

Hr. Dr. Auerbach, dem ich für seine eifrige Mitarbeit besten Dank schulde, musste an diesem Punkte die Untersuchungen abbrechen. Ueber die Fortsetzung, sowie über einige andere Punkte der Yohimbinforschung hoffe ich in Bälde berichten zu können.

Berlin, Chemische Abtheilung des Pharmakologischen Instituts.

## 272. Wilhelm Biltz: Beiträge zur Theorie des Färbevorganges.

### I. Mittheilung: Ueber das Verhalten einiger anorganischer Colloïde zur Faser <sup>1)</sup>.

[Aus dem chem. Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 21. April 1904.)

Bei einer Discussion der verschiedenen, über die Natur des Färbevorganges herrschenden Anschauungen äusserte Witt <sup>2)</sup> in Beziehung auf die sogenannte mechanische Theorie der Färbung, dass dem Vorgange einer Nebeneinanderlagerung der Farbstoff- und Faser-Moleküle ohne gegenseitige chemische Beeinflussung kein Analogon zur Seite stünde, durch welches ein derartiger »Platzwechsel« der Farbstoffmoleküle plausibel gemacht werde. Ebenso wenig sei ein Grund für das unterschiedliche Verhalten der Farbstoffe in dieser Hinsicht aufzufinden. Da ältere Deutungen der Färbevorganges nicht einwandfrei erscheinen, soll vielmehr nach der bekannten Anschauung von Witt der Process der Färbung dadurch dem Verständniss näher gerückt werden, dass man ihn als Entstehung von festen Lösungen nach der van't Hoff'schen Definition dieses Begriffes ansieht. Eine experimentelle Prüfung dieser Anschauung verdanken wir, neben anderen Autoren, insbesondere v. Georgievics <sup>3)</sup>. Es hat sich dabei ergeben, dass eine Beziehung  $\frac{C_{\text{Faser}}}{C_{\text{Flotte}}} = k$ , in welcher  $C_{\text{Faser}}$  die Concentration des Farbstoffes in der Faser,  $C_{\text{Flotte}}$  die in der Lösung nach vollendeter Ausfärbung bedeutet, in den untersuchten Fällen im allgemeinen nicht besteht; dass vielmehr der Vorgang exact durch die Gleichung  $\frac{C_{\text{Faser}}^n}{C_{\text{Flotte}}} = k$ , worin  $n$  grösser als 1 ist <sup>4)</sup>, dargestellt werden kann. Molekulartheore-

<sup>1)</sup> Auszug aus den Nachrichten der Königl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen 1904, Heft 1. Sitzung vom 23. Januar 1904.

<sup>2)</sup> Färberzeitung 1890/91, 1.

<sup>3)</sup> Vergl. Wiener Akad. Ber. 103, 11. November (1894). Ebenda 104, 11. April (1895).

<sup>4)</sup> Ueber einige Fälle, bei denen innerhalb der gewählten Concentrationen  $n$  nahezu gleich 1 ist, vergl. v. Georgievics, Zeitschr. für Farben- und Textil-Chem. 2, 1 [1903].

tisch ergibt sich hieraus, dass die Farbstoffmoleküle in der Flotte grösser als in der Faser sein müssen, eine im allgemeinen nicht wahrscheinliche, in besonderen Fällen (Pikrinsäure)<sup>1)</sup> mit dem thatsächlichen Befund nicht in Uebereinstimmung zu bringende Folgerung<sup>2)</sup>.

Unter diesen Umständen schien es erwünscht, durch weitere Versuche zu ermitteln, ob der Vorgang der Färbung nicht mit anderen Naturerscheinungen besser bestätigte Analogien aufzuweisen hat, und insbesondere die von Witt in Ermangelung derartiger Beziehungen nicht acceptirte mechanische Theorie einer weiteren Prüfung zu unterziehen. Die Möglichkeit einer solchen Prüfung ergab sich, als auf dem Gebiete der anorganischen Colloide Erscheinungen beobachtet wurden, deren Zusammenhang mit der vorliegenden Frage sehr augenfällig ist, da sie eine gewisse Aehnlichkeit im Verhalten dieser Körperklasse mit einer Anzahl organischer Farbstoffe erkennen liessen.

