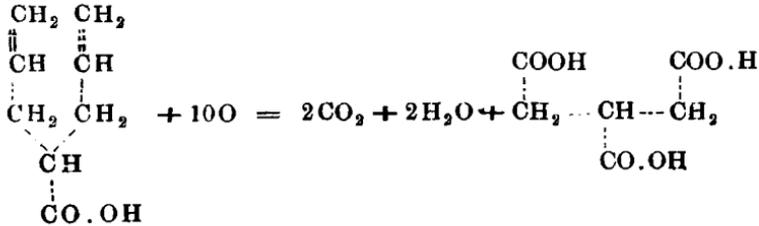


Das Kaliumsalz ist höchst zerfliesslich, das Bariumsalz reicht löslich und amorph. Das Calciumsalz hat die Formel  $(C_8 H_{11} O_2)_2 Ca + 2 H_2 O$ , krystallisirt in Blättchen und ist in heissem Wasser schwerer löslich, als in kaltem. Dem fast unlöslichen Silbersalz kommt die Formel  $C_8 H_{11} O_2 Ag$  zu. Es krystallisirt in glänzenden, ziemlich lichtbeständigen Schüppchen.

Da Fr. Zoidler aus Allylessigsäure durch Oxydation Bernsteinsäure erhielt, so lässt sich die Diallylessigsäure möglicherweise zu Tricarballylsäure oxydiren:



Ich habe bis jetzt nur die Einwirkung des Kaliumpermanganates vollkommen durchgeführt und dabei als einzige Oxydationsprodukte Kohlensäure und Oxalsäure gefunden. Gegenwärtig mit der Einwirkung gelinder wirkender Mittel und mit der Oxydation der Tricarballylsäure selbst beschäftigt, behalte ich mir weitere Mittheilungen vor.

**491. M. Reimann: Die Rolle der Schwefelmilch in der Färberei.**  
(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser)

Vor Jahren wies ich nach, dass die Fähigkeit poröser Körper, Farbstoffe anzuziehen für die Färberei von Wichtigkeit ist, sobald der poröse Körper nur eine weisse, resp. helle Farbe hat. Ich zeigte, dass gefällte Kieselsäure, in einem Faserstoffe niedergeschlagen, welcher substantive Farbstoffe, beispielsweise Anilinfarben, nicht anzuziehen vermag, dieselben sofort zur Aufnahme dieser Pigmente befähigt. Gerade die Kieselsäure hat seitdem in der Baumwollenfärberei zur Fixirung substantiver Farbstoffe (Anilinfarben) praktische Anwendung gefunden. Selbst geätztes Glas, ja sogar mattgeschliffene Glasplatten sind, wie ich damals nachwies, im Stande, substantive Farbstoffe, als deren Typus Anilinfarben gelten können, anzuziehen und dauernd festzuhalten.

Die Verwendung des Anilingrüns in der Wollenfärberei stiess bekanntlich auf Schwierigkeiten, weil der beispiellos lösliche Farbstoff sich auf der Wolle ohne Weiteres nicht fixirt; ganz abweichend von allen andern Anilinfarbstoffen, welche mit Begierde von der Wollenfaser aufgenommen werden. Man half sich zuerst damit, den grünen Farbstoff durch Zusatz von Alkalien in der Flotte in feinsten Form

niederzuschlagen, resp. in einen Zustand zu versetzen, in welchem er sich leicht niederschlägt und von der Wollenfaser aufgenommen wird, um dann die schmutzig grün gefärbte Wolle für die Avivage durch ein säurehaltiges Bad passiren zu lassen.

Diese Methode hatte indessen den Uebelstand, dass bei der Säurepassage viel Farbstoff abgezogen wurde, auch das Nüanciren bei Anwendung des alkalischen Bades sehr schwer ist.

Durch einen Zufall fand man, dass Wolle, wenn sie in etwa 80° C. warmer Lösung von unterschwefeligsauerm Natron, versetzt mit dem entsprechenden Quantum Salzsäure, einige Zeit behandelt wurde, den grünen Anilinfarbstoff mit Leichtigkeit aufnahm.

