

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1898. Heft 22.

## Zur Theorie des Färbungsprocesses.

Von

R. Gnehm und E. Rötheli.

[Schluss von S. 488.]

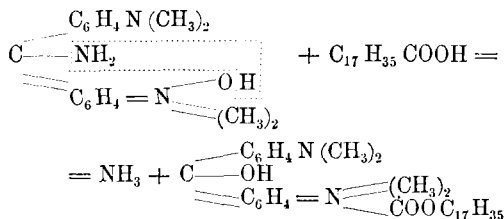
### B. Stearate.

#### 8. Auraminsalz.

Die Darstellung ist dieselbe wie beim Palmitat: Säure und Base werden in der Kälte, unter Befeuchtung mit Alkohol, zusammengerieben und hierauf demselben Reinigungsprocess unterworfen, wie die übrigen Körper. Beim Versuch, die Verbindung in der Wärme zu bewirken, zersetzte sich das Gemisch unter Bildung eines Körpers, der sich bei der Untersuchung als das stearinsäure Salz des Tetramethyldiamidobenzophenons herausstellte. — Die Eigenschaften des Auraminstearates stimmen mit denen des Palmitates überein. Analog verhalten sich auch die andern stearinsäuren Salze, die dargestellt wurden, und es sei deshalb, um Wiederholungen zu vermeiden, bezüglich deren Eigenschaften auf die Beschreibung der Palmitate verwiesen. Das Auraminstearat hat den Schmelzpunkt 68°.

#### 9. Salz des Tetramethyldiamidobenzophenons.

Dieser Körper entsteht, wie schon erwähnt, beim längern Erwärmen von Stearinsäure mit Auraminbase auf dem Wasserbad unter Ammoniakentwicklung. Er ist durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol rein zu erhalten in Form hübscher, hellgelber Nadeln, die bei 159° schmelzen. Der Körper löst sich in Alkohol, Aceton und Chloroform leicht, schwieriger in Äther und Benzol. Die Reaction dürfte im Sinne folgender Gleichung verlaufen:



#### 10. Neurosanilinsalz.

Das Salz hat seinen Schmelzpunkt bei 93°.

Ch. 98.

#### 11. Pararosanilinsalz.

Der Schmelzpunkt liegt bei 98°.

#### 12. Nachtblausalz.

Schmilzt bei 101°.

#### 13. Krystallviolettsalz.

Schmelzpunkt 153°.

#### 14. Salz von Victoriablau B.

Schmelzpunkt 113°.

#### 15. Salz von Victoriablau 4 R.

Schmilzt bei 93°.

Nachdem hiermit die Existenzfähigkeit der Salze mit hochmolecularen Fettsäuren dargethan war, erschien es nicht zweifelhaft, dass auch niedrigere Glieder der Essigsäurereihe beständige Verbindungen liefern müssen.

Der Vollständigkeit halber stellten wir noch zwei Salze der Propionsäure dar.

#### 16. Auraminpropionat.

Beim Verdunsten eines Gemisches von überschüssiger wässriger Propionsäure und einer alkoholischen Lösung der Farbbase schied sich das Salz in Form schöner, orangegelber Krystallblätter aus, die durch zweimaliges Abpressen und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol rein erhalten wurden. Der Körper ist löslich in Alkohol, Aceton, Benzol, Ligroin; er zersetzt sich beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen.

#### 17. Neurosanilinpropionat.

Die Darstellung erfolgte in der Weise, dass die in Alkohol gelöste Base in die überschüssige Säure eingetragen wurde. Beim Verdünnen mit Wasser schied sich das Salz in pulveriger Form aus; durch mehrmaliges Lösen in Alkohol und Wiederausfällen wurde es rein erhalten. Krystalle konnten keine erhalten werden. Der Körper stellt ein grünes, metallglänzendes Pulver dar, welches sich beim Erhitzen zersetzt, ohne zu schmelzen. Er ist löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform.