Dass zwei in Lösung befindliche Colloide sich unter Umständen, ohne dass eine chemische Affinität in Frage kommt, vereinigen können, ist in der letzten Zeit mehrfach beobachtet worden. Den Nachweis einer Bildung von solchen Adsorptionsverbindungen kann man leicht führen, wenn entweder die gebildete Verbindung sich durch eine den Componenten nicht eigenthümliche Beständigkeit auszeichnet, wie dies bei den von Zsigmondy aufgedeckten Verbindungen von colloidalem Gold mit Schutzcolloiden der Fall ist, oder, wenn umgekehrt die Adsorptionsverbindung im Gegensatze zu den bei ihrer Bildung beteiligten Colloiden spontan ausflokt<sup>3)</sup>.

Viel früher als diese Erscheinungen war bekannt, dass ausgefällte, im Hydrogelzustande befindliche Colloide ein grosses Aufnahmevermögen für die verschiedensten Substanzen besitzen, ein Vorgang, der, wie bei der Bildung der Jodstärke, häufig von auffälligen Nebenerscheinungen, z. B. Farbänderungen, begleitet ist. Ueber die Gesetzmässigkeit, mit welcher die Adsorption von Elektrolyten aus den Lösungen an Hydrogele erfolgt, sind wir besonders durch die Arbeiten van Bemmelen's orientirt. Ein besonderer Fall, auf den ebenfalls van Bemmelen bereits aufmerksam gemacht hat, liegt vor, wenn ein im Hydrogelzustande befindliches Colloid mit einem gelösten Colloid zusammengebracht wird. Unter diesen Umständen zeigt sich, soweit die bisherige Erfahrung reicht, eine besonders starke Neigung zur Bildung von Adsorptionsverbindungen.

1) Walker und Appleyard, Journ. chem. Soc. 69, 1334 [1896].

2) Vergl. hierzu Bodländer, Neues Jahrbuch für Mineralogie; Beilageband 12, 588 [1899].

3) Vergl. dazu Wilhelm Biltz, diese Berichte 37, 1095 [1904].

Für Lösungen colloidalen Goldes ist die weitgehende Bedeutung dieser zuletzt genannten Erscheinungen schon von Zsigmondy <sup>1)</sup> scharf erkannt worden; insbesondere war eine Aehnlichkeit im Verhalten von Gold zu Colloïden und Farbstoffen zu Beizen ersichtlich.

Damit man aber zu einem System gelangt, dessen Eigenart den bei der substantiven Ausfärbung obwaltenden Verhältnissen nahe kommt, ist es offenbar nur nöthig, das zur Aufnahme der gelösten Colloïdstoffe dienende Gel durch die pflanzliche oder thierische Faser zu substituiren — ein Schritt, zu dessen Berechtigung noch einiges anzuführen ist.

In neuester Zeit haben sich die Thatsachen gemehrt, welche darauf hinweisen, dass in dem physikalischen Zustand und gewissen katalytischen Wirkungen organisirter oder vom Organismus unmittelbar erzeugter Stoffe einerseits, anorganischer Colloïde andererseits eine gewisse Analogie besteht <sup>2)</sup>. Die pflanzliche und thierische Faser müsste daher schon als Product des Organismus gleichen Beziehungen unterworfen sein. In diesem Zusammenhange beansprucht besonderes Interesse, dass an anorganischen Gelen zellenartige, wabige Structuren beobachtet werden konnten, ein Umstand, auf welchen besonders van Bemmelen und Bütschli <sup>3)</sup> aufmerksam gemacht haben. Weitere gemeinsame Characteristica liefern das Verhalten gegen Wasser, die hygroskopischen Eigenschaften und die Quellungserscheinungen <sup>4)</sup>. Sehr bemerkenswerth ist ferner die Fähigkeit der Faser, in den colloïdal gelösten Zustand überzugehen, sei es dass man die bekannten Lösungsmittel, Kupferoxydammoniak oder Nickeloxydammoniak, einwirken lässt, sei es dass man durch erhöhten Druck und erhöhte Temperatur unter gleichzeitiger Hydrolyse einen »Aufschluss« der Faserstoffe erzielt. Von der von Knecht als chemisches Individuum aus der Wolle isolirten Lanuginsäure wiesen jüngst Gnehm und Kaufler <sup>5)</sup> nach, dass ihre Lösungen zu 25 pCt. colloïdale Substanz enthalten. Bringt man Seidenfäden, in Wasser suspendirt, in ein elektrisches Potentialgefälle, so findet, zufolge einer Beobachtung von Quincke <sup>6)</sup>, wie bei anderen fein vertheilten Stoffen, ein Transport der Seide und zwar ein Wandern an die Anode statt. Dass übrigens gerade für die Aufnahme von Farbstoff der physikalische Zustand der Faser von grund-