Dadurch waren alle Schwierigkeiten gehoben. Es wurde bisher nicht festgestellt, welchem Umstände die eigenthümliche beizende Wirkung der mit Salzsäure versetzten Lösung von unterschwefeligsauerm Natron zuzuschreiben sei.

Allerdings liegt die Vermuthung nahe, der präcipitirte Schwefel, die Schwefelmilch, spiele hier dieselbe Rolle des porösen Körpers bei der Wolle, welche ich für die Kieselsäure bei anderen Farbstoffen nachwies. Wirklich hatte man vor Bekanntwerden der oben beschriebenen Methode auch Wolle mit Kieselsäure präparirt, um so zur Aufnahme von Anilingrün zu befähigen. Die Vermuthung lag also nahe, die Schwefelmilch wirke wie die Kieselsäure, d. h. wie ein poröser Körper. Indessen fehlte immer noch der directe Nachweis, dass die Schwefelmilch dieselbe Rolle übernehme.

Ich habe, um den directen Beweis dafür zu führen, eine Reihe kleiner Wollensträhnen, nachdem sie durch Waschen nach der in der Färberei üblichen Manier vorbereitet waren, eine halbe Stunde erhitzt in einer 70° C. warmen Anflösung von 1 Gr. unterschwefeligsauerm Natron in 1 Liter Wasser versetzt mit 1 Gr. Salzsäure. Die zuerst trübe Flüssigkeit wird nach dem Einführen der Wolle immer klarer und enthält schliesslich so wenig präcipitirten Schwefel, dass sie nur noch leise opalisirt. Dies ist schon ein Beweis für die Anziehung des präcipitirten Schwefels durch die Wolle. Nach dem Trocknen zeigt die Wolle dem entsprechend eine entschieden gelbliche Färbung, welche beim Vergleich der behandelten mit frischer Wolle sofort ins Auge springt.

Von drei Strähnen der getrockneten Wolle legte ich die eine einige Stunden in Schwefelkohlenstoff ein. Darauf stellte ich ein Bad aus Anilingrün in der in der Färberei sonst üblichen Weise her. In dieses Bad brachte ich die mit Schwefelkohlenstoff behandelten abgedrückte und völlig getrocknete Wolle zugleich aber eine zweite Strähne der mit Schwefelmilch, aber nicht mit Schwefelkohlenstoff behandelten Wolle und schliesslich eine dritte Strähne, welche nur gewaschen, aber nicht angesotten war. Beim Ausfärben dieser drei Strähnen in

einem und demselben Bade blieb 3 fast ungefärbt, 1 und 2 dagegen färbten sich in gleicher Nüance.

Damit ist festgestellt, dass der Schwefelkohlenstoff von dem auf der Wolle vorhandenen Schwefel nichts abziehen vermag, und wirklich ist es bekannt, dass der präcipitirte Schwefel unlöslich in Schwefelkohlenstoff ist.

Es wurde nun eine vierte Strähne mit Schwefelmilch behandelte Wolle mit verdünnter Natronlauge gekocht. Die Wolle wurde dabei gelblich und rauh, wie es beim Kochen von Wolle mit ätzenden Alkalien stets geschieht. Die Strähne 4 wurde zusammen mit einer fünften Strähne, welche nur mit Schwefelmilch angesotten war, in einem Anilingrünbade gefärbt. Dabei färbte sich zuerst 4 gar nicht, 5 aber nahm sofort die Farbe an. Bei Zusatz von mehr Farbstoff aber nahm 4 beinahe eben soviel Farbstoff auf, als 5.

Dies ist nicht auffällig. Ich erwähnte oben, Anilingrün gehe in alkalischer Lösung ohne Weiteres auf unpräparirte Wolle auf. Die Spur Aetznatron, welche auch nach dem Waschen in der Wollenfaser zurückgeblieben war, reichte aus, das Bad ein wenig alkalisch zu machen und damit eine Fixirung des Grüns wenn auch in schmutziger Nüance, zu bewirken.

