftlicher und technischer Hinsicht prägende Chemiker Dr. Carl Eberhardt gehörte von 1900 bis 1924 dem Aufsichtsrat der Chemischen Fabriken vorm. Weiler-ter Meer an (26).

In das Jahr 1900 fällt auch der Abschluss eines Konventionsvertrages, den Küchler & Buff zur Begrenzung der Konkurrenz beim Methylviolett mit der Firma Dr. Remy & Co. (Weissenthurm bei Koblenz) und dem Farbwerk Griesheim Nötzel, Istel & Co. abschlossen, die beide auf Gründungen ehemaliger Krefelder Betriebsleiter zurückgehen (57). Darin könnte man die Begleichung einer lange offenen Rechnung mit den „Abtrünnigen“ erblicken.

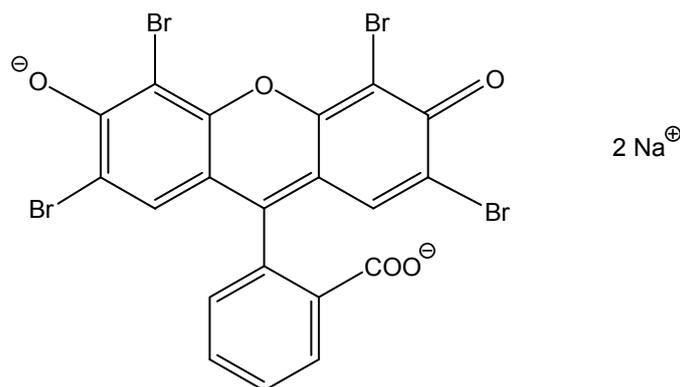


Abb. 8: Eosin

Triphenylmethanfarbstoffe im Werk Uerdingen

Zu den ersten, ab Juli 1878 regelmäßig produzierten Farbstoffen im ter Meer'schen Farbwerk gehörte das Fluorescein, aus dem durch Bromierung Eosin hergestellt wurde (58), s. Abb. 8. Ab 1880 traf Edmund ter Meer vorbereitende Schritte zur Produktion weiterer Triphenylmethanfarbstoffe in seinem kleinen Werk in Uerdingen. 1881 nahm er Versuche zur Herstellung von Malachit- und Brillantgrün sowie violetter Marken auf. Die reguläre Fabrikation der Grünmarken startete 1882 in einem neuen Betrieb, dem die zunächst noch kleine Fabrikation des Methylvioletts angegliedert war (59). Dessen Leitung übernahm 1883 Dr. Carl Meyer, späterer Compagnon des Uerdinger Unternehmers Büttner und

Erfinder der Büttnerschen Trockenapparate, für die er gemeinsam mit Büttner 1886 eine eigene Firma gründete (60). Qualitätsprobleme mit den Grünmarken schienen lange Jahre bis 1896 bestanden zu haben, bis es schließlich in einem neuen Grünbetrieb unter der Leitung von Dr. Damerow erstmalig gelang, große Kristalle herzustellen.

1890 begann man mit Versuchen zur Herstellung von Methylviolett in starker Anlehnung an das Verfahren, das Otto Mühlhäuser 1887 publizierte (59, 61). Dementsprechend bekam der Uerdinger Violettbetrieb 1894 durch Transmissionen angetriebene, rotierende Mischapparate für die Oxidation, die über Thermometer, Rückflusskühler und eine Einrichtung zum Durchsaugen von Luft durch den Ansatz verfügten (59).

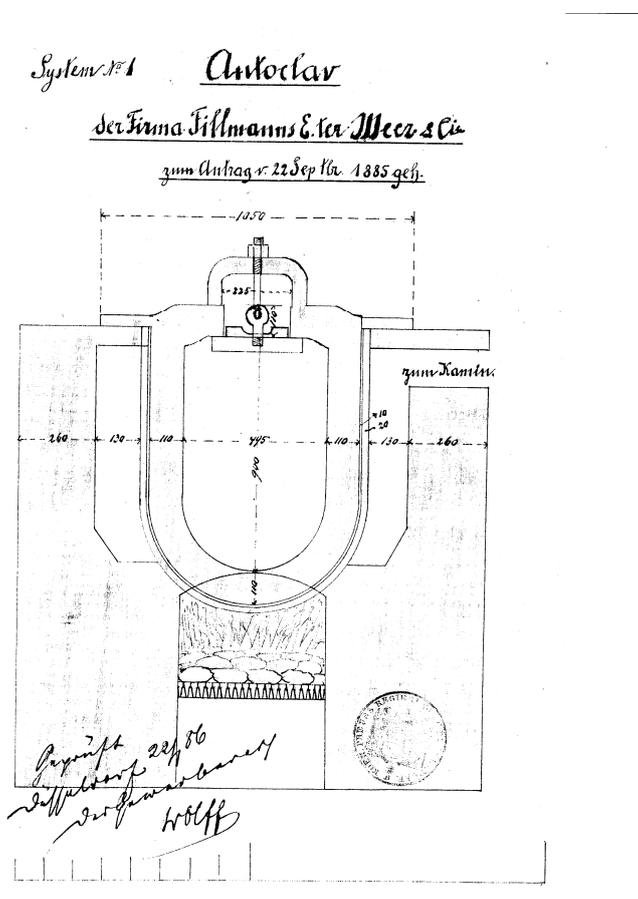


Abb. 9: Autoklav

An dieser Stelle sei ein kurzer Blick auf die Technologie der Dimethylanilinherstellung in Uerdingen erlaubt: Die Abb. 9 und 10 zeigen aus einem Genehmigungsantrag von 1885 den Aufbau eines der zur Alkylierung vorgesehenen

Autoklaven (62) und die Teilansicht einer Apparatur zur destillativen Aufarbeitung des Reaktionsgemisches (63). Zu den Autoklaven ist anzumerken, dass sie für einen Betriebsdruck von 40 bis 50 bar gedacht waren, die Behörden schrieben allerdings die wiederkehrende Prüfung mit dem 4 bis 5 fachen Betriebsdruck (bis 200 bar) nach einer vorgeschriebenen Anzahl der Aufheizvorgänge vor (64).