<sup>1)</sup> Verh. Deutscher Naturforscher und Aerzte 1900.

<sup>2)</sup> Bredig, anorganische Fermente. Leipzig 1901.

<sup>3)</sup> Zeitschr. für anorgan. Chem. 18, 21 [1898].

<sup>4)</sup> Zacharias, Zeitschr. für Farben- und Textil-Chem. 2, 233. Chem. Centralbl. 1903, II, 267.

<sup>5)</sup> Zeitschr. für angew. Chem. 15, 345 [1902].

<sup>6)</sup> Poggendorfs, Ann. 113, 513 [1861].

legender Bedeutung ist, lehren zahlreiche Beobachtungen, insbesondere eine solche von C. O. Weber<sup>1)</sup>. Dinitrocellulose, welche an sich ebenso wie Baumwolle zur Farbstoffaufnahme geeignet ist, verliert diese Fähigkeit, wenn man sie durch Verdunsten ihrer Lösung in Aceton structurlos, als lackartige Haut darstellt.

Die unter diesen Umständen naheliegende Erwartung, dass anorganische Colloïde von der Faser aufgenommen werden, hat sich experimentell in den geprüften Fällen bestätigt; ein gefärbtes Colloïd wird mit seiner Eigenfarbe fixirt; gefärbte anorganische Stoffe können durch Ueberführung in den colloidalen Zustand die Fähigkeit, adsorbirt zu werden, erlangen.

Zu den Versuchen wurden chemisch möglichst verschiedenartige Stoffe, und zwar im allgemeinen die von mir bereits früher<sup>2)</sup> benutzten, gewählt. Ueber die Bereitungsweise der Lösungen sei auf die an der citirten Stelle gemachten Angaben verwiesen.

1. Selen: Bewegt man einen Seidenstrang oder seidenes Gewebe einige Zeit (10—20 Min.) in der Kälte in einer Lösung von Selen, so wandert fast der gesammte gelöste Stoff an die Faser, die nach dem Auswaschen in fließendem Wasser rein rothgelb gefärbt erscheint. Ein geringer Theil des Selens scheidet sich bei der Digerirung grossflockig ab und geht für das Ausfärben verloren. Mit Selen imprägnirte Seide ist nicht lichtecht gefärbt; auch ist die Farbe empfindlich gegen höhere Temperaturen; sie ist nicht »plättech«. Das Element geht dabei in die graue metallische Modification über. Von grösserer Bedeutung scheint zu sein, dass nach längerer Zeit die ursprüngliche, rothe Selenfarbe wieder auftritt, wenn, wie dies beim Plätten der Fall ist, die Hitze nur kurze Zeit eingewirkt hat. Primitive Versuche, einen bestimmten Umwandlungspunkt dieses in die Faser eingebetteten rothen Selens festzustellen, haben noch zu keinem Resultate geführt.

