

starker Schwefelsäure Nitroresorcin entwickelt, das durch seinen intensiven Geruch sofort wahrgenommen wird. Es krystallisirt wasserfrei.

0.2971 g Sbst.: 0.3484 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.4855 g Sbst.: 16.5 ccm N (15°, 727 mm)  
— 0.2710 g Sbst.: 0.1206 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>6</sub>H(SO<sub>3</sub>K)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>). Ber. S 16.36, N 3.58, K 19.94.

Gef. » 16.10, » 3.81, » 19.98.

Das Nitroresorcin, das nunmehr eine leicht zugängliche, bequem in einem Tage herstellbare Substanz geworden ist, zeigt eine grosse Reactionsfähigkeit. Beim Erhitzen mit Alkalien wird es zersetzt unter Bedingungen, bei welchen *o*- und *p*-Nitrophenol noch beständig sind. Von besonderem Interesse erscheint, dass es, in wässrigem Bicarbonat aufgelöst, stärker und tiefer gefärbt ist als in Natronlauge, ein Verhalten, in welchem es sich von den anderen isomeren Nitrodioxybenzolen, die alle in Natronlauge am tiefsten gefärbt sind, auffallend unterscheidet.

Wir haben das Nitroresorcin und seine Reductionsproducte zum Gegenstand ausführlicherer Untersuchungen gemacht, die noch fortgesetzt werden. E. de Pay wird zunächst in seiner Dissertation darüber berichten.

Stuttgart, den 9. Februar 1904. Technische Hochschule, Labor f. allgem. Chemie.

#### 110. A. Binz und G. Schroeter: Berichtigung zu den Bemerkungen v. Georgievics' über die Färbetheorie.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 11. Februar 1904.)

Eine eingehende Widerlegung der kritischen Bemerkungen, die v. Georgievics an unsere Arbeit<sup>1)</sup> geknüpft hat<sup>2)</sup>, erscheint uns für aufmerksame Leser unserer früheren Abhandlungen unnöthig. Wir halten es jedoch für zweckmässig, folgende Richtigstellungen zu geben:

1. v. Georgievics behauptet: »Binz und Schroeter weisen meine Kritik als unberechtigt zurück, indem sie die Zulässigkeit und Genauigkeit der colorimetrischen Methode, welche mir zur Prüfung ihrer Versuche gedient hatte, anzweifeln.« Darauf folgt eine ausführliche Zurückweisung unserer angeblichen Zweifel an der Methode.

v. Georgievics hat unsere Arbeit offenbar nur oberflächlich gelesen. Er würde anderen Falls gesehen haben, dass wir sagen:

<sup>1)</sup> Ueber den Process des Färbens II, diese Berichte **36**, 3006 [1903].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **36**, 3787 [1903].

»Die Methode des Hrn. v. Georgievics ist aus den angegebenen Gründen in diesem Falle nicht einwandfrei.« Dieser Fall betrifft den colorimetrischen Vergleich der Färbebäder nach dem Färben mit Amidoazokörpern in schwach und in stark salzsauren Lösungen<sup>1)</sup>. Im Uebrigen haben wir die Brauchbarkeit der colorimetrischen Methode zu analytischen Bestimmungen nicht bestritten.

2. v. Georgievics beklagt sich ferner darüber, dass wir seine »quantitativen« Versuche nicht ohne Ironie besprochen haben. Ob wir ihm darin ganz Unrecht thaten, möge man auch aus dem zweiten Punkt beurtheilen:

Wir hatten die Vermuthung geäußert, dass die von v. Georgievics verwendete Wolle nicht säurefrei gewesen sei. »Um den gegen meinen Versuch gemachten Einwand ganz zu entkräften, habe ich denselben mit einem reinen Kammzug wiederholt, der sich bei der Prüfung auf Reinheit als vollkommen säurefrei erwiesen hatte,« sagt darauf Hr. v. Georgievics und hat zugleich die Freundlichkeit, uns eine Probe seiner Wolle einzusenden.

Wir brachten 1.4 g dieser Wolle<sup>2)</sup> in Wasser und liessen nach Zugabe von Phenolphthalein  $\frac{1}{10}$ -Natronlauge zutropfen. Die ersten Tropfen neutralisirten sich sogleich, die weiteren langsamer, nach Zugabe von 1.1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Natronlauge blieb eine schwache Rothfärbung auf kurze Zeitdauer bestehen. Der Parallelversuch mit der von uns benutzten Wolle<sup>3)</sup> ergab bei Zusatz des ersten Tropfen Lauge deutliche Rothfärbung, die noch nach einigen Stunden erkennbar war.