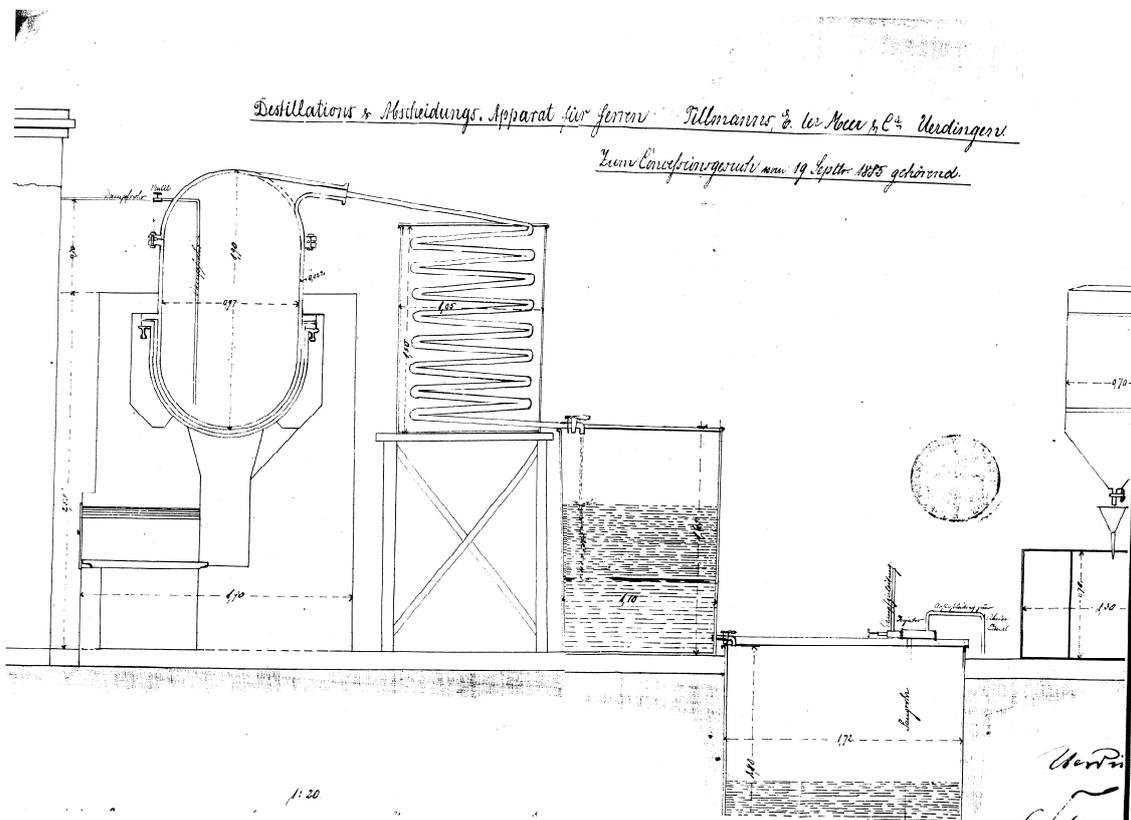


Abb. 10: Aufarbeitungsapparatur

1899 wurden zwei selbst entwickelte Triphenylmethanfarbstoffe ins Sortiment aufgenommen, die durch Kondensation substituierter Benzaldehyde mit Ethylbenzyl-anilinsulfonsäure und anschließende Oxidation hergestellt wurden, s. Abb. 11. Beim Nachtgrün B wird 2-Chlor-5-nitro-benzaldehyd eingesetzt, beim Nachtgrün 2B 2-Chlorbenzaldehyd (65). Als „Ahnherr“ dieser Farbstoffe kann man das Lichtgrün SF gelblich ansehen, das 1879 von der BASF auf den Markt gebracht wurde und lt. den Farbstofftabellen von Schultz/Julius 1902 ebenfalls zum Sortiment von Weiler-ter Meer gehörte (66). In das Jahr 1899 fällt auch die Gründung eines eigenständigen wissenschaftlichen Laboratoriums im Uerdinger Werk (67). Erster Leiter war Dr. Richard Lauch, der sich um 1890 bei Bayer in Elberfeld Verdienste um die Entwicklung von Azofarbstoffen erworben hatte (68).

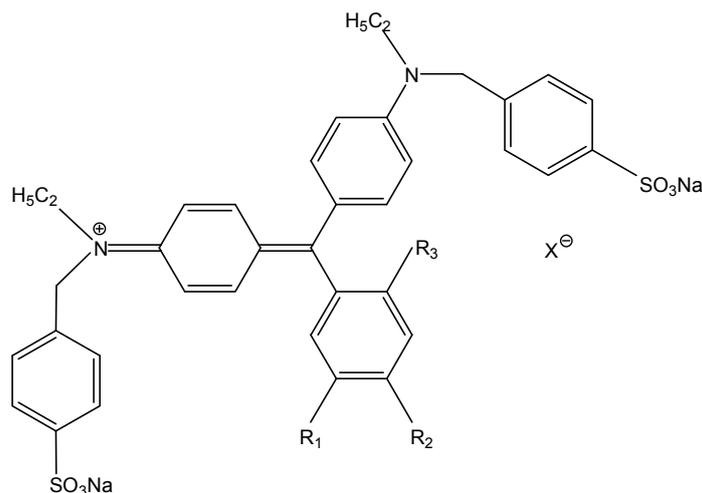


Abb. 11: Nachtgrün- / Lichtgrün-Typen
 Lichtgrün SF gelbl.: 1879 Köhler/BASF; $R_1 = H$, $R_2 = SO_3Na$, $R_3 = H$
 Nachtgrün B: 1899 Weiler-ter Meer; $R_1 = NO_2$, $R_2 = H$, $R_3 = Cl$
 Nachtgrün 2B: 1899 Weiler-ter Meer; $R_1 = H$, $R_2 = H$, $R_3 = Cl$

Neuordnung der Produktion nach Übernahme von Küchler & Buff durch die Chemischen Fabriken vorm. Weiler-ter Meer

Um nach der Übernahme Doppelfabrikationen zu vermeiden, verlegte man 1903 die Uerdinger Farbstoffe Malachit- und Brillantgrün, die Säuregrünmarken sowie Induline und Nigrosine nach Krefeld. Im frei gewordenen Uerdinger Grünbetrieb, der dann die Bezeichnung Methanbetrieb führte, sollten hauptsächlich Triphenylmethanfarbstoffe nach der Hydrosynthese in Kooperation mit Dr. Hugo Weil, München, aufgenommen werden, die bisher noch nicht zum Sortiment gehörten. Die Kapazität des Betriebes von 120 t/a verteilte sich in erster Linie auf Methylenblau, Methylengrün und Neublau, Kristallviolett und verschiedene Säureviolette (69).

