

Faserspannung nachgelassen hat, behufs Vermeidung des Einlaufens der Faser.

In dem Zusatzpatente No. 97 664 vom 4. September 1895, ertheilt am 4. April 1898 (Zusatzpatent zu 85 564) sagen Thomas und Prevost, dass das Einlaufen der Faser bei der Behandlung mit Säuren oder Basen auch dadurch unschädlich gemacht werden kann, dass man die vegetabilischen Faserstoffe, in Gewebe- oder Strangform, ohne Spannung mit den genannten Reagentien behandelt und die dadurch eingelaufenen Stoffe, während sie noch mit der Natronlauge benetzt sind, auf die ursprünglichen Dimensionen ausreckt. Das Auswaschen muss, wie beim Hauptverfahren, unter Spannung geschehen und so lange fortgesetzt werden, bis die innere Faserspannung nachlässt. Der Patentanspruch lautet:

Das Verfahren des Hauptpatentes wird dahin abgeändert, dass die vegetabilischen Faserstoffe in Gewebe- oder Strangform ohne Spannung mit Basen oder Säuren behandelt, die eingelaufenen, noch mit der Präparirflüssigkeit benetzten Stoffe auf die ursprünglichen Dimensionen ausgerekst und sodann in gespanntem Zustande gewaschen werden, bis die innere Faserspannung nachgelassen hat.

Während sowohl das ursprüngliche Patent Mercer's als auch das Lowe's irgend welche erhebliche Bedeutung in der Technik nicht gefunden hat, haben sich die Thomas und Prevost'schen Patente von ausserordentlichem Werthe erwiesen, denn die in gespanntem Zustande mit Natronlauge behandelte oder die in losem Zustande mit Natronlauge behandelte und dann wieder auf die ursprüngliche Länge ausgerekste Baumwolle zeigt, was allerdings Thomas und Prevost

in ihren deutschen Patenten nicht angeben, einen seidenartigen Glanz.

Wie aus dem oben Stehenden ersichtlich, hebt Lowe in seinem englischen, übrigens jetzt verfallenen Patente besonders hervor, dass die mit Natronlauge in gespanntem Zustande behandelte oder die nach dieser Behandlung in ungespanntem Zustande nachträglich ausgerekste Baumwolle glänzender als das Ausgangsmaterial ist.

In allen übrigen wesentlichen Punkten sind die beiden Verfahren einander sehr ähnlich. Zwar erwähnt Lowe in seinem letzten Patente die Verwendung von Schwefelsäure, deren eigenthümliche Wirkung schon Mercer erkannt hatte, nicht; allein diese Methode der Erzeugung von Seidenglanz mit conc. Schwefelsäure ist schwer durchführbar und daher von untergeordneter technischer Bedeutung.

Es ist unter allen Umständen anzunehmen, dass Thomas und Prevost unabhängig von Lowe ihr Verfahren erfunden haben, und in keinem Falle werden die Meinungen darüber getheilte sein, dass allein Thomas und Prevost das Verfahren der Erzeugung von Seidenglanz auf Baumwolle durch Mercerisation in die Technik eingeführt haben.

In England ist das Thomas- und Prevost'sche Patent auf Grund der Existenz des älteren Lowe'schen Patentes gefallen, soweit es sich nämlich auf die Behandlung der Baumwolle mit Ätzalkalien in gespanntem Zustande bezieht.

In Deutschland bestehen jedoch die Thomas- und Prevost'schen Patente noch zu Recht, und eine unbefugte Ausnutzung derselben ist daher bis jetzt nicht gestattet.

Zur Theorie des Färbungsprozesses.

Von

R. Gnehm und E. Rötheli¹⁾.

Die umfangreiche Literatur²⁾ über das Studium der Vorgänge beim Färben von Ge- spinnstfasern gibt uns über den gegenwärtigen Stand dieser Frage ein Bild, das sich etwa in Folgendem reproduzieren lässt.

Es stehen sich verschiedene Ansichten gegenüber: die Vertreter der einen halten den Färbeprocess für eine rein chemische Reaction (Salzbildung), die der anderen sehen in demselben einen ausschliesslich mechanischen Vorgang (Adhäsion). Dazwischen

steht die Anschauung, der Process sei auf jeder einzelnen Faser, nicht dagegen für die Gesamtheit der Ge- spinnstmaterialien einheitlicher Natur.

Wieder Andere betrachten die Fixirung der Farbstoffe durch die Faser als eine Analogie mit dem Zustandekommen starrer Lösungen und endlich vereinigt die Ansicht alle übrigen in sich, der Färbeprocess sei kein einheitlicher Vorgang.

Anhänger der rein chemischen Theorie sind Knecht und Vignon: ersterer zufolge seiner Beobachtung, dass Säurefarbstoffe in molekularen Mengen von Wolle aufgenommen werden können, dann aber auch, weil diese Faser beim Kochen Lanuginsäure liefert, welche mit allen substantiven Farbstoffen unlösliche Lacke bildet; Vignon auf Grund

¹⁾ Aus der Inaugural-Dissertation des Herrn Dr. E. Rötheli, Zürich 1898.

