

aber nur um etwa 10° steigt, während die Siedepunkte der Fettsäure-Ester unter gleichen Umständen um ungefähr 20° 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.

Neuerdings versuchte man Chromschwarz durch Ansieden mit einem Gemisch von Chromalaun und Weinstein unter nachheriger Ausfärbung mit Blauholz herzustellen. Man ging von der Ansicht aus, es würde sich das Chromoxyd hier fixiren wie die Thonerde des Thonerdealauns bei Gegenwart von Weinstein. Dies geschieht allerdings; da aber das nöthige Oxydationsmittel fehlt, so erhält man nicht Schwarz, sondern Schiefergrau. Sobald man aber irgend ein Oxydationsmittel hinzugefügt, erhält man Schwarz und zwar nicht nur durch Ansieden und nachheriges Ausfärben, sondern sogar durch Behandlung in einem Bade, d. h. einem solchen, welches Chromalaun, Weinstein und Blauholzabkochung zusammen enthält. Als Oxydationsmittel wurde zunächst ein Gemisch aus einer Lösung von chromsaurem Kali und Schwefelsäure verwendet, dann aber auch Kupfervitriol.

Aus Obigem lässt sich der praktische Schluss ziehen, dass man das bisher verwendete chromsaure Kali zum Theil durch Chromalaun ersetzen kann. Dies hat für die praktische Färberei insofern Interesse, als der Chromalaun ein lästiges Nebenprodukt vieler chemischer Fabrikationen ist, das bisher nur schwer Absatz fand. Es braucht hier auch nicht krystallisirter Chromalaun angewendet zu werden, sondern die in den chemischen Fabriken gewonnenen, schwer krystallisirenden Chromalaunlösungen können in dem Maasse benutzt werden, als sie Trockensubstanz enthalten.

Es ist bekannt, dass Eisensalze, besonders Eisenvitriol, mit Weinstein und Kupfervitriol zusammen unter Ausfärbung mit Blauholz auf Wolle ein gutes Schwarz, das sogenannte Sedanschwarz, ergeben.

Es liegt nun der Gedanke nahe, die Wirkungen des Chromalauns mit denen der Eisensalze zu verbinden. Einerseits erhält man dadurch das nothwendige Oxydationsmittel und kann den billigen Chromalaun allein ohne weiteren Zusatz verwenden, andererseits trägt die gebildete schwarze Verbindung des Blauholzfarbstoffes mit dem Eisenoxyd zur Tiefe der Farbe wesentlich bei. Die angestellten Versuche bestätigten diese Voraussetzung.

Wolle, mit einem Gemisch aus Chromalaun, Eisensalaun und Weinstein angesotten, und im Blauholzbade ausgefärbt, erhielt ein gutes Schwarz. Ein ähnliches Resultat erhielt man sogar durch Kochen der Wolle in einem Bade, das ausser den drei genannten Sudsalzen schon das nöthige Quantum Blauholzabkochung enthielt. Da der Eisensalaun, sobald nur Nachfrage danach ist, zu sehr billigen Preisen hergestellt werden kann, so dürfte die Befolgung dieses Weges zur Erzeugung des sogenannten Chromschwarz zunächst pecuniäre Vortheile bieten. Da in dem Sud nur neutrale Salze vorhanden sind, besonders die Schwefelsäure vollständig gebunden ist, so bleibt der Wolle ihre Weichheit, welche bei Herstellung von Chromschwarz sonst bedeutend

verloren geht. Das Chromschwarz sowohl wie das Eisenschwarz hat seine Tugenden wie seine Fehler. Zu den Tugenden des Chromschwarz gehört seine Beständigkeit gegen Säuren, zu seinen Nachtheilen das unangenehme Grünwerden durch Einwirkung von Luft und Licht, die geringe Beständigkeit gegen Alkalien (geringe Walkfähigkeit) und das Hartwerden der Wolle. Die genannten Nachtheile hat das Eisenschwarz nicht; dagegen widersteht es nicht den Säuren. Combinirt man nun auf obengedachte Art das Chrom- und das Eisenschwarz, so erhält man ein Chromschwarz, das walkfähig ist, durch Luft und Licht nicht grün wird, auch die Wolle nicht hart macht, während es andererseits den Vorzug des Eisenschwarz besitzt, d. h. beständig ist gegen die Walke und sogar gegen schwefelige Säure, was für manche Zwecke von nicht zu unterschätzender Wichtigkeit ist.

Die allgemeine Einführung dieses Schwarz würde die chemische Fabrikation auf lohnende Art von den als Rückstand vieler Prozesse verbleibenden, lästigen Chromsäurelösungen befreien.

50. C. Liebermann: Ueber die der Chryszinreihe angehörigen Anthracenverbindungen.

(Eingegangen am 27. Januar; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Vor Kurzem¹⁾ zeigte ich, dass man vom Anthracen durch folgende Umwandlungen zu Oxyanthrachinonen gelangen kann:

Anthracendisulfosäure	$C_{14}H_8(SO_3H)_2$
Dioxyanthracen	$C_{14}H_8(OH)_2$
Acetyldioxyanthracen	$C_{14}H_8(OC_2H_3O)_2$
Acetyldioxyanthrachinon	$C_{14}H_6O_2(OC_2H_3O)_2$
Dioxyanthrachinon	$C_{14}H_6O_2(OH)_2$

und lehrte damals zwei als Ausgangspunkte dienende Anthracendisulfosäuren kennen, von denen die eine, die ich jetzt mit α bezeichnen will, zum Chryszin, die andre, die β heissen mag, zum Anthrarufin führte. Die Verbindungen der β -Reihe habe ich schon damals gemeinschaftlich mit Boeck eingehender beschrieben, die der α -Reihe, welche ich kurz anzudeuten mich begnügte, sollen im Folgenden ausführlicher geschildert werden.

Bei den nachstehend beschriebenen Versuchen wurde überall von reinem, aus Benzol umkrystallisirten Anthracen ausgegangen, und die Mengenverhältnisse der Schwefelsäure sowie die Reactionstemperatur zwischen 30—70° vielfach variirt, theils um die Bedingungen zu finden unter denen Lincke's Monosulfosäuren entstehen, theils die, unter welchen namentlich α - oder β -Disulfosäure sich bildet und die grossen

¹⁾ Diese Berichte XI, 1610.