Die Krefelder Fabrikationen von Methylviolett sowie Dimethyl- und Diethylanilin wurden mit den Uerdinger Fabrikationen vereinigt. Ebenso wurde die Krefelder Methylviolettproduktion übernommen und 1903 in einen Neubau verlegt (70, 71). Er war mit großen Oxidationsapparaten für Chargen von nunmehr 100-200 kg Dimethylanilin ausgestattet, während die ursprünglichen Apparate nur 20-25 kg fassten. In den Jahren unmittelbar vor dem Ersten Weltkrieg lag die durchschnittliche Produktion des Betriebes bei ca. 240 t/a (darin sind auch 10 t/a Benzylviolett enthalten) (59).

Als weitere wesentliche Optimierungsmaßnahme wurde 1905 die Fuchsin-Fabrikation von Krefeld in das Uerdinger Werk in einen neuen Betrieb verlegt.

Unter der Leitung des bekannten Fuchsin-Fachmannes Mühlhäuser, der damals im Krefelder Farbwerk tätig war, entstand eine moderne Anlage (72). Die Aufarbeitung der Fuchsinerschmelze erfolgte in der „klassischen“ langen Schrittfolge. Man gewann zwei Cerise-Fractionen, Kristallfuchsin als Hauptprodukt, außerdem noch ein geringwertiges Fuchsin (73). 1907 bis 1912 stiegen die Fuchsin-Produktionszahlen unaufhörlich, und 1912 musste man die Kapazität auf 350 t/a Fuchsin vergrößern. 1913 war diese Kapazität bereits voll ausgelastet. Mit einigem Stolz wird vermerkt, dass es dem damaligen Betriebsleiter, Dr. Otte, gelang, „die Kristallisation so zu leiten, dass Uerdingen die schönsten und größten Fuchsinkristalle in der I.G. hatte“ (74). Auch bei den Kristallmarken des Malachit- und Brillantgrüns sowie des Kristallvioletts genoss Uerdingen besonders in asiatischen Ländern einen ausgezeichneten Ruf, der sogar Cassella, Bayer und AG-FA dazu veranlasste, diese Produkte aus Uerdingen zu beziehen (75).

1912/13 stellte Weiler-ter Meer folgende Mengen an Triphenylmethanfarbstoffen her (76):

Fuchsin und Rosanilin	330 t
Spritzblau und wasserlösliche Blaumarken	225 t
Methyl- und Kristallviolett	260 t
Malachit- und Brillantgrün	330 t
Naphtholblau, Methylenblau	80 t
Säureviolett, Säuregrün	75 t
<u>Induline, Nigrosine</u>	<u>200 t</u>
Summe	1.500 t

Der Gesamtabsatz an Farbstoffen für 1912/13 ist wie folgt auf die Haupterzeugnisgruppen verteilt:

Azofarbstoffe	2.000 t
Triphenylmethanfarbstoffe etc.	1.500 t
<u>Schwefelfarben</u>	<u>500 t</u>
Summe	4.000 t

Dazu kamen noch beträchtliche Mengen an anorganischen Grundchemikalien und organischen Zwischenprodukten sowie chemische Spezialitäten.

Erster Weltkrieg und Neuordnung der Triphenylmethanfarbenproduktion im Rahmen der I.G. Farbenindustrie AG

Während des Ersten Weltkrieges lag der Uerdinger Fuchsinbetrieb still. 1919 wurde die Fabrikation wieder aufgenommen. Nach Weng hatte die Produktion an Kristallfuchsin und Parafuchsin während der Kriegszeit in der „I.G.“ – d.h. der

später in der I.G. Farbenindustrie aufgegangenen Unternehmen – von 900 auf 360 t/a abgenommen (74). Zudem sank der Uerdinger Anteil 1919 bis 1924 von 31,8% auf 22,7%, und die Uerdinger Produktion ruhte infolgedessen erneut 1925 und 1926.

Der 1923 und 1924 vorgenommene Verfahrensvergleich aller Fuchsinproduzenten innerhalb der Interessengemeinschaft der deutschen Teerfarbenfabriken führte dazu, dass Uerdingen noch im Juli 1924 eine wichtige Verfahrensverbesserung von Wolfen und Ludwigshafen übernahm. Dort hatte man seit vielen Jahren in der Schmelze die Salzsäure vollständig durch Eisen-(II)-chlorid und eine gegenüber dem Uerdinger Verfahren sehr viel größere Menge Zinkchlorid ersetzt, wodurch der Ausbeuteanteil an Kristalfuchsin als wertvollste Fraktion wesentlich stieg. Den zweijährigen Stillstand nutzte man, um die Vorteile dieses verbesserten Coupier-Verfahrens auf die o-Toluidin-Schmelze für Neufuchsin zu übertragen, eine Verfahrensweise, die in Offenbach bereits seit 1892 ausgeübt wurde. Wie beim Fuchsin fand man auch hier eine deutliche Ausbeutesteigerung der Hauptfraktion. Damit war das Homolka'sche Verfahren der Neufuchsin-Herstellung durch gezielten Aufbau des Moleküls, ausgehend von Formaldehyd und o-Toluidin, abgelöst. Die 1927 in Uerdingen wieder aufgenommene Fabrikation schloss außer der verbesserten Schmelze auch ein von Ludwigshafen übernommenes Aufarbeitungsverfahren unter Einsatz von Schwefeldioxid ein. Bei der Neuordnung der Fuchsinproduktion verblieben zunächst von ehemals sechs Standorten Hoechst und Uerdingen als Fabrikationsstätten für Kristalfuchsin und Neufuchsin, während Offenbach vorläufig Pararosanilin nach Homolka bis zur Entscheidung über die Verlegung der Apparatur weiter produzierte. Nach vielversprechenden Versuchen in Hoechst, Pararosanilin nach dem Coupier-Verfahren herzustellen, übernahm Uerdingen die weitere Bearbeitung und nahm ab Juli 1931 die reguläre Produktion auf, die Fabrikation in Offenbach wurde stillgelegt. In der Folgezeit produzierte Uerdingen nur noch Neufuchsin und Pararosanilin nach dem Coupier-Verfahren, Hoechst fiel die Herstellung von Kristalfuchsin zu (77, 78).