#### C. Salze von Amidosäuren.

Durch die Darstellung der Salze mit den Fettsäuren war einmal soviel bewiesen, dass diese immerhin mit Leichtigkeit Verbindungen mit den Farbbasen einzugehen im Stande

seien. Um dies ebenfalls darzuthun für Körper, welche der Thierfaser offenbar näher stehen als die behandelten, wurde die Einwirkung von Farbbasen auf Amidosäuren studirt, Verbindungen, in denen die sauren Gruppen bedeutend geschwächt sind durch die Anwesenheit von basischen. Konnte der Nachweis der Verbindungsfähigkeit für hochmoleculare, sehr schwach saure Amidosäuren geliefert werden, so musste das offenbar eine Stütze sein für die Annahme der Salz- bildung zwischen Faser und Farbstoff. Wie im Folgenden gezeigt wird, gelang dieser Beweis, indem Salze mit den verschiedensten Amidosäuren dargestellt und isolirt wurden.

#### 18. Amidoessigsäures Neurosanilin.

Die Darstellung dieses Salzes geschieht in der Weise, dass die Base in Alkohol, die Säure in Wasser gelöst und das Gemisch beider Lösungen zur Trockne eingedampft wird. Gleich den Salzen mit den Fettsäuren war es nicht so einfach, den neuen Körper rein zu erhalten. Die Reinigung gelang schliesslich durch Auflösen des trockenen Rückstandes in Aceton und Ausfällen des Salzes mit Äther. Auf diese Art wird es als grünes, metallglänzendes Pulver erhalten, das beim Zerreiben roth wird. Der Körper zersetzt sich, ohne vorheriges Schmelzen, beim Erhitzen über 300°. Er ist leicht löslich in Aceton und Alkohol, wenig in Wasser, gar nicht in Äther und Benzol.

#### 19. Amidocaprinsaures Neurosanilin (Leucinsalz).

Die Darstellung geschieht in genau derselben Weise, wie bei dem Glycocollsalz. Das Salz ist löslich in Aceton und Alkohol, unlöslich in Benzol. Es zersetzt sich beim Erhitzen, ohne erst in den flüssigen Zustand überzugehen.

#### 20. Tyrosinsalz von Neurosanilin.

Die Darstellungsweise ist völlig analog der des Leucinsalzes. Der Körper ist ein grünes Pulver, das keinen Schmelzpunkt besitzt. Er löst sich in Alkohol und Aceton, sehr schwer in Wasser.

#### 21. Amidostearinsaures Neurosanilin.

Während das Material für Leucin- und Tyrosinpräparate nach einer Beilstein'schen Vorschrift aus Knochenspähnen dargestellt wurde, musste für die Versuche mit Amidopalmitin- und Amidostearinsäure der synthetische Weg betreten werden.

Die Darstellung geschah nach der Me-

thode von Hell und Sodomsky<sup>1)</sup>. Die Fettsäuren wurden erst in die Bromderivate und letztere durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak unter Druck in die Amidosäuren übergeführt.

Zur Darstellung des Salzes mit Amidostearinsäure wurde die Base in Aceton gelöst und unter Kochen die Säure zugefügt, bis alles gelöst war. Durch Ausfällen der erkalteten Lösung mit Äther konnte das Salz abgeschieden und durch mehrmaliges Wiederholen der Operation rein erhalten werden. Es stellt ein grünes Pulver dar, das keinen Schmelzpunkt besitzt.

#### 22. Amidopalmitinsaures Neurosanilin.

Die Darstellung ist analog derjenigen, des amidostearinsauren Salzes, wie auch die äussere Erscheinung, Verhalten beim Erhitzen und gegen Lösungsmittel genau dieselben sind.

Die Salze haben die Eigenschaft, aus verdünnt-alkoholischen Lösungen die animalische Faser anzufärben; auch hier bleiben die Säuren im Bade, deren Kryställchen beim Verdunsten der Lösungen unter dem Mikroskop wahrgenommen werden können.

#### D. Salze von Farbsäuren mit Basen.

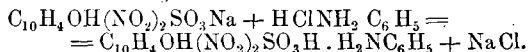
Wenn die Existenz der Salze von Farbbasen mit schwachen Säuren eine Stütze für die „chemische Theorie“ des Färbeprocesses sein sollte, so musste andererseits auch zu beweisen sein, dass saure Farbstoffe mit schwach basischen Körpern sich chemisch zu vereinigen vermögen. Die bei den basischen Farbstoffen erhaltenen Resultate ermunterten uns, die bezüglichen Versuche zu unternehmen. Die Resultate entsprachen, wie aus Nachstehendem ersichtlich, der Erwartung.