2. Tellur: Colloïdales Tellur wurde nach der Methode von Gutbier<sup>3)</sup> dargestellt. 0.5 g reiner Tellursäure wurden in 200 ccm durch Ausfrieren gereinigten Wassers gelöst; ferner wurde 1 ccm 50-procentiger Hydrazinlösung mit Wasser auf ein Liter verdünnt. Versetzt man 100 ccm der Tellurlösung mit etwa 15 ccm der Hydrazinlösung und erwärmt auf 50—60°, so tritt langsam Braunfärbung ein; später wird die Lösung trübe und nimmt eine stahlblaue Färbung an. Seide nimmt in der Hitze aus dieser Lösung das Tellur fast vollkommen auf, eine nennenswerthe Färbung der Seide ist indessen bei der Schwäche der anwendbaren Tellurlösung nicht zu erzielen.

3. Gold<sup>4)</sup>. Colloïdale Goldlösungen verhalten sich gegen die Faser verschieden je nach ihrer Darstellungsweise.

<sup>1)</sup> Färberzeitung 1893/4, 201; Journ. Soc. chem. Ind. 13, 120.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 37, 1095 [1904].

<sup>3)</sup> Zeitschr. für anorgan. Chem. 32, 51 [1902].

<sup>4)</sup> Ueber die Herstellung von Goldpurpur in der Faser vergl. Odernheimer, Färberzeitung 1891, 92, 205, 375; 1893/94, 4, 207.

a. Colloïdale Goldlösung nach Zsigmondy. Kocht man mit Zsigmondy'scher Goldlösung Seide, so tritt keine oder nur sehr geringe Ablagerung des Goldes in der Faser ein, und zwar aus einem Grunde, der sofort ersichtlich wird, wenn man die resultirende Flüssigkeit untersucht. Die vorher gegen Elektrolyte höchst empfindliche Goldlösung ist nun indifferent geworden: ein aus der Seide in Lösung gegangener Bestandtheil der Faser wirkt als Schutzcolloïd; erst nach reichlichem Kochsalzzusatz scheidet sich bei längerem Stehen aus der Lösung ein flockiger, rother Niederschlag ab. Ein längeres Verweilen von Seide in kalter Goldlösung liefert kein anderes Resultat.

b. Goldlösung nach Brunck. Neuerdings hat Brunck<sup>1)</sup> durch Reduction von Goldsalzen mit Natriumhydrosulfit colloïdale Goldlösungen erhalten. Die Darstellung verläuft ohne besondere Vorsichtsmaassregeln glatt, liefert aber ein Colloïd, das sich in seiner Beständigkeit wesentlich von dem Zsigmondy'schen unterscheidet. Natriumhydrosulfit der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik wird nach der Vorschrift von Brunck durch Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol gereinigt. Fügt man 3 ccm einer 0.2-procentigen Lösung dieses Präparates zu einer siedenden Goldchloridlösung, welche in 125 ccm 2.5 ccm einer 0.6-procentigen Goldchloridlösung enthält, so tritt sofort Reaction ein. Es lassen sich auch grössere Mengen Lösung in einer Operation darstellen; auch kann man in höherer Goldconcentration, als angegeben, arbeiten. Die erhaltene Lösung zeichnet sich durch ihre Empfindlichkeit gegen Elektrolyte und gegen die Faser aus. Einer frisch mit Hydrosulfit dargestellten Goldlösung kann man schon in der Kälte, besser in der Kochhitze durch Schütteln mit Seide das Metall entziehen. Die Faser färbt sich violett. Der Farbton des Bades schlägt ebenfalls in Violett um; nach einigem Kochen kann das Metall vollkommen auf der Faser niedergeschlagen werden.

c. Gemische von Goldlösungen mit anderen colloïdalen Lösungen. Von Zsigmondy ist beobachtet worden, dass colloïdales Gold gebeizte Wolle anfärbt, indem sich die entsprechende Sorte Goldpurpur bildet. Stellt man eine Lösung von Cassius'schen Goldpurpur durch Peptonisirung des feuchten Purpurs mit Ammoniak her, so kann man ihn mit Hilfe dieser dunkelvioletten Flüssigkeit auf Seide übertragen. Ebenso gelingt es mit Hilfe eiweisshaltiger Goldlösungen nach Paal<sup>2)</sup> Ausfärbungen zu erzeugen. Diese Versuche könnte man gewissermaassen als Analoga der adjectiven Färbungen auffassen; sie erfordern ihrer complicirteren Natur nach zunächst nur in zweiter Linie Interesse.