²⁾ loc. cit. I. Theil.

seiner thermochemischen Untersuchungen der Gespinnstfasern. Diese ergaben, dass sich Seide und Wolle gegen Säuren und Basen sehr reaktiv verhalten und demnach als Amidosäuren aufzufassen sind, während sich Baumwolle stark indifferent zeigt. Da andererseits kein direchter Farbstoff von neutralem Charakter existiert, so muss man die Färbungen als Salze betrachten.

Zu demselben Schluss gelangt Reisse beim Studium des Verhaltens der Farbstoffe gegen ein Mischgewebe von Wolle und Seide.

Die rein mechanische Theorie ist hauptsächlich vertreten durch von Georgievics, welcher die Färbungen als analoge Erscheinung betrachtet wie die Verdichtung von Gasen auf festen Körpern (Kohle, Glas u. dgl.), für welche du Bois-Reymond die Bezeichnung Adsorption einführte, im Gegensatz zur Absorption, der Aufnahme von Flüssigkeiten. Er gründet seine Anschauung auf die Annahme, dass bei der Vereinigung von Faser und Farbstoff keine molecularen Verhältnisse auftreten, und dass die entstandenen Producte dieselben Eigenschaften zeigen, wie die Componenten, was speciell auch von Hwass und von Perger betont wird. Der Umstand, dass chemisch indifferente Körper gleich der Faser gefärbt werden können, sowie die Eigenschaft vieler Farbstoffe, durch Sublimation von der Faser trennbar zu sein, spricht nach Georgievics gegen jede andere Erklärung. Ausschlaggebend für die mechanische Theorie ist nach ihm aber die Beobachtung, dass in zwei Fällen, nämlich für Indigocarmine und Methylenblau der Theilungskoeffizient zwischen Faser und Farbbad eine Constante war.

Weber betrachtet die Färbungen für jede Faser von verschiedenen Gesichtspunkten aus. Während Wolle und Seide die substantiven Farbstoffe als Lacke fixiren, sind Färbungen mit Anilinschwarz, auf der Faser erzeugte Azofarbstoffe u. s. w. rein mechanische Präcipitate, gleich den Pigmentfarben.

Substantive Baumwollfarbstoffe dagegen sind Lösungen des Farbstoffes in Zellsaft, deren relative Waschbeständigkeit auf der grossen Diffusionsträgheit der Farbstoffe beruht.

Witt fasst alle Färbungen als starre Lösungen des Färbemittels in der Faser auf und hält den Vorgang beim Färben für analog dem Ausschütteln wässriger Lösungen mit Benzol, Äther u. s. w.

Gnehm endlich nimmt den Standpunkt ein, der Färbeprocess sei überhaupt, auch für ein und dieselbe Faser und den gleichen Farbstoff, nicht als einheitlicher Vorgang zu betrachten.

In der Absicht, einerseits verschiedene Angaben einzelner Autoren, die uns wichtig erschienen, durch Wiederholung der Experimente aus eigener Anschauung kennen zu lernen, andererseits aber auch, um neues experimentelles Material zu gewinnen, das zur Klärung der Frage beitragen könnte, unternahmen wir zahlreiche Versuche, von denen die grössere Zahl mit den wesentlichsten Ergebnissen nachstehend beschrieben werden soll.

In erster Linie wurden die Gnehm'schen Versuche mit Färbungen von Fuchsin, Rosanilin und ammoniakalischer Fuchsinlösung auf Seide und Glasperlen wiederholt.

Je 100 g Glasperlen wurden mit heißen, wässerigen Lösungen von a) 0,5 g Fuchsin, b) 0,5 g Fuchsin + Ammoniak und c) 0,4726 g Rosanilinbase übergossen und dieselben vom 5. Mai 1896 bis zum 21. Juli 1896 stehen gelassen. Beim Herausnehmen erwiesen sich alle drei Proben als gefärbt, die Nuancen waren nicht sehr verschieden; eine Verschiedenheit zeigte sich aber sofort bei der Extraction mit Alkohol. Während b und c schon nach kurzer Zeit ihren gesammten Farbstoff verloren hatten, zeigte sich zwar der von a ablaufende Alkohol auch bald gänzlich farblos, aber die Perlen blieben deutlich gefärbt, selbst bei stundenlang fortgesetzter Extraction. Das Resultat stimmte also mit dem Gnehm'schen überein¹⁾; die Fuchsinfärbungen erwiesen sich viel beständiger als die mit gefärbter und ungefärbter Rosanilinbase hergestellten. — Weniger gut stimmten die Resultate bei den Seidenfärbungen mit den früher erhaltenen. Es wurde immer auf gleiche Intensität ausgefärbt (selbstverständlich wurden die Färbungen unter gleichen Bedingungen in demselben Bad und zu gleicher Zeit erzeugt) und die Stränge nach dem Auswaschen mit Wasser der Extraction unterzogen. Hierbei zeigte es sich, dass die Resultate von den verschiedensten Umständen beeinflusst werden. Nachdem im Anfang immer widersprechende Erscheinungen auftraten, wurde eine Quantität Seide frisch entschält, indem die von uns benutzte anderer Provenienz war als die früher verwendete; aber auch die so vorbehandelte und nachher gefärbte Seide ergab verschiedene Resultate je nach der Art der Extraction. Bestimmt konnte constatirt werden, dass der Wassergehalt der Seide von Einfluss war. Wurde nämlich der Strang vor der Extraction bis 100° getrocknet und mit ganz absolutem Alkohol behandelt, so ergaben sich so ziemlich dieselben Erschei-