Bei der 1926 erfolgten ersten Zusammenlegung der Methylviolett-Fabrikationen von Griesheim, Hoechst, Ludwigshafen und Uerdingen wurden die beiden Letzteren als alleinige Produktionsstandorte bestimmt mit 55% bzw. 45% Anteil. Der Verfahrensaustausch mit Ludwigshafen führte zur verbesserten Ausbeute des Blauanteils. Zusätzlich zu den liegenden Uerdinger Rührapparaten wurden Pfannen nach Ludwigshafener Vorbild eingeführt. Wegen starken Mengenrückganges der gesamten Methylviolettfabrikation in der I.G. wurde dann allerdings der Uerdinger Betrieb 1930 stillgelegt. Wohl zum Ausgleich wurde Uerdingen zum alleinigen Hersteller von Malachitgrün und Brillantgrün in der I.G. bestimmt (79).

Als weitere Folge der Rationalisierung war bereits 1926 das Werk Krefeld geschlossen worden, nachdem man Malachit- und Brillantgrün wieder nach Uerdingen verlegt hatte. Die Fabrikationen des Methanbetriebes wurden an andere I.G.-Werke abgegeben (69). Schließlich gab Uerdingen im Zuge der 1930 beschlossenen zweiten Zusammenlegung der Farbenbetriebe in der I.G. alle Azofarbstoffe ab (80).

Der Spesenanteil der Herstellung organischer Farbstoffe machte in Uerdingen 1929 einen Anteil von etwa 4% am entsprechenden Gesamtvolumen in der I.G. aus (81). Von 1927 bis 1937 stieg die Uerdinger Produktionsmenge an Triphenylmethanfarben von 213 auf 557 t, ihr Anteil am Verkaufswert der Uerdinger Produktion ging aber in den 1930er Jahren stetig zurück und fiel Ende des Jahrzehnts auf unter 15% (82). Die technisch-wirtschaftliche Entwicklung in Uerdingen stand längst im Zeichen der in den 1920er Jahren neu aufgegriffenen Arbeitsgebiete, vor allem der hochwertigen Eisenoxidpigmente als Kuppelprodukt der Anilinherstellung, der Chromprodukte, der Kunstharze (Alkydale), organischer Zwischenprodukte und Spezialchemikalien (83).

Überlegungen zum Innovationsgeschehen bei den Chemischen Fabriken vorm. Weiler-ter Meer und ihren Vorläuferfirmen

In den 1860er Jahren brachte Heinrich Tillmanns seine Triphenylmethanfarbstoffe zwei bis fünf Jahre nach deren Bekanntwerden auf den Markt und lag damit gleichauf mit seinen deutschen Konkurrenten. Mit durchschnittlich einem neu aufgenommenen Farbstoff pro Jahr entfaltete das kleine Unternehmen, bei dem der Firmeninhaber sehr wahrscheinlich der einzige Chemiker war, bis 1867 eine beachtliche Dynamik. Die Einstellung von Chemikern ab 1870 sorgte für den Zufluss von aktuellem chemischen und verfahrenstechnischen Knowhow für Produktneuaufnahmen. Das Wachstum des Tillmannsschen Unternehmens blieb in der Folgezeit jedoch weit hinter demjenigen der Konkurrenten – mit der BASF in der Vorreiterrolle – zurück: Während die späteren Marktführer sich anschickten, die chemische Forschung eigenständig zu organisieren und das so generierte, meist durch Patente geschützte Wissen zum wesentlichen Wachstumstreiber wurde, blieb „Forschung“ bei Tillmanns und später bei Küchler & Buff im Wesentlichen auf Verfahrensentwicklungen und -verbesserungen beschränkt, die in Betriebslaboratorien ausgearbeitet wurden. Dies änderte sich auch lange Jahre nach dem Eintritt von Heinrich Buff junior nicht, für den trotz enger Verbindung zu seinem Onkel August Wilhelm Hofmann keine innovativen Durchbrüche belegt sind – unbeschadet seiner soliden Beiträge zur Aufwärtsentwicklung des Unternehmens. Hofmanns Einfluss auf die Entwicklung bei Tillmanns bzw. Küchler & Buff kommt zweifelsfrei in der Fokussierung auf Triphenylmethanfarbstoffe

zum Ausdruck. Tillmanns trug die Früchte der Kooperation Hofmanns mit dem Krefelder Farbwerk zu Edmund ter Meer weiter und unterstützte damit die Diversifikationsbestrebungen dieses relativ spät in den Markt eingetretenen Teerfarbenherstellers. Ter Meer hatte seine Unternehmensgründung wohl nur aufgrund transferierten Wissens wagen können, in dessen Besitz er bei einem Aufenthalt 1876/77 bei der BASF gelangt war (84). Aber auch mit der erweiterten Wissensbasis konnte sein Unternehmen den Vorsprung der inzwischen stark gewachsenen Konkurrenten mit ihrer großen Innovationskraft nicht mehr einholen. Für Krefeld und Uerdingen sind somit bis 1900 nur wenige Patente bzw. Patentanmeldungen nachweisbar (85). So blieben bei Weiler-ter Meer und Vorgängern die überwiegend vor Inkrafttreten des Reichspatentgesetzes (1877) aufgefundenen „patentfreien“ Grundmarken das Rückgrat des Geschäfts mit Triphenyl-methanfarbstoffen, das einer hohen Wettbewerbsintensität ausgesetzt blieb (86). Vermutlich in klarer Erkenntnis dieser Lage hatte man sich sowohl in Krefeld als auch in Uerdingen schon frühzeitig und durchaus erfolgreich auf die Optimierung der Produktqualität und der Verfahren konzentriert. Erst durch die Integration von Kändler & Buff erreichten die Chemischen Fabriken vorm. Weiler-ter Meer die kritische Größe, die eine systematische Bearbeitung neuer Gebiete ermöglichte, was sich auch in allmählich steigenden Patentanmeldungen niederschlug. Die Ausweitung der Triphenylmethanfarbstoff-Produktpalette nach 1900 kann dennoch nicht als durchschlagende Maßnahme zum Aufschließen an die Marktführer gewertet werden, da das Gewicht der neuen Produkte bis zur Rationalisierung innerhalb der I.G. Farbenindustrie gering blieb. Wie der „Fabrikations-Austausch“ der I.G.-Farben-Zeit aber zeigte, war es den Chemischen Fabriken vorm. Weiler-ter Meer durch Zusammenlegung der Fabrikationen bis 1913 jedoch insgesamt gelungen, bei den „alten“ Triphenylmethanfarbstoffen (Fuchsin, Methylviolett, Grünmarken) in modernen Betrieben ähnliche Produktionszahlen und Herstellungskosten zu erreichen wie die Branchenführer.