#### 23. Naphtolgelb S-Anilinsalz.

Die Darstellung gelingt auf zwei Arten mit gleichem Erfolg: entweder durch doppelte Umsetzung des Farbsalzes mit salzsäurem Anilin, oder aber durch directe Vereinigung der Componenten. Im ersteren Falle werden die wässerigen Lösungen der beiden Salze in theoretischen Mengen vermischt und etwas concentrirt, wobei sich das neue Salz in gelben Krystallnadelchen ausscheidet. Im zweiten Fall versetzt man die wässrige Lösung der freien Farbsäure mit der alkoholischen Lösung der berechneten Anilinmenge; das Resultat ist dasselbe wie bei der doppelten Umsetzung.

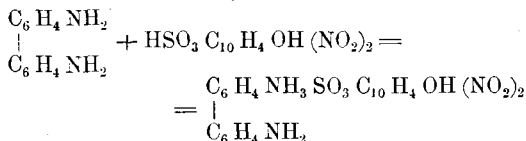
<sup>1)</sup> B. B. XXIV, S. 941; B. B. XXIV, S. 2395.

Der Körper kann durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein erhalten werden. Er ist löslich in Wasser und besitzt keinen Schmelzpunkt. Die Bildung erfolgt im Sinne der Gleichung:



#### 24. Naphtolgelb S-Benzidinsalz.

Dasselbe wurde dargestellt durch Vermischen der wässrigen Lösung von 2 Moleculen Säure mit der alkoholischen Lösung von 1 Molecul Benzidin. Hierbei schied sich das Salz als grüngelbes Pulver ab, das beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser, in welchem es sehr schwer löslich ist, in Form von Krystallnadelchen erhalten wurde. Die Untersuchung zeigte, dass hierbei nicht das zweisäurige, sondern immer nur das einsäurige Salz entstand. Der Körper zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.



#### 25. Amidopalmitinsäures Salz von Naphtolgelb S.

Es entsteht beim Versetzen einer Lösung der freien Farbsäure in Wasser mit der in Eisessig gelösten Amidosäure. Das Salz, das in heissem Wasser nur äusserst schwer löslich ist, schied sich aus, wurde längere Zeit mit kaltem Wasser gewaschen und dann in kleinen Mengen aus heissem Wasser umkrystallisirt. Es sind gelbe mikroskopische Nadelchen, die nicht ohne Zersetzung schmelzen.

#### 26. Helvetiablau-Anilinsalz.

Der Körper wurde erhalten durch längeres Kochen von freier Farbsäure mit überschüssigem Anilin und Waschen des erhaltenen Productes mit kaltem Wasser und verdünntem Alkohol. Er stellt ein blaues Pulver dar, das keine krystallinische Structur besitzt. Das Salz hat keinen Schmelzpunkt.

#### 27. Benzopurpurin-Anilin.

Die Darstellung gelang durch doppelte Umsetzung des Natronsalzes mit salzsaurem Benzidin. Das Salz stellt ein schwarzbraunes Pulver dar, das in Wasser schwer löslich ist.

#### 28. $\beta$ -Naphtolorange-Benzidin.

Die Darstellung erfolgte durch Zugeben einer Lösung der freien Säure in Wasser zu einer alkoholischen Benzidinlösung. Der

Körper schied sich hierbei als rothes Pulver aus, welches aus Wasser gereinigt wurde.

#### 29. Pikrinsäure-Benzidin.

Das Salz wurde erhalten durch Vermischen der berechneten Menge von Pikrinsäurelösung mit alkoholischer Benzidinlösung. Aus warmem Alkohol umkrystallisirt, erhält man schöne grüngelbe Nadeln, die keinerlei Schmelzpunkt zeigen. Das Pikrat ist in Wasser und Alkohol löslich.

#### 30. Amidopalmitinsäure-Pikrat.

Zur Darstellung wurde die Amidosäure in Eisessig gelöst und in der Wärme eine alkoholische Pikrinsäurelösung zufließen gelassen. Der Körper schied sich hierbei in kleinen, gelben Nadelchen aus, die schwer löslich sind. Sie können durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Einen Schmelzpunkt besitzt die Verbindung nicht.

