

#### 48. L. Schreiner: Ueber die Siedepunkte der Ester und Aether-Ester der Oxysäuren.

[Mittheilung aus dem neuen chemischen Laboratorium in Tübingen.]

(Eingegangen am 31. Januar.)

Die Siedepunkte der bis jetzt bekannten Ester und Aether-Ester der Oxysäuren zeigen ganz merkwürdige, von allen bekannten Siedepunktregeln abweichende Verhältnisse.

Auf Veranlassung und Wunsch des Hrn. Lothar Meyer habe ich eine Anzahl jener Verbindungen dargestellt und insbesondere ihre physikalischen Eigenschaften studirt.

Ich fand folgende Siedepunkte:

##### I. Glycolsäureverbindungen.

		Aether.				
		OH	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	
Ester	}	OH	—	178 <sup>0</sup>	199 <sup>0</sup>	?
		CH <sub>3</sub>	151.2 <sup>0</sup>	132.5 <sup>0</sup>	152 <sup>0</sup>	178 <sup>0</sup>
		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	160 <sup>0</sup>	138.6 <sup>0</sup>	158.4 <sup>0</sup>	184.5 <sup>0</sup>
		C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	170 <sup>0</sup>	147 <sup>0</sup>	166 <sup>0</sup>	192 <sup>0</sup> .

##### II. Milchsäureverbindungen.

		Aether.		
		OH	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
Ester	}	OH	—	?
		CH <sub>3</sub>	144.8	?
		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	154.5 <sup>0</sup>	135.5 <sup>0</sup>

##### III. Buttersäureverbindungen.

$\alpha$ -Oxybutters. Aethyl	167 <sup>0</sup>
Methoxybutters. Aethyl	148 <sup>0</sup>
Aethoxybutters. Aethyl	168,5 <sup>0</sup>
Oxisobutters. Aethyl	151 <sup>0</sup> 1)
Aethoxisobutters. Aethyl	155 <sup>0</sup> 2).

Diese Siedepunkte sagen aus, dass der Methyläther eines Oxysäure-Esters um etwa 20<sup>0</sup> niedriger siedet als dieser, und dass der Siedepunkt eines jeden Aethyläthers mit dem des entsprechenden Esters nahezu gleich hoch liegt. Dass ferner der Siedepunkt eines Aether-Esters bei Vergrößerung des alkoholischen Alkyls um CH<sub>2</sub>, analog den Siedepunkten der sogenannten gemischten Aether der normalen Alkohole, um etwa 20<sup>0</sup>, bei gleicher Vergrößerung des sauren Alkyls

1) Paul, Dissertation Tübingen 1876.

2) Waldbaur, Dissertation Tübingen 1878.

aber nur um etwa  $10^{\circ}$  steigt, während die Siedepunkte der Fettsäure-Ester unter gleichen Umständen um ungefähr  $20^{\circ}$  steigen.

Ueber die Darstellung dieser Verbindungen und einen Versuch zur Erklärung ihrer Siedepunktverhältnisse, verweise ich auf eine demnächst in den Liebig'schen Annalen erscheinende, ausführliche Abhandlung gleichen Titels sowie auf meine Inauguraldissertation. Tübingen, den 29. Januar 1879.

#### 49. M. Reimann: Ueber Chromschwarz auf Wolle.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Seit längerer Zeit benutzt man das Chromschwarz als billigstes Schwarz in der Wollenfärberei. Zu diesem Zwecke kocht man zuerst die Wolle in einer schwachen Lösung von doppeltchromsaurem Kali unter Zusatz von etwas Schwefelsäure. Von letzterer wird nur so viel verwendet, dass nur aus einem Theil des Salzes freie Chromsäure abgeschieden wird. Man färbt dann im Blauholzbade aus. Obiger Sud wurde später durch Zusatz von Weinstein und schliesslich durch Zusatz von Kupfervitriol ergänzt. Durch Ansieden der Wolle mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure allein wird zum Theil Chromalaun gebildet. Der frei werdende Sauerstoff geht an die Wolle und oxydirt diese. Daher das harte Gefühl so behandelter Wolle. Ein Theil der frei gewordenen Chromsäure bleibt indessen auf der Faser, um nachher das Chromogen des Blauholzes in den eigentlichen Farbstoff, das Hämatein, überzuführen. Die auf der Faser haftende Chromsäure lagert aber bei nicht vorsichtiger Behandlung der angesotteten Waare ungleichmässig Chromoxyd auf der Wolle ab, so dass letztere sich nacher ungleichmässig färbt. Das Sudbad, in welchem die Wolle gekocht wurde, hat nachher eine gelbe Farbe, ein Zeichen, dass freie Chromsäure darin enthalten ist. Bei Zusatz von Weinstein wird die ausgeschiedene Chromsäure sofort auf Kosten des ersteren zu Chromoxyd reducirt. Das Sudbad wie die gesottene Wolle zeigen daher in diesem Falle eine grünliche Färbung. Der der Zersetzung durch die Chromsäure entgangene Weinstein übernimmt dem gebildeten Chromalaun gegenüber dieselbe Rolle, welche er beim Ansud mit Weinstein und Thonerdealaun spielen würde. Immer aber muss ein wenig Chromsäure frei auf der Faser haften, soll ein wirkliches Schwarz entstehen. Setzt man Kupfervitriol zu dem eben beschriebenen Sud, so wirkt dieser als Oxydationsmittel im Sinne der Chromsäure; gleichzeitig aber erzeugt das Kupferoxyd mit dem Blauholzfarbstoffe eine blaue Verbindung, welche dem erhaltenen Schwarz einen angenehm bläulichen Ton verleiht.