

447. L. Liechti und W. Suida: Ueber die Zusammensetzung der sogenannten Türkischrothöle.

(Eingegangen am 3. Oktober; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Auf Grund der wichtigen Rolle, welche die durch Einwirkung von Schwefelsäure auf verschiedene Oele erhaltenen löslichen Produkte in der Türkischrothfärberei sowie in der Färberei überhaupt spielen, war es uns von Interesse, die Zusammensetzung dieser so behandelten Oele kennen zu lernen, sowie ihr Verhalten gegenüber verschiedenen Agentien zu studiren.

Schon Frémy¹⁾ hatte die Einwirkung der Schwefelsäure auf Olivenöl und Oelsäure zum Gegenstand einer eingehenden Untersuchung gemacht, welche Untersuchung für damalige Verhältnisse sehr schöne Resultate ergab und uns bei der Ausführung dieser Arbeit eine höchst werthvolle Unterstützung bot. Ferner ist hier zu erwähnen, dass F. F. Runge im Jahre 1834 bereits bestrebt war, die mit Schwefelsäure behandelten Oele in die Färbereipraxis einzuführen²⁾.

Wir haben vor Allem die Einwirkung von Schwefelsäure auf Olivenöl und Ricinusöl studirt und hierbei möglichst reine Materialien in Verwendung genommen (Glycerintriöleat und Glycerintricinoleat). Die Einwirkung der Schwefelsäure auf die Oele sowie die Abscheidung der Reaktionsprodukte wurde in derselben Weise durchgeführt, wie dies in der Praxis geschieht³⁾.

Nachdem wir uns durch mehrere Versuche überzeugt hatten, dass die von dem Reaktionsprodukte getrennten kochsalzhaltigen Waschwässer etwa 80 pCt. der angewendeten Schwefelsäure enthielten und in demselben keine Spur von Glycerin aufzufinden war, schritten wir zur Untersuchung der Reaktionsprodukte. Die Trennung der in denselben enthaltenen Körper, welche Frémy nicht gelang, bot auch uns lange grosse Schwierigkeiten. Endlich führte uns die gleichzeitige Anwendung von Aether und reinem Wasser zum gewünschten Ziele. Die Reaktionsprodukte bestehen im Wesentlichen aus zweierlei Körpern, von denen die einen in Wasser leichter löslich sind als in Aether, die anderen sich gerade umgekehrt verhalten. So ist man durch Anwendung besagten Mittels im Stande, die zweierlei Körper, die in den Fraktionsprodukten sich vorfinden, quantitativ von einander zu trennen. Das eben angeführte gilt sowohl für die Produkte aus Olivenöl als für diejenigen aus Ricinusöl.

Zu erwähnen ist, dass in wässrigen Lösungen der löslichen Körper die unlöslichen Körper sich in nicht unbeträchtlichen Mengen auflösen,

¹⁾ Ann. Chim. Phys. 65, 121. — Ann. Chem. Pharm. 19, 296; 20, 50.

²⁾ Siehe Farben-Chemie, Bd. I, p. 213.

³⁾ Kolbe, Lehrbuch der organischen Chemie, Bd. II, p. 16.

ein Ueberschuss der letzteren Körper sich jedoch in einer solchen Lösung zu einer Emulsion vertheilt, welche sich erst nach tagelangem Stehen wieder in zwei Schichten trennt.

A. Wasserlösliche Körper.

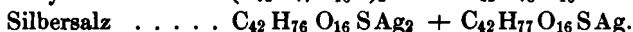
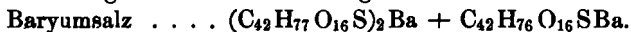
Die aus den wässrigen Lösungen durch Aussalzen mit Kochsalz gewonnenen ölartigen, schwefelhaltigen Körper sind saurer Natur, lösen sich ungemein leicht in Wasser und Alkohol, schwieriger in Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol und sind überhaupt leicht veränderlich. In wässrigen Lösungen mit den Acetaten der Erdalkali-, Erd- und schweren Metalle zusammengebracht entstehen theils zähflüssige schmierige, theils flockige unlösliche Metallverbindungen. Mit verdünnten Alkalien gekocht oder mit Wasser unter Druck erhitzt zersetzen sie sich sehr leicht und glatt unter Abscheidung von in Wasser unlöslichen Oxyölsäuren, Glycerin und Schwefelsäure. Sie addiren ferner ungemein leicht in der Kälte Brom und sind somit als ungesättigte Verbindungen charakterisirt.