Überarbeitete Langfassung eines Vortrages, gehalten in der Tagung der GDCh-Fachgruppe "Geschichte der Chemie" am 25.05.2007 in Bad Langensalza, erscheint parallel leicht verändert in der Festschrift des Naturwissenschaftlichen Vereins Krefeld e.V. anlässlich seines 150-jährigen Bestehens (Krefeld 2008). Der Autor dankt Lanxess Deutschland GmbH für die Freigabe dieser Veröffentlichung.

Da die von Heinrich Tillmanns bzw. von Edmund ter Meer gegründeten Unternehmen nicht als börsennotierte, publizitätspflichtige Aktiengesellschaften gegründet wurden, erschwert eine teilweise unbefriedigende Quellenlage die Erzeugung eines dichten historischen Bildes, wie dies bei den großen Teerfarbenherstellern vielfach möglich ist. So bestehen deutliche Defizite bei Daten zur Beurteilung der wirtschaftlichen Lage jener Unternehmen. Aber auch im technischen

Bereich gibt es empfindliche Lücken. Es mussten u.a. einige Widersprüche bei den in den verschiedenen Quellen angetroffenen Jahreszahlen zur Einführung neuer Produkte ungeklärt bleiben. Den „roten Faden“ der vorliegenden Darstellung bilden vor allem nicht veröffentlichte, teilweise nur als Entwürfe vorliegende Ausarbeitungen zur Geschichte des Werkes Uerdingen der nachmaligen Bayer AG, die allerdings ebenfalls Ungenauigkeiten enthalten. Desöfteren fehlen in den Beständen des Bayer-Archivs die jeweils korrelierenden Primärquellen. Einige ergänzende Informationen wurden in den Jahresberichten der Handelskammer Krefeld gefunden. Andere Fundstellen sind das Hauptstaatsarchiv Düsseldorf mit den behördenseitig gesammelten Konzessionsunterlagen sowie die Genehmigungsstelle Uerdingen der Bayer Industry Services. Den in Anspruch genommenen Stellen, vor allem dem Bayer-Archiv – hier insbesondere Herrn Rüdiger Borstel, M.A. – sowie der Genehmigungsstelle Uerdingen sei für ihre bereitwillige und interessierte Unterstützung gedankt. Mein Dank gilt außerdem Herrn Dr. Wolfram Buff, Biberach a. d. Riß, für freundliche Hinweise zu den Verwandtschaftsverhältnissen innerhalb der Familie Buff und zwischen den Familien Buff und Hofmann, s. a. Anm. (27).

Die Formelbilder beziehen sich jeweils auf die Hauptkomponente des als Gemisch vorliegenden technischen Farbstoffes und zeigen eine der mesomeren Grenzstrukturen. Die Abkürzung „BAL“ steht im Folgenden für „Bayer-Archiv Leverkusen“.

- 1 Georg Schwedt, Liebig und seine Schüler (Berlin u.a. 2002), S. 277.
- 2 (Carl Eberhardt), 1861-1911, Chemische Fabriken vorm. Weiler-ter Meer, Jubiläumsschrift (Uerdingen 1911), o. P.
- 3 Frühe, nicht präzierte Hinweise auf Anilinfarbstoffe aus Krefelder Fabriken finden sich in: Jahresbericht der Handelskammer zu Crefeld pro 1860, S. 9; Jahresbericht der Handelskammer zu Crefeld pro 1861, S. 8f.; Jahresbericht der Handelskammer zu Crefeld pro 1863, S. 15. Man darf davon ausgehen, dass diese Erwähnungen auch Tillmanns implizieren. So könnte nach Travis Tillmanns 1858/59 Hersteller des Perkinschen Mauveins gewesen sein, vgl. Anthony S. Travis, *The Rainbow Makers* (Bethlehem, Pa. 1993), S. 51, 265.
- 4 W. Scheinert, Joseph Wilhelm Weiler, Julius Weiler und das Anilin. Zur Entwicklungsgeschichte der deutschen Teerfarbenindustrie und der chemischen Technik vor dem Ersten Weltkrieg, in: *Zeitschrift für Unternehmensgeschichte* 33 (1988), S. 217ff.
- 5 Formal wurde das Werk Uerdingen bereits ab 1. Juli 1947 unter dem für die Werke der ehemaligen Betriebsgemeinschaft Niederrhein der I.G. geschaffenen Namen „Farbenfabriken Bayer“ geführt und am 24. März 1953 zusammen mit dem Werk Leverkusen sowie weiteren Beteiligungen in die am 19. Dezember 1951 gegründete „Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft“ eingebracht unter der Auflage eines ab 1. Januar 1952 rückwirkenden Betriebes auf Rechnung der Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft. Siehe Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft, Agfa Aktiengesellschaft und Agfa Camera Werk, Eröffnungsbilanzen zum 1. Januar 1952 (Leverkusen 1953), S. 9ff., und Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft, Geschäftsbericht für das Geschäftsjahr 1952 (Leverkusen 1953), S. 5f.
- 6 Grundlegend zur I.G. Farbenindustrie Gottfried Plumpe, *Die I.G. Farbenindustrie AG. Wirtschaft, Technik und Politik 1904-1945* (Berlin 1990), hier: S. 98, 131f.
- 7 E. Weng, *Uerdinger Werksgeschichte* (Uerdingen, o. J. [um 1936]), S. 17ff.; BAL 800-111-239.
- 8 Lt. Duisberg hat Tillmanns gemeinsam mit Oehler und Bayer die Arsensäureregenerationsfabrik gebaut, s. Carl Duisberg, *Selbsterlebtes und Schlussbetrachtungen*, in: *Geschichte der*

