

leicht löslich. Die gelb gefärbte Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird auf Zusatz von Borsäure grün. Er färbt ungebeizte Wolle in saurem Bade in grünblauen Nüancen von hervorragender Klarheit.

Ersetzt man in obigem Beispiel das Anilin durch p-Toluidin, so ist das Resultat ein ganz analoges. Bei Anwendung von o-Toluidin und m-Xylydin hingegen entstehen als Hauptprodukte der Reaction die entsprechenden leicht löslichen Farbstoffe, welche sich durch grünen Stich und grosse Klarheit der Nüance auszeichnen. Bei Ersatz der p-Dinitroanthrarufinsulfosäure durch p-Dinitrochrysazindisulfosäure entstehen überhaupt fast ausschliesslich leicht lösliche Farbstoffe von sehr klarer Nüance.

**Einführung von Aminresten in Oxyanthrachinone derselben Farbenfabriken.** (D.R.P. No. 101 806.)

**Patentanspruch:** Die specielle Ausführungsform des im Patent No. 86 150 unter 1 geschützten Verfahrens unter Verwendung von Dibromanthrarufin einerseits, Anilin, Toluidin, Xylydin, Naphtylamin andererseits mit oder ohne Zusatz von Condensationsmitteln.

**Substantive Disazofarbstoffe derselben Farbenfabriken** (D.R.P. No. 101 861).

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung gelber Baumwollfarbstoffe, darin bestehend, dass man tetrazotierte p-Diamidodibenzylidisulfosäure mit Nitro-m-phenylen diamin oder Nitro-m-toluylen diamin kuppelt.

**Chinizarin grünsulfosäure derselben Farbenfabriken** (D.R.P. No. 101 919).

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung grüner Farbstoffsulfosäuren der Anthracenreihe, darin bestehend, dass man die aus der  $\alpha$ -Nitroanthrachinonsulfosäure (Ber. 15, 1514) erhältliche 1:4-Amidoxyanthrachinonsulfosäure gemäss den im Patent No. 86 150 und seinen Zusätzen geschützten Verfahren mit primären aromatischen Aminen condensirt.

**Gelblichrother Farbstoff der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation** (D.R.P. No. 102 070).

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung eines gelblichrothen Farbstoffes durch Einwirkung von  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -naphtochinonsulfosäure auf das Hydrazin der Amidonaphtholdisulfosäure H.

**Gelber Farbstoff derselben Actiengesellschaft** (D.R.P. No. 102 071).

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung eines gelben Farbstoffes durch Einwirkung von Nitro- $\beta$ -oxy- $\alpha$ -naphtochinon auf Phenylhydrazinsulfosäure.

Gelbe wasch- und lichtechte Azo-farbstoffe erhalten die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning aus  $\beta$ -Diketonen (D.R.P. No. 101 917).

**Patentanspruch:** Abänderung des durch Patent No. 99 381 geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass man die dort genannten Derivate des  $\beta$ -Ketonaldehyds mit Tetrazostilbendisulfosäure, Diazoazobenzolmonosulfosäure, Diazoazobenzoldisulfosäure bez. mit den entsprechenden nicht sulfurirten Diazo-Verbindungen in Reaction bringt und bei Benutzung der nicht sulfurirten Diazokörper die erhaltenen Produkte nachträglich sulfurirt.

### Faserstoffe, Färberei.

**Imprägnirung von Wollstoffen.** Nach J. R. Bautz (D.R.P. No. 100 549) werden Wollstoffe, welche zur Herstellung von Unterkleidern verwendet werden sollen, in einer Lösung von Alaun, Pottasche und Salz gekocht und dann sofort in kaltem Wasser abgeschwenkt und ohne vorheriges Auswinden getrocknet. Ein so behandelter Wollstoff soll nicht mehr einlaufen, nur wenig Schweiß aufsaugen und reichlich luftdurchlässig sein.

Zur Erzeugung echter grauer Druck- und Färbetöne mit Hülfe von Indigo bringt W. Elbers (D.R.P. No. 101 190) Indigo im freien vertheilten Zustande nach Verdickung durch Drucken oder Klotzen auf die Baumwollfaser und dämpft dann 1 bis 2 Stunden bei hohem Druck (0,7 bis 1 Atm.), wobei ein schönes Blaugrau entsteht. Durch Zusatz von Öl oder Türkischrothöl fällt die Nüance des Grau satter und gleichmässiger aus. Die Befestigung des Indigos hierbei scheint auf einer Sublimation unter dem Einfluss des gespannten Dampfes zu beruhen und das Öl dabei lösend und vertheilend zu wirken.

**Wollbeizen.** G. Eberle und F. Ulffers (Färberzg. 1898; einges. Sonderabdr.) versuchten festzustellen, in welcher Weise die Natur der Säure des Thonerdesalzes die Beizwirkung beeinflusst. Die Säuren wurden zum Theil als freie Säuren oder saure Salze, meist aber in Form von neutralem Kaliumsalz in äquivalenten Mengen in Verbindung mit äquivalenten Alaunmengen zum Beizen von 10 g Wollstrang verwendet. Gebeizt wurde je  $1\frac{1}{2}$  Stunden. Ausgefärbt wurde in besonderem Bade mit 12 Proc. Blauholz-extract.