Das Resultat der beschriebenen Versuche beweist somit, dass einerseits Farbasen mit schwach sauren Körpern (Amidosäuren) Salze zu liefern vermögen, und dass andererseits Farbsäuren dasselbe im Stande sind mit schwachen Basen (und Amidosäuren). Es ist somit die Möglichkeit oder vielmehr Wahrscheinlichkeit, dass sich die Thierfaser beim Färbeprocess chemisch mit dem Farbstoff verbindet, von neuem, auf anderem Wege, dargethan.

Obschon die vorstehenden Mittheilungen noch manche Lücken aufweisen, glauben wir aus denselben doch folgende Schlussfolgerungen ziehen zu dürfen.

Der Färbeprocess wird von allen Autoren für die gleiche Faser als einheitlicher Vorgang aufgefasst, sei er nun mechanischer oder chemischer Natur, wenigstens ist in der Litteratur nirgends die Vermuthung zu treffen, er könne das Resultat verschiedener Kräfte sein.

Die Anhänger der rein chemischen Theorie gründen ihre Anschauung auf verschiedene Thatsachen: einmal darauf, dass Faser und substantive Farbstoffe ausgesprochen salzbildende Eigenschaften besitzen; weitere Gründe liefern die Knecht'schen Resultate, welche ergaben, dass Nitrophenole in molecularen Mengen auf die Faser zu gehen vermögen, dann Reisse's Untersuchung über die Beziehung von Acidität und Basicität der Farbstoffe zur Aufnahmefähigkeit durch Wolle und Seide. Für die Existenz chemischer Verbindungen spricht auch die Eigenschaft der Färbungen, durch Extraktionsmittel nur unvollständig abgezogen zu werden, sowie die Abhängigkeit dieser Restmenge von der Dauer des Processes. Der

Umstand ferner, dass sich Fuchsinfärbungen Alkylierungsmitteln gegenüber verhalten wie ein Salz und nicht wie die freie Base, ist, zusammengehalten mit der Thatsache, dass beim Färben die Säure quantitativ im Bad bleibt, als weiterer Beweis für stattgehabte Salzbildung anzusehen. Endlich ist auch die bewiesene Leichtigkeit der Salzbildung zwischen sauren und basischen Farbstoffen und Amidosäuren als eine Stütze dieser Theorie zu betrachten. Dagegen scheint das Beispiel der Amidoazobenzolsulfosäure, um das Stattfinden von Salzbildung zu beweisen, ein schlecht gewähltes. Die Gründe bezüglich der Färbung der Salze und der freien Säure sind nicht stichhaltig, wie gezeigt wurde, und zudem verhält sich die Färbung, besonders auf Seide, derart waschunecht, dass man kaum annehmen kann, dieselbe sei eine chemische Verbindung. Es dürfte dies vielmehr ein Fall sein, der beinahe ausschliesslich im Sinne der Anschauung von Georgievics zu behandeln ist. (Die Spur, die bei der Extraction zurückbleibt, würde als chemisch gebunden anzunehmen sein.)

Die sogenannte mechanische Theorie stützt sich darauf, dass viele Färbungen existiren, die durch blosse Präcipitation auf der Faser erzeugt werden (Berlinerblau); ferner auf das gleichartige Verhalten der Färbung und ihrer einzelnen Componenten, ein Grund, welcher nicht stichhaltig ist, wie früher gezeigt wurde. Der Vorgang beim Färben besteht doch nach der sogenannten chemischen Theorie darin, dass die Säure des Farbsalzes durch die „Fasersäure“ bez. das Metall des Farbsalzes durch die „Faserbase“ ersetzt wird. Da aber Eigenschaften, wie Bromirbarkeit, Diazotirbarkeit u. s. w., nicht abhängig sind von der Art der salzbildenden Säure bez. des Metalles, so ist es gar nicht auffallend, wenn die Färbungen sich in diesen Punkten gleich verhalten, wie die Componenten. Auch der Einwand, dass moleculare Verhältnisse fehlen, ist nicht so schwerwiegend, wie er gewöhnlich angesehen wird. Abgesehen davon, dass Knecht ihn für einzelne Farbstoffe durch das Experiment widerlegte, ist die Wahrscheinlichkeit der Aufnahme in molecularen Mengen beim Färbeprocess eine sehr geringe. Einmal ist meist die Concentration der Bäder dazu viel zu gering, andererseits aber spielen noch Factoren aller Art mit, welche eine rein chemische Aufnahme verhindern, wie aus den Gnehm'schen Versuchen hervorgeht. — Gewiss spielt die Adhäsion eine grosse Rolle beim Färben, sicher aber auch die Art des Zustandekommens der Färbung. So ist zum