<sup>1)</sup> v. Georgievics beachtet nicht, dass es sich bei diesen unter starkem Säureüberschuss ausgeführten Färbeversuchen um Verhältnisse handelt, über welche allgemeine Erfahrungen nicht vorliegen. Wir legen als Beispiel nochmals folgenden objectiven Befund dar: Bei den Färbungen mit Chrysoïdin und Bismarckbraun erscheint, wie früher von uns gezeigt wurde, die Nuance der Woll- und Seiden-Faser aus stark saurem Bade gegenüber derjenigen aus schwach saurem Bade ceteris paribus verstärkt, während die Nuancen der erschöpften Bäder auf ein entgegengesetztes Resultat schliessen liessen. 4 g Wolle mit 230 ccm Flotte, welche 0.1 g Chrysoïdin und a) 0.035 g HCl, b) 2.13 g HCl enthielt, wurde in b) tiefer angefärbt als in a); die colorimetrische Vergleichung der erschöpften, auf gleiche Acidität gebrachten Bäder ergab dagegen für a) einen um ca. 10 pCt. niedrigeren Farbstoffgehalt als für b). Die Methode v. Georgievics' würde also hier als Maass für die Färbung der Faser ein ganz falsches Resultat ergeben.

<sup>2)</sup> Alsbald nach Empfang.

<sup>3)</sup> Ein sehr reiner Kammzug, den uns die Badische Anilin- und Soda-Fabrik freundlichst zur Verfügung gestellt hatte. Die Wolle darf nicht längere Zeit säurehaltiger Laboratoriumsluft ausgesetzt bleiben, weil schon dadurch ihre Brauchbarkeit für den vorliegenden Färbeversuch merklich beeinträchtigt wird.

Die von v. Georgievics übersandte Wolle war also nicht säurefrei<sup>1)</sup>. Seine quantitativen Versuche erscheinen danach werthlos.

Andererseits aber erklärt sich die Differenz zwischen unseren und v. Georgievics' Resultaten bei den Färberversuchen mit *p*-azobenzolsulfosaurem Natrium wahrscheinlich noch aus einem anderen Moment. Wir haben die Färbungen, wie wir in unserer ersten Abhandlung angaben, mit Lösungen 1:1000 unter Anwendung von 3 pCt. des Faserstoffs an Farbstoff ausgeführt. v. Georgievics nimmt 6.3 pCt. Farbstoff von der Concentration 1.57:1000. Bei höherer Steigerung der Concentration und relativen Farbstoffmenge fanden auch wir deutlich erkennbare Färbungen der Wolle mit azobenzolsulfosaurem Natrium. Wir vermuthen, dass bei dieser mit Bezug auf die gewöhnlich eingehaltenen Färbebedingungen abnormen Versuchsanordnung die physikalischen Momente des Färbeprocesses, deren Mitwirkung wir nicht in Abrede gestellt haben<sup>2)</sup>, oder noch unbekannte chemische Affinitäten zur Geltung kommen. Jedenfalls ist auch bei diesen abnormen Concentrationen der Abstand der Färbungen in neutraler und saurer Lösung ein so grosser und augenfälliger, dass aus Obigem ein Einwand gegen unsere theoretischen Schlussfolgerungen nicht hergeleitet werden kann<sup>3)</sup>.

3. Wir hatten eine additionelle Condensation von thierischer Faser mit den desmotrop-chinoiden Farbstoffkernen, unter Hinweis auf die Chinhydrone, als möglich angenommen und den Umstand, dass sich einige Farbstoffe durch Alkohol von der Faser abziehen lassen, als Einwand nicht gelten lassen, da auch Chinhydrone z. Th. durch

<sup>1)</sup> v. Georgievics hat seine Wolle, um sie zu entsäuern, mit Wasser ausgekocht (vergl. l. c. S. 3789, Z. 23 v. oben). Das genügt bekanntlich nicht (vergl. Knecht, diese Berichte 21, Ref. 708 [1888]).

<sup>2)</sup> A. Binz hat schon in der Discussion über die Theorie des Färbens gelegentlich einer Sitzung der Section IV b des internationalen Congresses für angewandte Chemie gegenüber v. Georgievics zum Ausdruck gebracht dass man sich bei der Beschäftigung mit den Vorgängen des Färbeprocesses nicht einseitig auf einen Standpunkt versteifen dürfe. Ich schliesse mich den diesbezüglichen Ausführungen meines Collegen an. G. Schroeter.