Diese Körper zeigen überhaupt das Verhalten von zusammengesetzten Aethern.

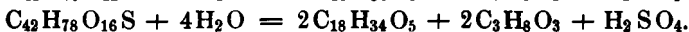
Den ausgeführten Analysen zufolge kommen den so gewonnenen Körpern sowie deren Salzen folgende empirische Formeln zu:

| | Körper aus | |
|-------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| | Glycerintrioleat | Glycerintricinoleat |
| Ester | $C_{42}H_{78}O_{12}S$ | $C_{42}H_{78}O_{16}S$ |
| Kupfersalz | $C_{42}H_{74}O_{12}SCu_2$ | $C_{42}H_{76}O_{16}SCu$ |
| Baryumsalz | $C_{42}H_{76}O_{12}SBa$ | — |
| Silbersalz | $C_{42}H_{76}O_{12}SAg_2$ | — |
| Aluminiumsalz | $(C_{42}H_{74}O_{12}S)_3Al_4$ | $(C_{42}H_{74}O_{16}S)_3Al_4$ |
| Zinksalz | $C_{42}H_{74}O_{12}SZn_2$ | — |

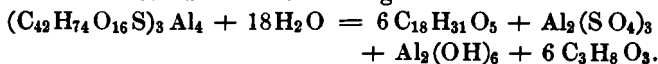
Die Baryum- und Silbersalze der Ester aus Glycerintricinoleat zeigten stets folgende Zusammensetzung:



Durch Einwirkung von Alkalien oder Wasser werden diese Ester nach folgenden Gleichungen verseift:

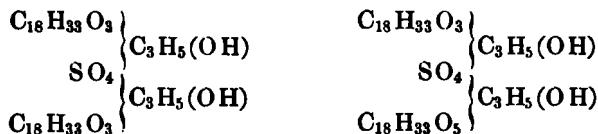


In ähnlicher Weise wird das Aluminiumsalz des Esters aus Ricinusöl durch Wasser unter Druck zerlegt:



Die so entstehenden Oxyoleinsäuren sind identisch mit den später zu beschreibenden, aus den Reaktionsprodukten direkt gewonnenen Säuren.

Dem Gesamtverhalten nach sind daher diese Ester als
 Oxyoleïnsäure-glycerin-schwefelsäureester resp. Trioxyoleïn-
 säure-glycerin-schwefelsäureester
 zu bezeichnen und lässt sich deren Constitution durch folgende Formeln
 veranschaulichen :



B. Aetherlösliche Körper.

Aus der von der wässrigen Flüssigkeit getrennten ätherischen Lösung lassen sich durch Verdunsten des Aethers leicht krystallinische Säuren gewinnen, welche schwefelfrei sind und sich in Wasser gar nicht, in Aether, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Benzol jedoch sehr leicht auflösen. In mit Alkali versetztem Wasser gelöst bilden sie schäumende, seifenähnliche Flüssigkeiten, die ohne Veränderung gekocht werden können. Fügt man zu solchen Lösungen die Lösungen der Acetate der Erdalkali-, Erd- und schweren Metalle, so entstehen theils schmierige, theils flockige, unlösliche Salze, welche sich durch grosse Löslichkeit in Aether auszeichnen und auch durch dieses Lösungsmittel gereinigt werden können; nur die Silbersalze bilden hierin eine Ausnahme. Wie schon Frémy beobachtete, zeigen diese Säuren die Neigung, saure Salze zu bilden, was insbesondere bei Gegenwart von freier Essigsäure der Fall ist.

Die Säure aus dem Olivenölpräparat zeigt den Schmelzpunkt von 56—58° C.; diejenige aus Ricinusölpräparat den Schmelzpunkt von 64° C.