- Entwicklung der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Elberfeld in den ersten 50 Jahren (Leverkusen 1918), S. 586ff., hier: S. 594. Auffallend ist allerdings, dass Duisberg den in den Quellen belegten eigentlichen Initiator der seit Herbst 1871 in eine Aktiengesellschaft umgewandelten Arsensäureregenerationsfabrik, den Barmer Teerfarbenhersteller Carl Jäger, in seiner Aufzählung nicht erwähnt, möglicherweise Folge einer Verwechslung von Tillmanns mit Jäger. Weitere Belege für eine Verbindung von Tillmanns zu diesem Unternehmen wurden bisher nicht gefunden. – Ausführliches zu dem mit technischen Schwierigkeiten verbundenen und mit Umweltproblemen behafteten Betrieb der Haaner Fabrik außer bei Duisberg (s. o.) bei Ralf Henneking, *Chemische Industrie und Umwelt, Zeitschrift für Unternehmensgeschichte*, Beiheft 86 (Stuttgart 1994), S. 244-276, 444.
- 9 Gustav Schultz, *Die Chemie des Steinkohlentheers*, 3. Aufl., Bd II (Braunschweig 1901), S. 193. Vgl. auch Charles Girard, Georges de Laire, *Traité des Dérivées de la Houille* (Paris 1873), S. 594ff.
 - 10 Weng (Anm. 7), S. 18.
 - 11 Französisches Patent Nr. 56109 vom 28. Oktober 1862; vgl. Adolphe Wurtz, *Dictionnaire de Chimie Pure et Appliqué*, Bd I (Paris 1874), S. 324f.
 - 12 Karl Heumann, *Die Anilinfarben und ihre Fabrikation, erster Theil: Triphenylmethan-Farbstoffe* (Braunschweig 1888), S. 299f.
 - 13 Girard, de Laire (Anm. 9), S. 621.
 - 14 Englische Patente Nr. 200 vom 23. Januar 1864 und Nr. 301 vom 5. Februar 1864; s. Wurtz (Anm. 11), *ibid.*
 - 15 O. Fischer, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 19 (1886), S. 749f.
 - 16 L. Gattermann, G. Wichmann, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 22 (1889), S. 227ff.
 - 17 W. v. Miller, J. Plöchl, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 24 (1891), S. 1700ff.
 - 18 W. v. Miller, J. Plöchl, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 29 (1896), S. 59ff.
 - 19 O. Doebner, W. v. Miller, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 14 (1881), S. 2812ff.; vgl. Helmut Krauch, Werner Kunz, *Reaktionen der organischen Chemie*, 5. Aufl. (Heidelberg 1960), S. 256f.
 - 20 Der Verfasser verdankt Herrn Prof. Dr. Laur diesen nachträglichen Hinweis auf mögliche und plausible Strukturen der beiden nicht zum Chinaldinring geschlossenen Seitenketten, beschrieben in: G. Mloston, R. Depczynski, M. Woznicka, P. Laur, U. Englert, Ch. Hu, H. Heimgartner, *J. Sulfur Chemistry* 26 (2005), S. 111ff. Im Unterschied zu der hier nur erschlossenen und nicht bestätigten Struktur eines alten Teerfarbstoffes sei auf das Beispiel des Mauveins verwiesen, dessen korrekte Struktur 1994 publiziert wurde, vgl. O. Meth-Cohn, M. Smith, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* (1994), S. 5ff. – Schwierigkeiten bei den frühen Strukturbestimmungen von Teerfarbstoffen sind teilweise durch unbekannte Nebenprodukte in den technischen Farbstoffen zu erklären, die häufig zu widersprüchlichen Ergebnissen führten. Dass man sich dieser Problematik bewusst war, zeigt der Artikel „Vets d’Aniline“ in: Wurtz (Anm. 11), *ibid.* Nietzki bezweifelte später die bis dahin publizierten Bruttoformeln und Konstitutionsformeln des Aldehydgrüns, da sie auf den Analysen nicht kristallisierter Substanzen beruhten, vgl. Rudolf Nietzki, *Chemie der organischen Farbstoffe* (Berlin 1906), S. 172.

- 21 Eugen Lucius, Geschichte der Fabrication mit Ausschluß der augenblicklichen Betriebsmethode, Ende Juni 1874, Aus dem Diarium von Eugen Lucius, in: Dokumente aus Hoechster Archiven, Heft 3 (Hoechst 1965), S. 9-29, hier: S. 18-21. – Der kurze Marktzyklus des Aldehydgrüns war nach Lucius durch starken Preisverfall gekennzeichnet, verursacht durch den Übergang der Färbereien zur Eigenherstellung des Farbstoffes.
- 22 Schultz (Anm. 9), S. 171ff.
- 23 Weng (Anm. 7), S. 18f.
- 24 Girard, de Laire (Anm. 9), S. 606. Sie legen die Erstfabrikation jedoch mangels besseren Wissens in das Jahr 1865 (Originalzitat: „MM. Tillmanns de Crefeld, Meister, Lucius, et Brüning, semblent devoir se partager l’honneur de l’avoir les premiers fabriqué en 1865.“).
- 25 Lucius (Anm. 21), S. 22f.
- 26 Weng (Anm. 7), S. 201.
- 27 Heinrich (Friedrich Adalbert Johannes) Buff, geb. 6. April 1844 in Gießen, gest. 14. Juli 1902 in Krefeld, hatte einen Teil seiner Studienjahre in Gießen verbracht. Danach ging er zu Wöhler nach Göttingen und siedelte anschließend nach London über, wo er mehrere Semester in A.W. Hofmanns Privatlaboratorium tätig war. Nach seiner Promotion in Gießen ging er 1867 nach Berlin, um sich als Hofmanns Privatassistent fast ausschließlich mit Anilinfarben, vor allem Methylviolett und „Jodgrün“, zu befassen, vgl. Nachruf, in: Ber. dtsh. chem. Ges. 35 (1902), S. 2763f. Zu Hofmanns Arbeiten am „Jodgrün“ und der Mithilfe Buffs vgl. auch: A.W. Hofmann, Ch. Girard, Comptes rendus de l’Académie des Sciences 69 (1869), S. 593ff.; und A. W. Hofmann, Ch. Girard: Ber. dtsh. chem. Ges. 2 (1869), S. 440ff. Heinrich Buff (junior) ist Großneffe von Charlotte Buff (1753-1828), Vorbild zur „Lotte“ in Goethes „Werther“, vgl. Siegfried Rösch: Die Familie Buff (Neustadt an der Aisch 1953), S. 59.
- 28 Weng (Anm. 7), S. 19f.
- 29 Gustav Schultz, Paul Julius, Tabellarische Übersicht der künstlichen organischen Farbstoffe, 4. Aufl. (Berlin 1902), S. 172f. (Farbstoff Nr. 455).
- 30 Jahresbericht der Handelskammer zu Crefeld pro 1872, S. 49.
- 31 Jahresbericht der Handelskammer zu Crefeld pro 1873, S. 20.
- 32 Weng (Anm. 7), S. 20.
- 33 O. Fischer, Ber. dtsh. chem. Ges. 10 (1877), S. 1623ff.; O. Fischer, Ber. dtsh. chem. Ges. 11 (1878), S. 950ff.; E. und O. Fischer, Ber. dtsh. chem. Ges. 11 (1878), S. 2095ff.; E. und O. Fischer, Liebigs Ann. Chem. 194 (1878), S. 242ff.; E. und O. Fischer, Ber. dtsh. chem. Ges. 12 (1879), S. 791ff., S. 796ff., S. 2344ff.; O. Fischer, Ber. dtsh. chem. Ges. 14 (1881), S. 2520ff.
- 34 Schlösser, Geschichte der Barmer Betriebe, in: Geschichte der Entwicklung der Farbenfabriken (Anm. 8), S. 246ff., hier S. 248. Die unterschiedlichen Einführungszeitpunkte lassen sich vielleicht durch die Annahme erklären, dass Tillmanns Dimethylanilin zunächst durch Umsetzung von Anilin mit Methylhalogenid herstellte.
- 35 Weng (Anm. 7), S. 19.
- 36 Jahresbericht der Handelskammer zu Crefeld pro 1873, S. 19f.
- 37 Schultz (Anm. 9), S. 172.