4. Vanadinpentoxyd. Die frisch bereitete Lösung färbt in der Kälte Seide gelb; indessen bleibt ein beträchtlicher Theil des Pentoxydes in Lösung. Durch Behandeln von Seide, Wolle oder Baumwolle mit der kochenden Lösung verändert sich die Färbung unter Umständen in moosgrün und färbt entsprechend an.

5. Molybdänblau. Ueber das Ausfärben mit diesem Farbstoffe werden in der nächsten Mittheilung ausführliche Angaben gemacht werden. Orienti-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 327, 250 [1903].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 35, 2236 [1902].

rende Versuche zeigten, dass die dunkelblaue Lösung des Colloids ihren Gehalt an Molybdänblau zum grossen Theil an die Faser abgibt. Salzzusatz befördert die Vertheilung zwischen Faser und Flotte zu Gunsten der Faser. Die mit Molybdänblau imprägnirte Faser nimmt bei Belichtung an Tiefe der Färbung in auffälliger Weise zu; im Dunkeln geht der Farbton zurück; offenbar liegt hier eine unter dem Einflusse des Lichtes auf Kosten der organischen Substanz der Faser eintretende reversible Reduction des farblosen, gleichzeitig von der Faser aufgenommenen Molybdänoxyds vor. Eine Bildung von Molybdänblau durch andere organische Substanzen im Lichte ist bereits durch Liesegang<sup>1)</sup> beschrieben; an Wolframblau kann man ähnliche Beobachtungen machen.

6. Wolframblau. Als Färbelösung ist die frisch bereitete, dunkelblaue Lösung ohne weiteres verwendbar. Seide, Baumwolle und Wolle — die Letzteren weniger gut — werden hellblau angefärbt, ohne dass die Färbelösung erschöpft wird. Salzzusatz befördert die Ausscheidung des Wolframblaus auf der Faser.

7. Cadmiumsulfid. Ausgefälltes Cadmiumsulfid lässt sich bekanntlich der Faser nicht imprägniren. Anders verhalten sich indessen colloïdale Lösungen des Sulfids. Pflanzliche und thierische Fasern nehmen bei langsamem Erwärmen aus dieser Lösung einen Theil des Sulfids auf und erscheinen dann hellgelb gefärbt. Ein völliges »Ausziehen des Farbstoffes« findet indessen hier ebenso wenig, wie bei den meisten der vorher beschriebenen Colloïde statt. Gegen Belichtung ist die Farbe völlig beständig.

8. Arsensulfid und Antimonsulfid. Arsensulfid wird, wenn auch nur theilweise, mit gelbbrauner, etwas stumpfer Farbe von der Seidenfaser beim Kochen aufgenommen.

Antimonsulfid färbt schwach röthlichgelb. Ein beträchtlicher Theil dieses Colloïds wird beim Arbeiten in der Hitze als Gel gefällt und geht für die Faser verloren. Aus demselben Grunde — der Unbeständigkeit der Lösung — ist eine einigermaassen gleichmässige Färbung nicht zu erzielen: das Sulfid »egalisiert« schlecht.

9. Ferrocyan kupfer. Frisch gefälltes und sorgfältig durch Auswaschen mit Wasser von Elektrolyt befreites Ferrocyan kupfer wurde nach den Angaben von Graham durch Behandeln mit Ammoniumoxalat in den colloïdalen Zustand übergeführt. Die dunkelrothbraune Lösung reagirt mit den verschiedensten Fasern, wengleich auch hier in keinem Falle annähernd vollständige Fixirung des Salzes auf der Faser erzielt werden konnte.

10. Orientirungsversuche sind schliesslich noch angestellt worden mit colloïdalen Lösungen von Quecksilber<sup>2)</sup>, Zinnsulfid, Kupferhydroxyd nach Graham und Molybdänwolframpurpur nach Berzelius<sup>3)</sup>. In allen Fällen hat sich ergeben, dass der gefärbte Körper an der Faser haftet; eine völlige Erschöpfung der colloïdalen Lösung an Substanz trat nicht ein;

1) Phot. Arch. 34, 177, 193; Chem. Centralbl. 1893, II, 305, 343.