Beispiel die Beständigkeit von Fuchsinfärbungen auf Glas sehr gross, während die von Rosanilin und ammoniakalischem Fuchsin kaum haften. Wenn aber schon Glas solch starke Adhäsionserscheinungen aufweist, wie viel stärker müssen sie in den Capillarräumen der Fasern auftreten? Wenn nun also die Faser sämtliche sauren oder basischen Gruppen abgesättigt hätte, was wahrscheinlich nie eintritt, so würde doch der mechanisch zurückgehaltene Farbstoff das Verhältniss sofort ändern und es müsste ein seltener Zufall sein, dass bei der Analyse gerade Zahlen herauskämen, welche auf moleculare Mengen stimmen würden.

Unsere Ansicht ist demnach die, dass die substantiven Färbungen auf thierischer Faser Gemische seien von chemischer Verbindung mit mechanisch zurückgehaltenem Farbstoff, und zwar erscheint uns die Ansicht Georgievics' für die mechanische Fixirbarkeit die annehmbarste zu sein. Der Färbeprocess bestände demnach für die Thierfaser einerseits in Salzbildung, andererseits in Adsorption des Farbstoffes durch die Seide und die Wolle. Der letztere Vorgang dürfte in der Mehrzahl der Fälle vorherrschend sein, und bei Einzelfällen, wie Seidenfärbungen mit Indigocarmin oder Amidoazobenzolsulfosäuren, tritt wohl chemische Reaction nur in untergeordneter Weise ein. Auch Martiusgelb und einige andere gelbe Farbstoffe müssen hierher gezählt werden, und die Leichtigkeit, mit welcher dieselben durch Erwärmen von der Faser wegzubringen sind, lässt eine Analogie mit von Kohle adsorbirten Gasen nicht verkennen. — Immerhin wird man sich auch bei diesen Schlussfolgerungen hüten müssen, zu generalisiren. Das Mitwirken anderer Factoren, die wir nicht kennen, ist durchaus nicht ausgeschlossen.

Was nun von dem Färben animalischer Fasern gesagt wurde, gilt in gleicher Weise auch für das Beizen derselben. Die Thatsache, dass Beizen auf der Faser unverändertes Verhalten zeigen, spricht nicht gegen die Ansicht, dass die Metallverbindungen theils in chemischer, theils in mechanischer Weise (Adsorption oder einfache Präcipitation) aufgenommen werden. Anders verhält es sich mit den Pflanzenfasern: Die Färbungen mit Pigmentfarben, mit auf der Faser entwickelten Azofarbstoffen, dürften wohl reine Präcipitationen auf der Faser sein, festgehalten in den capillaren Räumen derselben. Weber zählt auch die Indigofärbungen hierher, doch ist dieses Beispiel jedenfalls anders zu betrachten als die übrigen. Die eigentliche Indigofärbung besteht in dem Ausziehen des Indigoweiesses

aus der Küpe; dass eine nachherige Oxydation nöthig ist, um ein Blau hervorzurufen, ist für unsere Frage unwichtig. Dieser Fall illustriert übrigens sehr hübsch die Abhängigkeit der Adhäsionserscheinungen von den chemischen Eigenschaften. Während das chemisch reactive Indigoweiss von der Faser adsorbirt und festgehalten wird, haftet der daraus entstandene Indigo nur wenig daran gleich einem Präcipitat; er russt ab. Für die Färbungen mit substantiven Benzidin-farbstoffen endlich können wir dagegen ganz wohl die Weber'sche Anschauung acceptiren, um so mehr, als auch die wenigen Versuche, die wir in diesem Gebiet unternahmen, damit übereinstimmen. —