- 38 Wurtz (Anm. 11), S. 313. Eine präzisere Beschreibung des (weiterentwickelten) Verfahrens findet man bei Gustav Schultz: Die Chemie des Steinkohlentheers, 2. Aufl., Bd I (Braunschweig 1886), S. 402f.
- 39 O. Fischer, W. Körner: Ber. deutsch. chem. Ges. 16 (1883), S. 2904ff.; O. Fischer, W. Körner, Ber. deutsch. chem. Ges. 17 (1884), S. 100f.; O. Fischer, L. German: Ber. deutsch. chem. Ges. 17 (1884), S. 706ff.; vgl. Heumann (Anm. 12), S. 253ff.
- 40 A.W. Hofmann, Ber. deutsch. chem. Ges. 6 (1873), S. 353ff.
- 41 Hofmann (Anm. 40), S. 364.
- 42 A.W. Hofmann, Ber. deutsch. chem. Ges. 18, (1885), S. 767ff.
- 43 E. Fischer, in: Jacob Volhard und Emil Fischer, August Wilhelm von Hofmann: Ein Lebensbild, Ber. deutsch. chem. Ges. 35, Sonderheft (Berlin 1902), S. 237-246, hier S. 242. Vgl. dazu S. Dähne, in: Christoph Meinel, Hartmut Scholz (Hg.), Die Allianz von Wissenschaft und Industrie: August Wilhelm Hofmann (1818-1892) (1992), S. 257-286, hier: S. 258.
- 44 A.W. Hofmann, Ber. deutsch. chem. Ges. 6 (1873), S. 263f.; nach G. Schultz handelt es sich bei dem violetten, wasserunlöslichen Farbstoff möglicherweise um das iodwasserstoffsäure Salz des Methyltribenzylrosanilins, s. Gustav Schultz, Die Chemie des Steinkohlentheers, 2. Aufl., Bd II (Braunschweig 1887-1890), S. 469f. – Es bleibt unklar, ob Hobrecker nur zeitweise bei Tillmanns beschäftigt oder dauerhaft angestellt war. Möglicherweise kam er auf Betreiben Buffs nach Krefeld. Auch ist die wirtschaftliche Bedeutung dieses Farbstoffes unklar, zumal (durchschnittlich) einfach benzylierte Rosaniline bereits 1868 von Lauth entdeckt wurden und in den Farbstofftabellen von Schultz/Julius erwähnt werden, s. Schultz, Julius (Anm. 29), S. 158f. (Farbstoff Nr. 430). – Ausführlich zu Hofmanns Verhältnis zur Farbstoffindustrie: W.H. Hornix, in: Meinel, Scholz (Hg.) (Anm. 43), S. 151-165.
- 45 Geschichte des Werkes Uerdingen der Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft (Uerdingen 1956), S. 34, 36.
- 46 Vgl. Schreiben Tillmanns, E. ter Meer & Co. an Bürgermeister Uerdingen (22. September 1885) bezüglich Erleichterung von Auflagen beim Autoklavenbetrieb, die am 13. November 1880 gemacht wurden, Hauptstaatsarchiv Düsseldorf, Reg. Düsseldorf, Nr. 24609, o. fol.
- 47 Claus Ungewitter, Ausgewählte Kapitel aus der chemisch-industriellen Wirtschaftspolitik 1877-1927 (Berlin 1927), S. 10; Tillmanns wurde in der konstituierenden Sitzung des Vereins am 25. November 1877 in Frankfurt a. M. zum Beisitzer gewählt, s. Chemische Industrie 1 (1878), S. 1ff.
- 48 Bei Weng (Anm. 7) finden sich unterschiedliche Mengenangaben für die im Zeitraum erreichte maximale Malachitgrünfabrikation. S. 21: über 1000 t/a; S. 92: ca. 800 t/a.
- 49 Weng (Anm. 7), S. 21.
- 50 Weng (Anm. 7), S. 19. Der Antrag vom 4. November 1885 wurde am 31. Januar 1886 genehmigt, dem beantragten Aufschub für die Aufstellung eines zweiten Fuchsin-Schmelzkessels um zwei Jahre wurde am 11. Dezember 1886 zugestimmt, s. Hauptstaatsarchiv Düsseldorf, Reg. Düsseldorf, Nr. 24609, o. fol.
- 51 Weng (Anm. 7), S. 19. Der Antrag vom 5. Februar 1889 wurde am 26. März 1889 genehmigt, s. Hauptstaatsarchiv Düsseldorf, Reg. Düsseldorf, Nr. 24609, o. fol. Meister, Lucius und Brüning gelang die Umstellung bereits 1872, s. A. Brüning, Ber. deutsch. chem. Ges. 6,