¹⁾ Gnehm, Färberzeitung 1894/95, 361.

nungen, wie sie von Gehm beobachtet wurden: die Fuchsinfärbungen blieben bedeutend stärker als die von Rosanilin und ammoniakalischer Fuchsinfösung.

Eine Eigenthümlichkeit zeigte sich bei allen Extractionen: es gelag nie, auch nicht nach wochenlang fortgesetztem Versuch, allen Farbstoff von der Faser abzuziehen. Dies müsste aber möglich sein, wenn der Farbstoff in der Faser gelöst oder in rein mechanischer Weise auf der Seide fixirt wäre. Die Vermuthung lag nun nahe, dass dieser unlösliche Rest eine chemische Verbindung der Faser mit dem Farbstoff sei, und der folgende Versuch scheint dieser Ansicht günstig zu sein. Es wurden drei Seidenstränge in verschieden starker Lösung auf gleiche Intensität ausgefärbt, der eine blass 10 Minuten im concentrirten Bad, der zweite $\frac{1}{2}$ Stunde im weniger concentrirten und der dritte 2 Stunden im verdünntesten Bad. Trat nun ein chemischer Vorgang ein, so war anzunehmen, dass die längere Färbedauer in der verdünnten Lösung der Bildung einer chemischen Verbindung günstiger sei als die kurze Dauer des Prozesses bei grösserer Concentration. Das scheint denn auch wirklich der Fall zu sein, indem der Strang aus der verdünntesten Lösung bei der Extraction am wenigsten an Intensität abnahm, der aus dem concentrirtesten Bad am meisten. Dieser Versuch stützt die Vermuthung, dass die Fuchsinfärbung theils auf chemische, theils auf mechanische Weise zu Stande komme, und zwar würde der letztere Prozess vorherrschen. Um vielleicht eine grössere Verschiedenheit von mit Fuchsinfärbter Seide einerseits und mit unter gleichen Verhältnissen erzeugten Rosanilinfärbungen andererseits constatiren zu können, wurden Stränge beider Art 25 Tage lang in der Kälte mit verschiedenen Lösungsmitteln extrahirt. Das Resultat entsprach den bei den Alkoholextraktionen gefundenen. Während Fuchsinfärbungen sich gegenüber Äther, Glycerin, Essigäther, Aceton beinahe gleich verhielten, wurde die erstere Färbung durch Eisessig mehr angegriffen als die letztere; mit Phenol zeigte sich gerade das Umgekehrte. Wie man sieht, ergeben sich auch hier verschiedene Resultate, so dass man annehmen muss, dass noch unbekannte Factoren bei dem Färben bez. Abziehen (Extrahiren) eine Rolle spielen. Mit Sicherheit ist den Extraktionsversuchen nur zu entnehmen, dass sich Färbungen mit Farbsalz und Base nicht immer gleich verhalten, dass der Farbstoff nicht vollständig abgezogen wird und dass endlich die Menge des nicht extrahirbaren Restes des-

selben abhängt von der Dauer des Färbeprozesses.

Um die Angaben von Georgievics¹⁾ bezüglich der geringen Stabilität der Carbinolbase von Fuchsinfärbungen zu erproben, wurde folgender Versuch angestellt.

Zwei Proben von Neufuchsinfärbungen, jede 0,2 g wiegend, wurden zur Darstellung der beiden Basen mit Kali versetzt, die eine kalt zur Abscheidung der Ammoniumbase, die andere unter längerem Kochen, um das Carbinol zu erhalten²⁾. Beide Fällungen wurden in Äther aufgenommen und durch Verdunsten einer abpipettirten Menge der Prozentgehalt bestimmt. 20 cc der Ammoniumbase enthielten 0,0046 g, dieselbe Menge der Carbinollösung 0,0026 g. Die beiden Lösungen verhielten sich also bezüglich ihres Gehaltes zu einander wie 46 : 26 und dementsprechend wurde je eine solche Seidenmenge eingelegt, dass gleichprozentige Färbungen entstehen mussten. Das Resultat war, wie schon mitgetheilt, folgendes: Die Lösung der Ammoniumbase färbte die Seide sofort intensiv roth an, während die Carbinolbase nur sehr langsam eine viel schwächere Färbung lieferte. Durch Betupfen des ungewaschenen Stranges mit Essigsäure wurde die Färbung bald stärker, während sie ohne Säure nicht mehr an Intensität zunahm. Der Versuch lehrt also, dass die Carbinolbase ziemlich beständig ist und ihre Überführung in das Ammoniumderivat relativ starke Säuren erfordert, indem dieselbe durch Kohlensäure noch nicht bewirkt wird. Die Seide functionirt somit hier als Säure.