<sup>3)</sup> Unsere Beobachtung, dass *m*-Amidoazokörper gegenüber den *o*- und *p*-substituirtten ein sehr geringes Färbevermögen besitzen, hat kürzlich durch eine Arbeit von Rupe und Porai-Koschitz eine Erweiterung erfahren (Zeitschr. f. Farben- und Textil-Chemie 2, 449 [1903]). *m,m'*-Dioxyazobenzol färbt, wie wir neuerdings beobachtet haben, bei Gegenwart von Alkali nicht, dagegen unerwarteter Weise bei Gegenwart von Schwefelsäure (vergl. auch Jacobson und Hönigsberger, diese Berichte 36, 4104 [1903]). Benzolazocarbonsäure wird, wie wir zeigten (l. c.), auch durch Schwefelsäure am Färben gehindert.

Alkohol spaltbar sind. Dagegen führt neuerdings v. Georgievics die Ablösbarkeit des *p*-Oxyazobenzols von der Wolle mittels Benzol an und wirft dabei die offenbar ironisch gemeinte Frage auf: »Oder sollte vielleicht auch Benzol die Eigenschaft haben, die von Binz und Schroeter angenommene Verbindung von *p*-Oxyazobenzol und Wollsubstanz zu zerlegen?«

Die Antwort auf diese Frage hätte v. Georgievics u. a. aus den Literaturangaben über die Chinhydrone entnehmen können. Er würde daselbst verschiedene Vertreter dieser Körperklasse gefunden haben, die nicht nur durch Alkohol, sondern auch durch Aether, Petroläther und Benzol gespalten werden, und zwar nicht durch »Alkoholyse,« ein Wort, das v. Georgievics uns fälschlich in den Mund legt und das beweist, wie oberflächlich v. Georgievics auch hier wieder die von ihm kritisirte Arbeit gelesen hat, sondern durch Dissociationsvorgänge, hervorgerufen durch die Natur des betreffenden Lösungsmittels. Z. B. zerfällt Chinhydron selber beim Erhitzen mit Benzol auf 100° in seine Componenten, in heissem Wasser ist es unzersetzt löslich, erst beim Kochen verflüchtigt sich Chinon (cf. Beilstein, Handbuch). — Das Chinhydron aus Chinon und Dioxybenzophenon lässt sich aus wässrigem Alkohol umkrystallisiren, zerfällt aber in absolutem Alkohol, ebenso in Benzol und in Aether (Klinger und Standtke, diese Berichte 24, 1340 [1891]). — Das Chinhydron aus Dichlorchinon und Dichlorhydrochinon krystallisirt aus heissem Wasser mit 2 H<sub>2</sub>O, das wasserfreie Product zerfällt aber in Benzol in seine Componenten (Ling und Baker, Journ. chem. Soc. 63, 1321 [1893]).

Wir zweifeln nicht, dass Hr. v. Georgievics bei gründlicher Beschäftigung mit dem Gegenstand noch mehr solche Beispiele auch aus anderen Klassen additioneller Condensationsproducte finden und die Nutzenanwendung für seine obige Frage daraus ziehen wird.

Nur ein Moment möchten wir hier noch zur Sprache bringen. v. Georgievics giebt an, dass auch Pikrinsäure sich durch heissen Alkohol von der Woll- und Seiden-Faser sehr leicht abziehen lasse<sup>1)</sup>. Nun ist Pikrinsäure in Benzol, zu welchem sie eine besondere Affinität hat (cf. Benzolpikrat), sicher nicht weniger leicht löslich als in Alkohol; trotzdem wird, wie uns Hr. Knecht freundlichst mittheilt und unsere eigenen Versuche bestätigen, Pikrinsäure bei vielstündiger Behandlung der gefärbten Wollfaser mit Benzol im Soxhlet-Apparat nicht abgezogen. Muss man nicht daraus folgern, dass Pikrinsäure sich in einer Art chemischer Bindung auf der Faser befindet?

<sup>1)</sup> Zeitschr. für Farben- und Textil-Chemie 2, 254 [1903]. Uebrigens bedarf die völlige Extraction einer 3-procentigen Pikrinsäurefärbung von 4 g der Wollfaser einer mehr als 20-stündigen Behandlung im Soxhlet-Apparat.