- 25f. (1873). – Eine auffallend späte Einführung des Coupier-Verfahrens zur Fuchsin-Herstellung ist allerdings auch für Bayer belegt, die in Elberfeld erst nach der im Juni 1885 erfolgten Einstellung von Dr. Oscar Gürke gelang, der auf vermutlich einschlägige Erfahrungen bei Meister Lucius & Brüning zurückblicken konnte, s. Carl Duisberg: Meine Lebenserinnerungen (Leipzig 1933), S. 58, und Beitrag Dr. A. Hausdörfer, Geschichte der Grünfabrik, in: Geschichte der Entwicklung der Farbenfabriken (Anm. 8), S. 193, sowie Beitrag Carl Duisberg, Selbsterlebtes und Schlussbetrachtungen, *ibid.*, S. 594. Lt. Duisberg wurde die Fuchsinherstellung in Elberfeld wegen starker Konkurrenz durch die BASF, Meister Lucius & Brüning, AGFA sowie Oehler wenig später aufgegeben. Gürke war nach seiner Anstellung bei Meister, Lucius & Brüning bei der Hoechster Gelatinefabrik beschäftigt, bevor er bei Bayer in Elberfeld eintrat, s. Carsten Reinhardt, Forschung in der chemischen Industrie: Die Entwicklung synthetischer Farbstoffe bei BASF und Hoechst, 1863 bis 1914 (Freiberg 1997), S. 257.
- 52 Jahresbericht der Handelskammer Crefeld pro 1880, S. 25f.
- 53 Jahresbericht der Handelskammer Crefeld pro 1884, S. 43.
- 54 Weng (Anm. 7), S. 25; s. auch Scheinert (Anm. 4): S. 227.
- 55 Anilin-Verkäufe Weiler 1873-1879, BAL 5-G-5-33.
- 56 Weng (Anm. 7), S. 21f.
- 57 Violet-Vertrag vom 18. Juli 1900, BAL 5-G-5-30.
- 58 Geschichte des Werkes Uerdingen (Anm. 45), S. 29.
- 59 Weng (Anm. 7), S. 101f.
- 60 Zu Büttner und Meyer s. Walter Kordt, Die Krefeld-Uerdinger Rhein- und Hafenindustrie, Teil 1: Die Uerdinger Industrie bis zum Jahre 1900 (Krefeld 1963), S. 67-77.
- 61 O. Mühlhäuser, Dinglers polytechnisches Journal 264 (1887), S. 37ff.; s. auch Heumann (Anm. 12), S. 280ff.
- 62 Bayer Industry Services, Genehmigungsstelle Uerdingen, Hauptkonzession 3, I (13. November 1880). Die Autoklavenzeichnung ist dem Antrag vom 22. September 1885 auf Erleichterungen bei der Druckprüfung zuzuordnen.
- 63 Bayer Industry Services, Genehmigungsstelle Uerdingen, Hauptkonzession 7, I, Genehmigung vom 3. Dezember 1885.
- 64 Weitere Auflagen bestanden in der Sichtprüfung vor jeder Befüllung und der Verpflichtung, die Druckprüfung durch einen unabhängigen Sachverständigen vornehmen zu lassen. In der technischen Beschreibung wurden folgende Spielarten genannt, deren Realisierung sich der Antragsteller vorbehielt: Direkte oder indirekte Befuerung, Eisen ohne und mit Emaillierung als Werkstoff, mit oder ohne auswechselbare Einsätze. Die Genehmigungsbehörde nahm im Zuge der Entscheidung über die am 22. September 1885 von Tillmanns & ter Meer beantragten Erleichterungen beim Autoklavenbetrieb einen Abgleich der Auflagen zwischen Küchler & Buff, Bayer und Tillmanns & ter Meer vor., s. Hauptstaatsarchiv Düsseldorf, Reg. Düsseldorf, Nr. 24609, o. fol.
- 65 Schultz, Julius (Anm. 29), S. 150f. (Farbstoffe Nr. 413 und 414).
- 66 Schultz, Julius (Anm. 29), S. 148f. (Farbstoff Nr. 411).

- 67 Weng (Anm. 7), S. 42, 125.
- 68 Lauch trat 1887 bei Bayer in Elberfeld ein, s. Beitrag Bernhard Heymann: Die erfinderische Tätigkeit der Farbenfabriken auf dem Gebiete der Teerfarbenindustrie, in: Geschichte der Entwicklung der Farbenfabriken (Anm. 8): S. 10ff., hier: S. 16. Zu Lauchs für Bayer wichtigen Erfindungen gehörte das gemeinsam mit Carl Krekeler entwickelte Diamantschwarz F, s. Schultz, Julius (Anm. 29): S. 72f. (Farbstoff Nr. 203).
- 69 Weng (Anm. 7), S. 104.
- 70 75 Jahre Werk Uerdingen der Farbenfabriken Bayer 1877-1952 (Entwurf zu einer Festschrift, Typoskript), S. 118f. BAL 800-111-259.
- 71 Weng (Anm. 7), S. 102.
- 72 Weng (Anm. 7), S. 44, 98.
- 73 Bayer Industry Services, Genehmigungsstelle Uerdingen, Hauptkonzession 26, I, Genehmigungs-Urkunde v. 10. Januar 1905 betr. Fuchsin-Betrieb.
- 74 Weng (Anm. 7), S. 98.
- 75 75 Jahre Werk Uerdingen (Anm. 70), S. 119 und Geschichte des Werkes Uerdingen (Anm. 45), S. 61.
- 76 Geschichte des Werkes Uerdingen (Anm. 45), S. 66.
- 77 Weng (Anm. 7), S. 99f.
- 78 Niederschrift über die 23. Trikositzung am 25. Februar 1935 in Hoechst, Referat Hoechst (Voss), S. 2. BAL 800-111-88.
- 79 Weng (Anm. 7); S. 102f.
- 80 Geschichte des Werkes Uerdingen (Anm. 45), S. 90.
- 81 Zusammenstellung Tea-Büro vom 18. Juni 1931. BAL 800-111-164.
- 82 Werksbericht Uerdingen 1939, 2. Teil. BAL 800-111-238.
- 83 Bayer AG (Hg.), 100 Jahre Werk Uerdingen der Bayer AG (Uerdingen 1977), o. P., passim.
- 84 Carsten Reinhardt, Anthony S. Travis, Heinrich Caro and the Creation of Modern Chemical Industry (Dordrecht u.a. 2000), S. 228, 230, und Geschichte des Werkes Uerdingen (Anm. 45), S. 20.
- 85 Zur Bedeutung systematischer Patentstrategien in der Teerfarbenindustrie s. Johann Peter Murmann, Knowledge and Competitive Advantage: The Coevolution of Firms, Technology, and National Institutions (Cambridge 2003), S. 133ff.
- 86 Ein aufschlussreicher Beleg dafür, dass Farbstoffhersteller auch von der Abnehmerseite her mit Wettbewerb zu rechnen hatten, findet sich in: Minhorst & Schultes (Hg.), 100 Jahre Minhorst & Schultes, Färberei und Appretur, 1863-1963 (Krefeld, o. J.), S. 24ff. – Die Krefelder Färberei stellte von 1868 bis 1891 Triphenylmethanfarbstoffe zum Selbstverbrauch, aber auch zum Verkauf her. Das Knowhow besorgte man sich aus der Literatur, durch Eigenentwicklungen und über Lizenznahmen. Hierzu auch Hans-Karl Rouette, Seide & Samt in der Textilstadt Krefeld (Frankfurt a. M. 2004), S. 238f.