Schon oben wurde aus dem Umstände, dass Seide durch Extraktionsmittel ihres Farbstoffes nur bis auf einen bestimmten Rest beraubt werden kann, der Schluss gezogen, es sei dieser Theil chemisch gebunden. Es schien nun interessant, zu prüfen, ob sich eine Seidenfärbung bei gewissen chemischen Reactionen wie die Farbsalze verhalten werde, oder aber wie die Base. Zum Vergleich wurde ein Alkylierungsprozess vorgenommen. Ein mit Fuchsinfärbter Seidenstrang wurde längere Zeit neben Proben von Rosanilinbase, salzaurem, stearinsaurem und amidostearinsaurem Rosanilin mit Jod-methyl und Methylalkohol in der Kälte stehen gelassen. Keines dieser Materialien wurde merklich verändert mit Ausnahme der freien Base, welche eine tiefblaue Färbung angenommen hatte. Bei ungefähr 20 stündigem Erwärmen auf 35 bis 40° wurden aber sowohl der Strang, als auch

¹⁾ Mittheil. des Technolog. Gewerbemuseums 1894.

²⁾ Nietzki, Farbstoffe, 1894 S. 110.

die Salze methylirt. — Die Färbung verhält sich somit wie die Salze, nicht wie die freie Base. — Wie man zugeben muss, spricht dieser Versuch sehr für eingetretene Salzbildung, wobei aber nicht gesagt werden soll, dass aller Farbstoff in dieser Weise aufgenommen worden sei.

Während nach den geschilderten Versuchen ein chemischer Prozess als Ursache des Färbens der Thierfaser als wahrscheinlich anzunehmen ist, war dies bei der Baumwolle von vornherein nicht zu vermuthen. Nach Weber sollen die Benzidinfarbstoffe in Form ihrer Salze auf die Faser aufgehen. Um diese Annahme durch das Experiment zu bestätigen, wurde Baumwolle mit den Baryumsalzen von Benzoazurin und Benzopurpurin gefärbt und die aufgenommenen Baryummengen bestimmt: je 100 g Baumwollstrang wurden mehrere Tage lang im kochenden Bad mit 1 g sorgfältig von Sulfat gereinigtem Baryumsalz aus Benzopurpurin 4 B (Natriumsalz der o-Tolidin-disazo-bi-1-naphthylamin-4-sulfosäure) und aus Benzoazurin 3 G (Natriumsalz der Dianisidin-disazo-bi-1-naphthol-5-sulfosäure) behandelt, bis die verschwundene Färbung der Lösung anzeigen, dass aller Farbstoff aufgenommen worden sei. Die stark gewaschenen und getrockneten Stränge ergaben beim Abrauchen mit Schwefelsäure und Wiegen des Sulfates folgende Resultate:

1. Benzopurpurin 4 B lieferte:

Baryumsulfat:	entspricht Baryum:
I. 0,2840 g	0,1669 g
II. 0,2850 g	0,1680 g

Die gefundenen Mengen entsprechen 16,74 Proc. Baryum, berechnet wurde für das angewendete Salz 16,81 Proc.

2. Benzoazurin 3 G:

Sulfat:	Baryum:
0,2721 g	0,1600 g
0,2710 g	0,1589 g

Gefunden 15,94 Proc., berechnet 16,14 Proc.

Das heisst: die beiden Salze von Benzidinfarbstoffen gingen mit ihrem vollen Metallgehalt auf die Faser, wie nach Weber anzunehmen war.

Bei diesem Versuch konnte auch die Richtigkeit der Weber'schen Angaben bezüglich des Diffusionsvermögens der Farbstoffe bestätigt werden. Gingen nämlich die Natriumsalze der erwähnten Farbstoffe mit Leichtigkeit auf die Faser, so thun dies die Baryumsalze, vermöge ihres stark verkleinerten Diffusionscoefficienten, äusserst langsam, zeigen dann aber auch beim stärksten Waschen nicht die Eigenschaft des Blutens, sie diffundiren ebenso schwer wieder heraus, wie sie hinein gelangten. — Bei Gelegenheit der

erwähnten Untersuchungen wurde auch das Verhalten gefärbter Fasern gegen Röntgenstrahlen geprüft. Das Resultat war das erwartete: Fuchsin, Krystallviolett, Malachitgrün (Oxalat) auf Wolle und Seide erwiesen sich als vollständig durchlässig, wie die ungefärbten Fasern; Baumwolle mit Congo (Na-Salz) gefärbt, absorbierte die Strahlen theilweise, während sich endlich die Färbung mit Baryumsalz als in hohem Grade undurchlässig erwies. Dieses Resultat beweist somit, gleich dem analytischen, dass die Benzidinfarbsalze in unveränderter Weise von der Baumwolle aufgenommen werden.