2) Lottermoser, anorgan. Colloïde 1901, 56.

3) Lehrbuch, V. Aufl., 3, 1042 [1845].

be-onders charakteristische Erscheinungen, die eine genauere Untersuchung wünschenswerth machen, zeigten sich zunächst nicht.

In die beschriebene Klasse von Erscheinungen gehören auch einige bereits bekannte, aber bisher nicht erklärliche, beziehungsweise nicht systematisirbare Beobachtungen. So hatte man bemerkt, dass Lösungen von Ferrirutheniumcyanid<sup>1)</sup> Baumwolle purpurroth echt anfärben. Dasselbe ist von dem Rutheniumammoniumoxychlorid<sup>2)</sup> festgestellt worden. Da die betreffenden Stoffe in Wasser colloidal gelöst sind, können nunmehr diese, früher auffälligen Erscheinungen nicht als ausnahmsweise angesehen werden und ihre Klassificirung keine Schwierigkeiten bereiten.

Ebenso verständlich ist die Färbefähigkeit der wenigen, allgemein bekannten, anorganischen Farbstoffe, des Berliner Blaus, des Turnbull's-Blaus und des Ultramarins. Von den Ersten hat schon Graham reine, colloïdale Lösungen bereitet. Das Ultramarin wird als Albuminfarbe, also mit Hülfe eines Schutzcolloïds, auf der Faser fixirt.

Von Bedeutung ist schliesslich noch auf organischem Gebiete die hierher gehörige Entdeckung des colloïdalen Indigos durch Möhlau und Zimmermann<sup>3)</sup>, ein Beispiel für die Ueberführung eines Küpenfarbstoffes in einen Beizenfarbstoff; auf anorganischem Gebiete ist diesem Vorgange etwa die Herstellung von Cadmiumsulfidfärbungen aus der colloïdalen Lösung einerseits, nach dem Zweibadverfahren andererseits an die Seite zu stellen.

Nach dem Vorstehenden muss Folgendes als experimentell festgestellt gelten:

1. Zahlreiche anorganische Colloïde werden in mehr oder minder hohem Grade von Baumwolle, Wolle und besonders Seide aus ihren Lösungen adsorbirt.

2. Eine Abhängigkeit dieses Verhaltens von der in mannigfacher Weise variirten, chemischen Natur der colloïdal gelösten Stoffe hat nicht constatirt werden können.

Es liegt demnach der Gedanke nahe, dass die beobachteten Erscheinungen lediglich dem physikalischen Zustande der Stoffe ihre Entstehung zu verdanken haben.

Es erhebt sich die Frage, in wie weit wir berechtigt sind, aus diesem Beobachtungsmaterial auf das Wesen des Ausfärbeprocesses bei den technisch brauchbaren, organischen Farbstoffen zu schliessen.

Der theoretisch einfachste Fall von Ausfärbung liegt zweifelsohne in den substantiven Färbungen vor, bei denen ohne Zuhilfenahme

<sup>1)</sup> Dammer, Ergbd., 990.      <sup>2)</sup> R. Meyer, Jahrbuch 1893, 520.

<sup>3)</sup> Zeitschr. für Farben- und Textil-Chem. 2, 25 [1903].

einer Beize und ohne chemische Zersetzung des Farbstoffes gearbeitet werden kann. Für die substantiven Farbstoffe, insbesondere die Benzidinfarbstoffe, ist durch Krafft<sup>1)</sup> und Preuner<sup>2)</sup> festgestellt, dass sie sich in Wasser nicht als Elektrolyte, sondern als Colloïde lösen. Der Beweis ist durch kryoskopische, ebullioskopische und Dialysir-Versuche einwandfrei erbracht. Krafft sah in dem Charakter dieser substantiven Farbstoffe als colloïdale Salze das Wesentliche für das Ausfärbevermögen, eine Anschauung, die verallgemeinert werden konnte, da sich herausgestellt hatte, dass auch die Beizen und Fixationsmittel der Praxis colloïdale Lösungen liefern; der gleiche Charakter kommt ihren salzartigen Verbindungen mit Farbstoffen zu. Bei der Woll- und Seiden-Färberei schliesslich spielt nach Krafft der saure bzw. basische Bestandtheil der Faser selbst die Rolle eines Salzbildners. Krafft fasste demnach seine Ergebnisse dahin zusammen, dass das Färben in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle eine Ausscheidung colloïdaler (klebender und widerstandsfähiger) Salze auf oder in der Faser sei.