Den Säuren sowie deren Salzen kommen folgende empirische Formeln zu:

| | Körper aus | |
|---------------------------------------|--|--|
| | Glycerintrioleat | Glycerintriricinoleat |
| Säure | $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_3$ | $(\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_5)$ |
| Kupfersalz (normales) | $(\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_3)_2\text{Cu}$ | $(\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_5)_2\text{Cu}$ |
| Kupfersalz (saures) | $(\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_3)_2\text{Cu}$ + $2\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_3$ | — |
| Baryumsalz (saures) | $(\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_3)_2\text{Ba}$ + $2\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_3$ | $(\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_5)_2\text{Ba}$ + $2\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_5$ |
| Calciumsalz (saures) | $(\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_3)_2\text{Ca}$ + $2\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_3$ | — |
| Aluminiumsalz (normales) | $(\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_3)_6\text{Al}_2$ | $(\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_5)_6\text{Al}_2$ |
| Silbersalz (normales) | — | $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_5\text{Ag}$ |

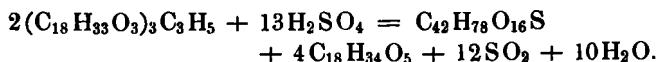
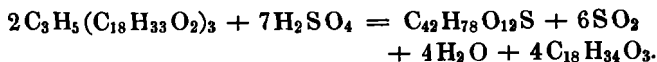
Diese Oxyoleinsäure und Trioxyoleinsäure addiren ebenfalls ungemein leicht Brom und sind somit ebenfalls als ungesättigte Körper anzusehen.

Ausser den angeführten Körpern sind in den Reaktionsprodukten von Schwefelsäure auf Glycerintrioleat und Glycerintriricinoleat keine weiteren Körper aufzufinden. Nach den erhaltenen Produkten zu urtheilen, muss man daher der Schwefelsäure eine dreifache Wirkung auf die Oele zuschreiben.

- Sie bewirkt a) einen Verseifungsprocess,
 b) eine Esterbildung und
 c) einen Oxydationsprocess.

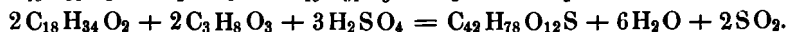
Die Annahme des Punktes c) wird durch das nicht zu verhindernde Auftreten von schwefliger Säure bestätigt.

Die Reaktionen verlaufen daher nach folgenden Gleichungen:



Um über den Oxydationsvorgang vollständige Aufklärung zu erhalten, versuchten wir durch Einwirkung von Schwefelsäure auf reine Oelsäure allein und auf ein Gemenge von Oelsäure und Glycerin durch Synthese einerseits die Oxyoleinsäure, andererseits den Oxyoleinsäure-glycerin-schwefelsäureester zu erhalten. Die Versuche, die in derselben Weise wie bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf die Oele ausgeführt wurden, bestätigten völlig unsere Vermuthungen. Die erhaltenen analysirten Körper sind vollkommen identisch mit den aus den Oelen gewonnenen.

Folgende Gleichungen veranschaulichen den Vorgang bei der Synthese dieser Körper:



Die Synthese dieses Esters liess uns vermuthen, dass auch andere mehratomige Alkohole mit Oelsäure und Schwefelsäure zusammengebracht derartige Ester zu bilden im Stande wären. Die ausgeführten Versuche bestätigten ebenfalls unsere Voraussetzung und haben wir so Ester aus

Mannit
 Traubenzucker
 Stärke
 Cellulose und
 Dextrin

hergestellt. Sie sind alle in Wasser löslich, geben Metallverbindungen und werden, durch kochende Alkalien unter Abscheidung von Oxyleinsäure zerlegt. Die hier herrschenden Verhältnisse sind jedoch insofern complicirt, als die Kohlehydrate selbst auch Veränderungen erleiden.

Gestützt auf die durch vorstehende Arbeit gewonnenen Resultate unternahmen wir eine Reihe von Beiz-, Färb- und Avivir-Versuchen mit dem jetzt meist gebrauchten Türkischrothöl (aus Ricinusöl), um in das Wesen des bis jetzt noch grösstentheils unaufgeklärten Vorganges der Türkischrothbildung einzudringen.

Die Versuche sind dem Abschlusse nahe, werden aber den Gegenstand einer später zu publicirenden separaten Arbeit bilden. Mit Vorliegendem bezwecken wir blos, die auf Grund der Resultate obiger Arbeit auszuführenden Versuche und zu erwartenden Folgerungen uns völlig vorzubehalten und beschränken uns darauf, mit wenigen Worten die Vorgänge des Neutürkischroth-Processes zu skizziren, wie sie sich uns bis jetzt an der Hand der gemachten Versuche ergeben haben. Bei dieser Betrachtung setzen wir die Anwendung des mittelst Ammoniak neutralisirten Türkischrothöles als Beize voraus; das Natronsalz verhält sich etwas abweichend.