Um eventuell auf anderm Wege, mit Hülfe des Mikroskopes, weitere Aufklärung in unserer Frage zu erhalten, stellten wir Querschnitte von gefärbten Fasern dar durch Einbetten des Faserbündels in Glyceringelatine und nachheriges Schneiden mit dem Mikrotom. Den vielleicht störenden Einfluss des Härtungsmaterials bei der Untersuchung zu vermeiden, wurden die Schnitte längere Zeit mit destillirtem Wasser gewaschen und die so erhaltenen Präparate, ohne sie einzuschliessen, aufbewahrt. — Die Untersuchung wurde bei polarisiertem und gewöhnlichem Licht vorgenommen, es zeigte sich aber bei keiner Probe Doppelbrechung. Während bei Wolle, die 1. mit Krystallviolett, 2. mit Malachitgrün gefärbt worden war, die Schnittflächen vollständig homogen mit dem Farbstoff durchsetzt waren, zeigten Baumwollfärbungen mit Congo und Benzoazurin die grösste Intensität der Färbung im Lumen, entsprechend der Weber'schen Anschauung von dem Zustandekommen derselben. — Von gefärbter Seide wurden zwei Sorten untersucht, eine gewöhnliche Fuchsinfärbung, die sich als völlig homogen erwies, und andererseits die verschiedenen Stadien eines *schwarz gefärbten Stranges*. Hierbei zeigte sich, dass das Eisen vollständig gleichmässig die Faser durchsetzte, während das darauf folgende Berlinerblau nur die äussere Schicht in Form eines concentrischen Ringes ausgefärbt hatte. Eigenthümlicherweise war in dem mittleren, scheinbar ungefärbten Theil die vom Eisen herrührende Gelbfärbung verschwunden, vermutlich für das Auge aufgehoben durch eine Spur eingedrungenen Blaus. Der nachfolgende, mit Catechu behandelte schwarze Strang zeigte unter dem Mikroskop dieselbe Erscheinung wie der vorhergehende, nur war der blaue concentrische Ring etwas verstärkt. Wie es scheint, wirkt ein Theil des zuerst eingedrungenen Farbstoffes als eine Art von Filter für den nachfolgenden, so dass vielleicht nach erfolgter Sättigung der äusseren Schicht erst ein wei-

teres Eindringen stattfindet. Thatsächlich war es möglich, durch Betupfen des Schnittes mit einer Lösung von Ferrocyankalium die ganze Schnittfläche blau zu färben.

Waren diese Versuche auch nicht sehr fruchtbringend, so viel scheinen sie doch darzuthun, dass bei Farbstoffen, bei denen eine chemische Bindung annehmbar ist, die Faser sich homogen anfärbt, während dies bei mechanischer Aufnahme nicht eintritt, entsprechend dem langsamen Vordringen der Lösung durch Capillarwirkung. Für die Webersche Theorie der substantiven Baumwollfärbungen dürften sie aber direct beweisend sein.

Um endlich für die Angaben von Georgievics und Knecht über die Spaltung der Farbsalze beim Färben neue Beweise bringen zu können, wurden deren Untersuchungen auf weitere Körper ausgedehnt und zwar verwendeten wir dazu Farbstoffe mit möglichst hoch molecularen Säurebezug. Basenkomponenten. Als solche leisteten gute Dienste die speciell für diese Arbeit dargestellten Farbsalze der basischen Farbstoffe mit Palmitin- und Stearinäure und andererseits die Salze von sauren Farbstoffen mit organischen Basen. Bei den ersten war der quantitative Nachweis der Säure ein sehr einfacher. Die mit dem Salz gefärbte Seidenfaser wurde in Salzsäure gelöst; war noch Fettsäure mit auf die Faser gegangen, so musste sie hierbei zum Vorschein kommen; um auch eventuell vorhandene Spuren nachzuweisen, wurde die salzaure Lösung mit Äther ausgeschüttelt und dieser verdunstet. Es zeigte sich in jedem Falle, dass, wenn die Faser nach dem Färben durch Benzol gezogen wurde, um mechanisch adhärende Säure zu entfernen, keine Spur von Fettsäure mehr auf der Faser blieb. Das Resultat stimmte somit mit denen Knecht's und Georgievics' überein. Das Farbsalz spaltet beim Färben quantitativ seine Säure ab unter Zurücklassung derselben in dem Farbbad. Im Gegensatz zu diesem indirekten Verfahren wurde für die sauren Farbstoffe zum Nachweis der eventuell abgespaltenen Base die directe Bestimmung durch Wägen vorgenommen und zwar wurde als Versuchsobject das Benzidinsalz von Naphtolgelb S verwendet, einerseits auf Wolle, andererseits auf Seide. Folgendes sind die erzielten Resultate:

1. Abgewogen für Wolle 0,5 g.
Gefunden im Bad 0,1824 g, Rückstand = 36,45 Proc.
Berechnet 0,1122 g, - = 22,42 Proc.

Da der Rückstand viel Zersetzungsprodukte von Wolle enthielt, die vermutlich das Mehrgewicht derselben bedingten, wurde der gleiche Versuch mit Seide vorgenommen:

2. Abgewogen für Seide 0,2000 g.

Gefunden im Bad	0,0454 g	= 22,68 Proc.
Berechnet	0,0448 g	= 22,42 Proc.

Auch bei den sauren Farbstoffen tritt somit beim Färbeprozess eine Spaltung ein, wenigstens bei den Salzen mit organischen Basen, was immerhin sehr für die Salzbildung auf der Faser spricht.

Als weitere Stütze für die Annahme von chemischer Bindung der Farbstoffe durch die Faser dürfte wohl die Existenz der citirten Farbsalze mit hoch molecularen, relativ schwachen Säuren bez. Basen gelten. Wie schon erwähnt, wurden deren eine grössere Anzahl für diese Arbeit dargestellt und zwar zu dem Zwecke, um nachzuweisen, dass einerseits die Farbbasen im Stande sind, mit relativ schwachen Säuren oder gar deren Amidoderivaten beständige Verbindungen zu liefern, und andererseits zu zeigen, dass die Farbsäuren dasselbe mit schwachen Basen oder Amidosäuren zu thun vermögen. Dieser Versuch gelang. Im Folgenden seien die dargestellten Körper näher beschrieben.

I. Stearin- und palmitinsaure Salze.

Es wurde erst versucht, dieselben durch doppelte Umsetzung der Farbsalze mit den Kaliseifen dieser Säuren darzustellen, wobei sich aber bedeutende Schwierigkeiten ergaben. Zwar entstehen die erwarteten Verbindungen sofort beim Vermischen der beiden wässrigen Salzlösungen, bilden aber, obschon gänzlich unlöslich in Wasser, eine Emulsion mit der seifigen Flüssigkeit (auch bei überschüssigem Farbstoff), die jede Trennung durch Filtration unmöglich macht. Erst nach wochenlangem Stehen scheidet sich ein Theil des fettsauren Farbsalzes in compacteren Flocken aus; dieselben sind aber sehr unrein und widerstehen allen Reinigungsversuchen mit grosser Hartnäckigkeit. Nach zehnmaliger Reinigung aus Alkohol enthielt ein so dargestelltes Fuchsinsalz noch ziemlich bedeutende Mengen von Chlor, so dass ein anderer Weg eingeschlagen werden musste. Das Princip der nun angewendeten Methode ist eigentlich noch einfacher als das der ersten: es wurde die Base in die geschmolzene oder gelöste Säure eingetragen und das entstandene Salz gereinigt. Allein auch hier war die Ausführung nicht so bequem vorzunehmen, wie man erwarten sollte; das Product war nur sehr mühsam rein zu erhalten. Auch bei Anwendung der theoretischen Mengen der beiden Componenten blieb immer ein Theil derselben unverändert, namentlich erwies sich die freie Base als ein sehr lästiges Verunreinigungsmittel. Es wurde schliesslich folgendes Verfahren als

das beste befunden und in der Folge angewendet: etwa $1\frac{1}{4}$ Mol. an Säure wurden in einer Porzellanschale geschmolzen und hierauf 1 Mol. der äusserst fein pulverisierten (in der Kälte mit Ammoniak gefällten) Base unter stetigem Umrühren eingetragen. Nachdem die Schmelze einige Zeit in dünnflüssigem Zustande gehalten worden war, wurde erkalten gelassen und hierauf das Schmelzproduct in Alkohol gelöst. Es wurde nun vorsichtig Wasser zugegeben, wobei sich erst die überschüssige Säure ausschied. Dieselbe wurde sorgfältig mit einem Glaslöffel abgeschöpft, bis sich keine Krystalle mehr davon zeigten, hierauf der Farbstoff durch mehr Wasser vollständig ausgefällt, nach dem Filtriren wieder in Alkohol gelöst und dieselbe Reinigungsprocedur noch 2 bis 3 Mal wiederholt. Hierbei ist jedes Erwärmen der Lösungen zu vermeiden, indem dadurch die Farbsalze sich zum Theil zu zersetzen scheinen, wenigstens zeigten sich nach stattgehabter Erwärmung stets wieder die Krystalle der Fettsäuren auf der Oberfläche der Flüssigkeit.