Um der Wolle auch noch diese Spur Alkali zu nehmen, wurde eine sechste Strähne Wolle zuerst mit Schwefelmilch angesotten, gespült, mit Natronlauge gekocht, wieder gespült und schliesslich mit ganz verdünnter Salzsäure behandelt. Die gelbliche Wolle nahm sofort die ursprüngliche weisse Farbe an, und es war die Entwicklung einer Spur Schwefelwasserstoff bemerkbar. Die Strähne wurde dann sehr gut gewaschen und mit einer andern siebenten Strähne, welche nur mit Schwefelmilch angesotten war, in einem Bade aus Anilingrün ausgefärbt. Dabei färbte sich 7 sofort und gut grün, 6 nahm gar keinen Farbstoff an, erschien indessen, als dem Bade ein Ueberschuss von Anilingrünlösung zugesetzt wurde, ebenfalls grün. Darüber fliessendes Wasser nahm indessen diese Scheinfärbung vollkommen fort und hinterliess die fast rein weisse Strähne.

Es ist zu bemerken, dass sich 7 in dem letzten Bade ein wenig schwerer färbte, als es unter gewöhnlichen Umständen zu geschehen pflegt. Ich schreibe dies der geringen Spur Salzsäure zu, welche die Strähne 6, obgleich gewaschen, dennoch mit in das Bad hineinbrachte.

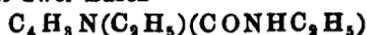
Das Obige beweist, dass Wolle, mit Schwefelmilch angesotten, das Anilingrün annimmt, nachdem der präcipitirte Schwefel aber wieder entfernt ist, zur Aufnahme von Anilingrün unfähig wird. Es ist mithin die Wolle offenbar durch den Niederschlag des Schwefels für die Aufnahme von Anilingrün vorbereitet. Dass der Schwefel in Form des präcipitirten Schwefels oder der Schwefelmilch auftritt, ist dadurch erwiesen, dass Schwefelkohlenstoff bei seiner Einwirkung auf

die gebeizte Wolle das Verhalten derselben zu Anilingrönlösung in keiner Weise zu modificiren im Stande ist. In neuerer Zeit wird auch das Eosin und dessen Derivate mit Schwefelmilch auf Wolle fixirt. Ich werde auch hier feststellen, ob die Rolle der Schwefelmilch dieselbe ist wie bei Anilingrün, ebenso will ich die Möglichkeit einer Benutzung der Schwefelmilch zur Beizung von Baumwolle und anderen für gewisse substantive Farbstoffe unempfindlichen Faserstoffen einer genaueren Untersuchung unterwerfen.

**492. Chichester A. Bell und E. Lapper: Ueber die trockene Destillation der Ammoniumsalze der Zuckersäure.**

(Eingegangen am 12. November.)

Im letzten Hefte dieser Berichte <sup>1)</sup> hat der Eine von uns gezeigt, dass man durch die Einwirkung der Wärme auf verschiedene primäre schleimsaure Amine eine Reihe von Körpern erhält, welche als Substitutionsprodukte der Base Pyrrol  $C_4H_5N$  betrachtet werden können. So bilden sich bei der Destillation von schleimsaurem Aethylamin neben Aethylpyrrol zwei Basen



und



welche sich durch die Einwirkung von Kali leicht in zwei (resp. ein- und zweibasische) Säuren überführen lassen, deren Eigenschaften und Zusammensetzung den Formeln



und



entsprechen. Beim einfachen Erhitzen zerfallen diese beiden Säuren in Aethylpyrrol  $C_4H_5N(C_2H_5)$  und Kohlensäure. Die zweite dieser beiden Säuren ist von besonderem Interesse, da ihre Darstellung zeigt, dass die Bildung der Pyrrolgruppe aus Schleimsäure,



ohne Abtrennung der beiden Carboxylgruppen stattfinden kann.

In der Hoffnung, einiges Licht auf die Isomerie der Schleimsäure und Zuckersäure werfen zu können, haben wir die Saccharate des Ammoniums und Aethylamins der trockenen Destillation unterworfen. Es schien uns sehr wahrscheinlich, auf diesem Wege mit den Schleimsäurederivaten isomere Körper zu erlangen. Obgleich nun unsere Annahme sich nicht ganz verwirklicht hat, so haben nichtsdestoweniger unsere Versuche eine interessante Differenz zwischen den beiden Säuren ergeben, welche überdies künftig in Bezug auf die Bestimmung ihrer Constitution von Wichtigkeit sein kann.

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1861.