Durch besondere Versuche wurde festgestellt, dass die Gegenwart freier Säure oder sauren Salzes im Beizbade die Farbbildung durchweg ungünstig beeinflusst, um so mehr, je grösser die Säuremenge und je

stärker der Säuregrad der Säure ist, und dass diese Wirkung durch Zugabe schwachen Alkalis wie sehr verdünnten Ammoniaks oder freien Thonerdehydrats wieder aufgehoben werden kann. Dies Ergebniss ist bei der Chromkalibeize bisher nicht beobachtet worden. Auf die letztere wirken freie Oxalsäure, sowie saures weinsaures Kali, wie bekannt, meist in umgekehrtem Sinne.

sonstigen Unbeständigkeit der geeigneten Beizsalze eine ziemlich starke; daher können wir das Beizmetall nur verwenden in Form eines löslichen Säuresalzes einer starken Säure (hier Alaun). Nun entzieht aber die Wolle der Beizsalzlösung nicht lediglich das Beizmetall, sondern erfahrungsgemäss gleichzeitig Säure. Enthält das Bad nur Alaun, so nimmt die Wolle also neben Thonerde

Das Beizbad enthält: 1 Äquivalent Alaun, 1 Neutralkalisch- salz von:	Hämateinfärbung	Maasszahl d. Säurestärke, bestimmt aus		1/100 Gramm- äquivalent Säure, gelöst in 250 cc Wasser, lösten Thonerde ( $Al_2O_3$ )
		elektrolytischer Leitfähigkeit	Inversions- grösse für Rohrzucker	
Oxyisobuttersäure . . .	tiefstes Violett	1,2	0,010	2,004 g
Milchsäure . . .	tiefes Violett	1,0	0,013	1,884
Glykolsäure . . .	- Violett, schwächer als voriges	1,3	0,010	1,904
Oxalsäure . . .	stumpfes Violett	19,7	0,186	3,455
Malonsäure . . .	helleres Rothviolett	3,1	0,031	1,954
Rhodanwasserstoff . . .				
Apfelsäure . . .	mitteltiefes rothstichiges Violett	1,3	0,013	0,752
Weinsäure . . .	- blaustichiges -	2,3	-	1,328
Schwefelsäure . . .	helles, rothstichiges Violett, wie	65,0	0,536	-
Athylschwefelsäure . . .	bei Anwendung von Alaun ohne	-	1,000	-
Bromwasserstoff . . .	Hilfssalz	100,1	0,980	-
Salzsäure . . .		100,0	1,000	-

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass bei Verwendung von Säureneutralsalz der Grad der Farbbildung in Zusammenhang steht mit der Stärke der Säure des Neutralsalzes. Die Färbungen wechselten bei Verwendung der gleichen Thonerde- und Hämateinmengen von hellem Grau bis zu dunklem Blau. Umgekehrt blieb der Farbgehalt der Farbbäder ein um so geringerer, je schwächer die Säure des Hulfssalzes war und je intensiver die Wollfärbung ausfiel. Die Intensität der Farbbildung beim Färben mit Hämstein unter Anwendung von Thonerdebeize und Hulfssalz ist also eine Function der Säurestärke des Hulfssalzes.

Nicht allein Weinsäure, Oxalsäure und Milchsäure weisen die bekannten günstigen Wirkungen im Beizverfahren auf, sondern eine ganze Reihe anderer Säuren müssen zu gleichem Zwecke geeignet sein, die Glykolsäure, die Oxyisobuttersäure und die Boroschwefelsäure.

Weiterhin macht diese Annahme die jedem Wollfärbler bekannte Thatsache verständlich, dass bei gebeizter Wolle durch wiederholtes Waschen die Aufnahmefähigkeit für Beizenfarbstoffe erhöht wird. Denn das Waschen entfernt von der Wolle Säuremengen, wie die deutlich saure Reaction der Waschwässer beweist.

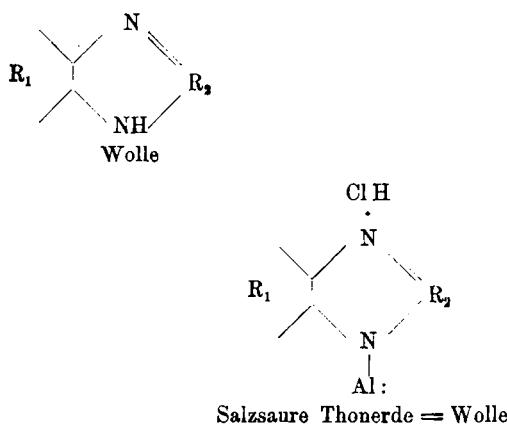
Die Wollfaser soll das Beizmaterial (hier Thonerde) aufnehmen. Dies kann sie nur in Berührung mit einer Lösung des Beizmetalls. Zu dessen Lösung wiederum ist eine Säure erforderlich, und zwar wegen der