Die so erhaltenen Farbsalze stellen Pulver dar, die beim langsamen Verdunsten der Lösungen mit dem charakteristischen Metallglanz der mineralsauren Salze erhalten werden können. Krystallisirversuche scheiterten immer; auch bei sehr starker mikroskopischer Vergrösserung konnte keine krystallinische Structur nachgewiesen werden.

In unreinem Zustande sind diese Körper vermutlich schon lange bekannt; sie sind wahrscheinlich in den sogenannten Basalfarben enthalten, die zum Trockenfärben von Sammet u. a. m. benutzt werden. Diese, die vermutlich die von uns studirten Salze enthalten, zeigen wie die letzteren die Eigenschaft, sich in Benzol zu lösen, was sie gerade zur Anwendung für den beabsichtigten Zweck befähigt. Der Sammet wird damit in der Weise gefärbt, dass man ihn in der Benzollösung der Farbstoffe umzieht, bis der gewünschte Effect erreicht ist, und hierauf noch durch ein Benzolbad passirt, offenbar um die anhängende Fettsäure zu entfernen.

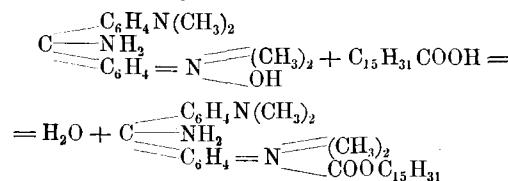
Von den fettsauren Salzen, die wir dargestellt haben, zeigen alle die Eigenthümlichkeit der Benzollöslichkeit, mit Ausnahme derjenigen von Para-Rosanilin und Neu-Rosanilin. Sie haben alle einen bestimmten Schmelzpunkt; einige schmelzen nicht scharf. Bei einer gewissen Temperatur, die unter dem Schmelzpunkt liegt, sintern sie zusammen und verbleiben so, bis zu dem mehr oder weniger scharf erkennbaren Punkt, wo das eigentliche Schmelzen eintritt. Im Folgenden seien diese Salze einzeln aufgeführt.

A. Palmitate.

1. Auraminsalz.

Die Darstellung dieses Körpers geschieht nach der beschriebenen Methode, nur muss man hier ganz besonders darauf achten, dass alle Proceduren kalt vorgenommen werden; wenn das nicht geschieht, so tritt ähnliche Zersetzung ein, wie bei dem gewöhnlichen Auraminsalz, es spaltet sich Ammoniak ab unter Bildung eines Benzophenonderivates. Die Vereinigung von Base und Säure bewirkt man daher hier besser durch einfaches Zusammenreiben in der Kälte unter Befeuchten mit Alkohol.

Die Reactionsgleichung ist wie folgt zu formuliren, wobei zu bemerken ist, dass die Basen, weil kalt gefällt, immer in der Ammoniumform angenommen werden:



Das Salz schmilzt bei 57° , ist ein orangefärbtes Pulver, das sich leicht in Alkohol löst, ebenso in Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, schwieriger in Äther. Die Lösungen sind gelb gefärbt.

Analyse:

- a) 0,200 g Substanz ergaben 0,5578 g CO_2 und 0,1770 g H_2O .
- b) 0,2 g Substanz ergaben 14,9 cc N bei 16°C . und 716 mm Druck.

Berechnet für $\text{C}_{33}\text{H}_{51}\text{N}_3\text{O}_2$:	Gefunden:
N = 8,06 Proc.	8,3 Proc.
C = 76,00	76,00
H = 9,78	9,88

Das Molekulargewicht, nach der Siedemethode in Benzol bestimmt, ergab die Zahl 510, die berechnete beträgt 521.

2. Neurosanilinsalz.

Die Darstellung weicht nicht von der allgemeinen Methode ab. Der Körper ist ein Pulver, das beim Ausfällen aus Lösungsmitteln eine violettröthe Färbung zeigt; dasselbe nimmt beim Schmelzen die bekannte, metallisch grüne Oberflächenfarbe der Fuchsin-salze an, mit welcher es auch erhalten wird, wenn man dasselbe durch Verdunstenlassen einer Lösung gewinnt. Das Salz schmilzt bei 79° , löst sich leicht in Alkohol, Aceton, Chloroform, ist dagegen unlöslich in Ligroin und Benzol¹⁾.

¹⁾ Mit Bezug auf die Analysenresultate dieses und der übrigen Salze verweisen wir auf die Dissertation des Herrn Rötheli, S. 65 u. ff.

3. Pararosanilinsalz.

Der Körper zeigt äusserlich dieselben Eigenschaften wie das Salz des Neurosanilins. Er ist gleich diiesem löslich in Aceton, Chloroform, Alkohol, unlöslich in Benzol, Ligroin, Schwefelkohlenstoff. Die Löslichkeit ist geringer als bei andern Repräsentanten der Fuchsingruppe, analog dem Verhalten der gewöhnlichen Farbstoffe. Der Schmelzpunkt des Salzes liegt bei 85° .