Durch diesen Nachweis der colloïdalen Natur der substantiven Farbstoffe erwächst zunächst der Einführung des Begriffs der festen Lösungen und der Benützung des Vertheilungssatzes eine Schwierigkeit: Der Vertheilungssatz ist unter Zugrundelegung der Gasgesetze abgeleitet; dass diese aber für colloïdale Lösungen nicht ohne weiteres gelten, ist evident. Andererseits fragt es sich, ob nicht ein tieferes Verständniss für den Vorgang der Fixirung des colloïdalen Farbstoffes auf der Faser gewonnen werden kann, und ferner wäre zu entscheiden, welcher von den beiden geltend gemachten Factoren, Colloïdcharakter<sup>3)</sup> und Salzcharakter, der maassgebende ist.

Wenn man in der Lage wäre, die Ausfärbungen mit anorganischen Colloïden und mit substantiven Farbstoffen als wesensgleich zu betrachten, so könnte man die angeregten Fragen dahin beantworten, dass zweifellos der Salzcharakter eines Farbstoffes mit dessen Färbeneigenschaft nichts zu thun hat, sondern dass ein gefärbter Körper un-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 1608 [1899].

<sup>2)</sup> Inauguraldissertation, Heidelberg 1898.

<sup>3)</sup> Die Wichtigkeit des colloïdalen Zustandes von Farbstoff und Faser für das Entstehen einer Färbung hat neuerdings auch Zacharias (Färberzeitung 1901, 149, 165; Zeitschr. für physikal. Chem. 39, 468 [1902]; Zeitschr. für Farben- und Textil-Chemie 2, 233 [1903]) betont. In Folge seines entschieden verführten Versuches, die Färbevorgänge auf Grund dieser Erkenntniss einer mathematischen Behandlung zu unterwerfen, haben indessen seine umfangreichen Speculationen in der Fachpresse eine um so schärfere Ablehnung gefunden, als er neues experimentelles Material zur Begründung seiner Vorstellungen nicht beigebracht hat.



abhängig von seiner chemischen Constitution ein Farbstoff werden muss, wenn es gelingt, ihn in colloïdale Lösung überzuführen. Die erste Frage würde sich damit zunächst so erledigen, dass der Färbvorgang zu den zahlreichen, durch die Oberflächenbeschaffenheit der Stoffe bedingten Erscheinungen zu rechnen ist, Vorgänge, welche hier in besonders auffälliger Weise zu Tage treten, wo ungeheure Oberflächenentwicklung der Colloïdpartikel mit intensiver Farbe vereint ist.

Indessen ist es allein auf Grund des vorliegenden Materials nicht möglich, derartige Schlüsse zu ziehen, da nur ein Vergleich der anorganischen Colloïde mit organischen Farbstoffen, jedoch keine Identificirung statthaft ist. Als Vorbedingung für eine Identificirung als Farbstoff ist die Festlegung einer Definition dieses Begriffes nothwendig. Eine solche fehlt bisher. Demnach wird man in der vorliegenden Identificirungsfrage nicht umhin können, zunächst auf das Urtheil des Praktikers und auf die Erledigung der Frage nach der technischen Brauchbarkeit der colloïdalen Lösungen entscheidenden Werth zu legen. Die Direction der Actiengesellschaft für Anilinfabrication hatte die grosse Liebenswürdigkeit, in ihrer Berliner Fabrik diese Prüfung vornehmen zu lassen, wofür ich ihr zu ganz besonderem Danke verpflichtet bin. Als Resultat ergab sich, dass neben gewissen Aehnlichkeiten doch in der technischen Werthschätzung eine fundamentale Verschiedenheit zwischen beiden Körperklassen vorliegt.