Um kurz zu resümiren, haben wir uns aus dem Studium der verschiedenen Theorien, unterstützt durch eigene Versuche, folgende Ansicht gebildet: Das Färben der verschiedenen Gespinnstfasern ist kein einheitlicher Vorgang. Die Färberei der Pflanzenfasern beruht nicht auf denselben Processen (oder nur zum Theil), wie die der Thierfasern. Aber auch für die letzteren ist für jeden Einzelfall die Entstehungsart keine einheitliche, indem neben chemischer Reaction mechanische Kräfte, Adsorptionserscheinungen, mitspielen.

Es sind also:

1. Baumwollfärbungen auf gebeizter Faser: Lacke zwischen dem Farbstoff und dem mechanischen Präcipitat der Beize auf der Baumwolle.
2. Pigmentfarben und auf der Faser erzeugte Azofarben: rein mechanische Präcipitate auf der Faser.
3. Indigo und basische substantive Baumwollfarbstoffe: Adsorption der Farbstoffe im Sinne von Georgievics.
4. Directe Baumwollfärbungen mit Benzidin-farben: Lösungen der Farbsalze im Zellsaft, ermöglicht durch ihre geringe Diffusionsgeschwindigkeit.
5. Färbungen von Wolle und Seide in gebeiztem Zustand: Lacke der Farbstoffe, mit der zum Theil in chemischer, zum Theil in mechanischer Weise fixirten Beize (ohne Participation der Faser selbst — soweit sie nicht in chemischer Verbindung mit der Beize steht — an der Fixirung der Farbstoffe).
6. Substantive Färbungen auf thierischer Faser: Gemische von chemischen Verbindungen mit mechanisch adsorbirtem Farbstoff.

Zürich, techn.-chem. Laboratorium des eidg. Polytechnikums.

## Das Differential-Aräometer als Laboratoriums-Normal zur Ermittlung specifischer Gewichte von Flüssigkeiten.

Von

Paul Fuchs.

Soll eine Aräometerscale einigermaassen genaue Angaben gewähren, so sind von Natur aus verschiedene Bedingungen zu erfüllen, die ein solches Instrument von Laboratoriumszwecken meist ausschliessen.

Wollte man eine Genauigkeit der Scale in Einheiten der dritten Decimale haben, so gehören für die Dichtendifferenz von 0,700 bis 1,840 allein neunzehn Stück einzelne Spindeln.

Unter gewissen Umständen ist die Anschaffung eines solchen Instrumentariums empfehlenswerth, das Arbeiten damit jedoch sowie das Aufstellen einer Fehler-Correctionstafel ist äusserst zeitraubend und umständlich. Eine in der Aräometrie längst bekannte, aber nicht angewandte Methode gestattet jedoch, diese Übelstände zu beseitigen, ohne am Aräometer die Vortheile eines exacten Messinstruments einbüssen zu müssen.

Dieselbe besteht in der Möglichkeit, die Masse des Aräometers veränderlich zu machen.

Bei gleichbleibender Scale treten hiermit Änderungen des Gradwerthes auf, welche in einer Tafel zur Ermittlung der wahren Dichtigkeit aufgestellt werden müssen (Tafeln A und B).

Aräometer mit veränderlichem Gewicht und gleichbleibender Scale gehören in die Klasse der „gemischten Aräometer“, welche wir in diesem Falle analog metastatischen Thermometern (Instrumente mit variirender Quecksilberfüllung) „Differential-Aräometer“ nennen wollen.

Eine Ausführungsform des Differential-Aräometers zeigt die Fig. 129\*). Der Körper des Instruments hat zwei Belastungskammern, die eine derselben ist in der üblichen Weise mit Quecksilber beschwert, die zweite Kammer besteht aus einem oben zugeschmolzenen, unten mit sicher eingeschliffenem Glasstopfen versehenem Rohre, welche die erste Belastungskammer durchsetzt und im untersten Theile mit derselben fest verbunden ist.



Fig. 129.

\*) Die Firma Gustav Müller hat diese Anordnung zum patentamtl. Musterschutz angemeldet.