4. Nachtblaualsalz.

Die Darstellung geschieht nach der allgemeinen Methode. Der Körper wird erhalten in Form eines dunkelblauen Pulvers, dessen Schmelzpunkt bei 88° liegt. Er ist löslich in Alkohol und Chloroform mit blauer Farbe, die Lösung in Aceton ist violett gefärbt, während die Lösungen in Benzol, Ligroin, Äther und Schwefelkohlenstoff eine tiefrote Färbung zeigen.

5. Krystallviolettsalz.

Die Methode der Darstellung ist analog der der übrigen dieser Salze. Der Körper ist ein violettes Pulver, das sich leicht löst in Alkohol, Aceton, Chloroform, Ligroin mit violetter Farbe, in Äther roth, in Schwefelkohlenstoff blau. Der Schmelzpunkt liegt bei 140° .

6. Victoriablau-B-Salz.

Diese Verbindung wird dargestellt gleich den übrigen, sie schmilzt bei 99° . Der Körper besitzt ungefähr die Farbe des salzauren Salzes, dunkelblau, und ist in Alkohol löslich mit blauer, in Chloroform mit violetter, in Aceton mit blauvioletter, in Benzol mit rother, in Ligroin mit rother Farbe.

7. Salz von Victoriablau 4 R.

Das Salz ist ein röthlichblau Pulver, welches einen Schmelzpunkt von 80° besitzt. Sein Verhalten zu Lösungsmitteln stimmt mit demjenigen des Salzes von Victoriablau B überein. Die Lösung in Alkohol ist blau, in Chloroform und Aceton violett, in Benzol und Ligroin roth.

[Schluss folgt.]

Über Abwässer von der Ammoniaksodafabrikation.

Von
G. Lunge.

Herr K. W. Jurisch hat sich neuerdings an verschiedenen Stellen d. Ztsch. (1897, 749; 1898, 130 und 132) über die Kritik geäussert, welche ich an einigen seiner Zah-

lenangaben über Abwässer von der Ammoniaksodafabrikation in meinem Handbuche der Soda-fabrikation vorgenommen habe. Eine längere Störung meiner Gesundheit hat mich bisher verhindert, davon Notiz zu nehmen; selbst die mir von Herrn Jurisch freundlich zugesandten Sonderabzüge sind mir erst vor Kurzem zugekommen. Inzwischen hat aber Herr Schreib, der schon vor mir eine ganz ähnliche Kritik ausgeübt hatte, Herrn Jurisch in d. Zsch. 1898, 274 eine so gründlich widerlegende Antwort gegeben, dass ich es mir und dem Leser ersparen kann, nochmals auf diesen Gegenstand einzugehen; hieran können auch die Bemerkungen von Jurisch S. 318 und 415 d. Z. nichts ändern.

Wenn ich mir nun doch ein Wort erlaube, so geschieht dies nur, um Verwahrung einzulegen gegen eine recht starke Entstellung, die Herrn Jurisch auf S. 132 untergelaufen ist. Zu einem Satze aus meiner „Soda-industrie“ (III, 111): „Das Ammoniak auf Null zu bringen, und noch dazu immer, wie dies angeblich zu La Madelaine 1882 bis 1883 geschah, ist wohl nirgends in Wirklichkeit gelungen“, macht Jurisch folgende Bemerkung: „Lunge kann hiergegen“ (d. i. gegen Vernachlässigung sehr kleiner Mengen von Ammoniak in den Abwässern) „um so weniger etwas einzuwenden haben, als er es gern als sein besonderes Verdienst hervorhebt, die dritten Decimalen analytischer Resultate Anderer zu beseitigen, also für 0,004 nothwendigerweise Null setzt.“

Hieran ist so viel richtig, dass ich in meiner „Soda-industrie“ an vielen Stellen die dritten, unter Umständen auch die zweiten Decimalen der Procente bei Wiedergabe der Analysen von Jurisch und anderen Chemikern weggelassen habe, und dies auch in Zukunft thun werde, nämlich da, wo die uns zur Verfügung stehenden analytischen Methoden schon in der ersten oder zweiten Stelle der Procente unsichere Resultate ergeben. Ich muss es eben für unwissenschaftlich und geradezu irreführend ansehen, in solchen Fällen die Berechnung auf drei Stellen oder noch weiter durchzuführen. Jurisch möge mir nachweisen, wo ich diese mir selbstverständlich scheinende Ansicht und das darauf gegründete Verfahren als „mein besonderes Verdienst“ hervorgehoben habe. Wenn er aber behauptet, ich müsse folgerichtig einen bei der Analyse gefundenen Betrag einer Substanz von 0,004 (mag das Prozent oder g im Liter bedeuten) gleich Null setzen, so wirft er in ganz ungehöriger Weise zwei himmelweit verschiedene Dinge zusammen und construirt daraus künstlich