Wird die hiermit gebeizte Baumwollfaser mit Thonerdelösungen imprägnirt, so bilden sich die Aluminiumverbindungen sowohl des Esters als der Oxysäure, und zwar wird hierbei bereits ein wenn auch kleiner Theil des Esters nach früher mitgetheilter Gleichung in Schwefelsäure, Glycerin und Oxysäure gespalten.

Wird vor dem Beizen in Aluminiumsalzen die geölte Faser gedämpft, so ist der Ester zum grössten Theile in seine Componenten gespalten worden, so dass sich beim folgenden Alaunen nur auf der Faser wesentlich normales Aluminiumtrioxyoleat bildet.

Wird die so behandelte Faser einfach in Wasser gespült, so bleibt auf derselben ein einfach basisches Aluminiumtrioxyoleat zurück, in der Regel durch den Kalkgehalt des Wassers bedingt, und vermischt mit Spuren von Kalk.

Eine bedeutend basischere und kalkreichere Aluminiumverbindung bildet sich, wenn man die mit Alaun behandelte und getrocknete Faser in einem warmen Kreidebad fixirt.

Bei dem folgenden Färbeprocess bilden sich die Alizarinverbindungen der genannten basischen Oxyleate des Aluminiums.

Das nun zu wiederholende Oelen und Dämpfen der Waare bezweckt die Neutralisirung der basischen Oxyleate.

Die Operationen der sogenannten Avivage, die beim Alttürkischroth eine so wichtige Rolle spielten, üben beim Neutürkischroth einen

chemisch viel weniger tiefgreifenden Einfluss aus, so dass die relative Zusammensetzung der auf dem Stoffe befindlichen Verbindungen nicht so wesentlich geändert wird.

Aus den angeführten Thatsachen ergibt sich, dass der Neutürkischroth-Process keineswegs ein einfacher genannt werden darf, und es noch zahlreicher fernerer Versuche bedarf, um diese Frage endgiltig zu lösen.

Im Uebrigen verweisen wir auf unsere ausführliche Abhandlung, welche in den »Mittheilungen des Technologischen Gewerbe-Museums in Wien« (Section für Färberei, Druckerei, Bleicherei und Appretur) I. Folge, No. 2 erschienen ist.

448. Hermann Kopp: Ueber die sog. specifischen Volume flüssiger Substanzen.

(Eingegangen am 4. Oktober; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ueber die sog. specifischen Volume oder Molecularvolume flüssiger Substanzen sind in neuerer Zeit von verschiedenen Seiten her Untersuchungen ausgeführt und die Resultate derselben mit den von mir vor nahezu dreissig Jahren abgeleiteten verglichen worden. Es ist nicht meine Absicht, hier die einzelnen Ergebnisse zu discutiren, zu welchen die jüngeren Forscher gekommen sind, und es liegt mir fern, den Werth derselben bemängeln zu wollen; Keiner hat diesen Arbeiten mannigfache Belehrung dankbarer entnommen, als ich. Aber einige Bemerkungen darf ich mir wohl, auch ohne in speciellere Erörterungen einzugehen, erlauben.

Auf die von mir 1855 in Liebig's Annalen XCVI, 153 ff. zunächst für Flüssigkeiten, welche nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, aus den damals vorliegenden Beobachtungsergebnissen abgeleiteten Beziehungen zwischen der Zusammensetzung und dem Molecularvolum wird öfters so Bezug genommen, wie wenn ich sie als mit Sicherheit festgestellt betrachtet hätte. Das mag wohl der Kürze halber so vorgebracht werden. Ich möchte aber doch daran erinnern, dass ich von den diese Beziehungen repräsentirenden Zahlen für die specifischen Volume je eines Atomgewichtes C, H und O S. 178 sagte: »Ich lege den so sich ergebenden Zahlen keinen weiteren Werth bei, als dass sie einen in den einzelnen Folgerungen mit den Beobachtungsergebnissen sehr nahe übereinstimmenden Ausdruck für das specifische Volum jeder bis jetzt genauer untersuchten Verbindung $C_xH_yO_z$ aufstellen lassen; was den Werth dieses Ausdrucks selbst