Zunächst ist zu bemerken, dass in allen technisch untersuchten Fällen nur ein Theil des Colloïds auf der Faser fixirt wird, während von einem eigentlichen Farbstoff innerhalb gewisser Concentrationen ein, wenn nicht völliges, so doch sehr weitgehendes Ausziehen verlangt wird.

Die mit anorganischen Colloïden gefärbten Stoffe sind ferner sehr mangelhaft waschecht. Ueber die Festigkeit der Bindung von Farbstoff und Faser sagen indessen im allgemeinen diese Versuche nicht sehr viel aus, da durch den Alkaligehalt der üblichen Waschflüssigkeiten die meisten der verwendeten Substanzen chemisch zersetzt werden.

Von wesentlicher Bedeutung ist ferner die Frage nach der Reibechtheit. Die vorliegenden Färbungen sind sehr verschieden reibecht. Bei einem Vergleiche von Färbungen mit Cadmiumsulfid und Berlinerblau, die einmal nach dem Zweibadverfahren, andererseits aus der Lösung der Colloïde vorgenommen wurden, stellte sich heraus, dass die ersten bei weitem grössere Reibechtheit besitzen.

Als übereinstimmende Kriterien können hervorgehoben werden:

1. Die befördernde Wirkung von Elektrolytzusätzen auf den Färbeffect. Eine solche konnte bei Molybdänblau, Wolframblau und dem von der Actiengesellschaft für Anilinfabrication unter-

suchten Berlinerblau und dem colloidalen Silber (Collargol) nachgewiesen werden.

2. Die vergrößerte Aufnahmefähigkeit beschwerter Seide gegenüber der unbeschwerter.

3. Die Beförderung der Aufnahme von Farbstoff durch Anwendung höherer Temperatur.

4. Die Verminderung der Ausfällbarkeit anorganischer Colloide durch Zusatz von Schutzcolloiden Man kann diese Schutzwirkung vergleichen mit der Verlangsamung und dieser entsprechenden Egalisierung von Ausfärbungen mit organischen Farbstoffen bei Zusatz von Gelatine oder Bastseife.

Es unterliegt keinem Zweifel, dass ein sich so überaus mannigfaltig manifestirender Naturvorgang, wie der der Färbung, nicht in eine einzige, überall ohne weiteres zureichende Theorie eingezwängt werden darf. Aber auch für den einfachsten Fall ist, wie ersichtlich, das Problem durch die geschilderten Ergebnisse nicht erschöpft.

In erster Linie schien es nothwendig, die vorliegenden qualitativen Ergebnisse durch quantitative Versuche über die Vertheilung der färbenden Stoffe zwischen Lösung und Faser zu ergänzen. Ueber diese Versuche wird in der folgenden Arbeit berichtet werden.

---

**273. Richard Willstätter und Valentin Hottenroth:  
Ueber Bromnitromalonsäureester.**

[Mittl. a. d. chem. Laborat. d. kgl. Akademie d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 5. April 1904; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn.  
W. Marckwald.)

Bei der Fortsetzung einer vor zwei Jahren veröffentlichten Arbeit<sup>1)</sup> über disubstituirte Malonsäuren stellten wir Bromnitromalonsäureester dar, in der Hoffnung, in ihnen das Halogen durch die Amino- oder Alkylamino-Gruppe ersetzen zu können. Diese Absicht hat sich zwar nicht verwirklichen lassen, aber die Bromnitromalonester zeigten in ihrem Verhalten so viel Merkwürdiges, dass ihre genaue Untersuchung Interesse bot.

Man erhält die Bromnitromalonsäureester, ebenso wie andere Bromnitroparaffine, wenn man auf die Kaliumsalze der von A. P. N. Franchimont und E. A. Klobbie<sup>2)</sup> dargestellten Nitromalonsäure-

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 1374, 1378 [1902].

<sup>2)</sup> Rec. trav. Pays-Bas 8, 283 [1889].