eine bestimmte Menge der stark sauren Schwefelsäure auf und überträgt sie ins Farbbad. Sind dagegen im Beizbade neben Metallsalz noch Alkalischalte schwacher Säuren anwesend, so neutralisiert das starke Alkali dieser Salze die starke Säure des Thonerdesalzes und gibt dafür die äquivalente Menge schwacher Säure frei. Dann findet die Wolle an freier Säure nur schwache Säure vor, kann also nur schwache Säure aufnehmen. Da nun im Farbbade freie Säure im Grade ihrer Stärke die Farbbildung hindert, so muss der Ersatz der starken durch schwache Säure in der Wolle ein günstiges Färbeergebniss liefern, wie es die Beobachtung bestätigt.

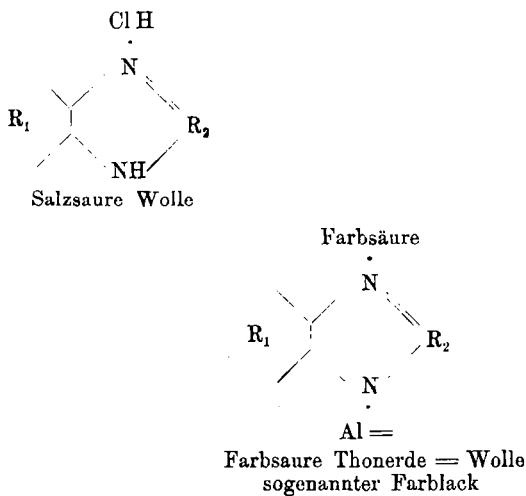
An dieser Auffassung könnte auffallen, dass die Wolle aus dem Beizbade gerade nur das Salz der schwächeren Säure mit der schwachen Basis, dem Beizmetall, herausnimmt und nicht vielmehr als basisch saure Verbindung die starke Säure, sowie die starke Basis des durch Neutralisation entstehenden Salzes bevorzugt. Versuche ergeben aber, dass Zusatz wachsender Neutralsalzmengen innerhalb der in Frage kommenden Grenzen die Thonerdeaufnahme der Wolle kaum merklich beeinflusst, die Färbungen wurden nur ganz wenig trüber. Hier scheint der Wolle die hydrolytische Spaltbarkeit der Thonerdesalze zu Hülfe zu kommen, indem deren in Lösung freie Componenten einzeln von der Wolle aufgenommen werden können, während diese ein Vermögen zur Aufnahme unzerlegten Salzes in

gleichem Grade nicht besitzt. Dies Verhalten gäbe die Erklärung, warum die Salze, beispielsweise des Eisens, Chroms und Zinns, als Beizsalze gut geeignet sind, dagegen die Salze von beispielsweise Kalium, Natrium und Lithium zu den Wollbeizen im engeren Sinne nicht gerechnet werden können. Thonerdesalze starker Säuren, z. B. Alaun, allein als Beize angewendet, ergeben unegale Färbungen, Thonerdesalze schwächerer Säuren nicht. Vergleicht man also die Wirkungen hydrolytisch spaltbarer Salze unter einander, dann zieht in der That das Salz der starken Säure weit rascher auf die Wolle, die Thonerde geht unegal hinauf.

Die Wolle wird zur Zeit von vielen Seiten betrachtet als Amidocarbonsäure. Über das Vorhandensein einer Carboxylgruppe bestehen nur Vermuthungen. Für das Vorliegen von mindestens einer Amidogruppe im Wollmolekül sprechen dagegen Beobachtungen, so namentlich die Diazotirbarkeit der Wolle. Die Betrachtung, dass Beizbasis und Farbsäure von der Wolle nebeneinander chemisch aufgenommen werden in Verbindung mit der stark färbenden Wirkung ihrer gleichzeitigen Anwesenheit auf der Wolfaser, lässt uns vermuten, dass beide Gruppen, obwohl nicht unmittelbar zusammenhängend, doch durch das Molekül der Wolle in nicht sehr ferner Bindung vereinigt werden. So würde beispielsweise folgendes Formelschema den Vorgang veranschaulichen.



Ersatz, zuweilen selbst der starken Säuregruppe, durch die schwache Farbsäure statt infolge von molecularer Massenwirkung. Die Farbsäure mit ihrem schweren Molekül verdrängt die leichter bewegliche leichte Säuregruppe, daher der Vorgang niemals (wie bei Vereinigung von Säure und Basis oder Farbsäure und Basis, ausserhalb der Faser sonst stets) momentan verläuft, sondern als echte Massenwirkung im Laufe längerer Zeit erfolgt. Er wurde für das Hämatoein noch besonders nachgewiesen, indem man Blauholzextract in bestimmten Mengen einwirken liess auf Lösungen von oxalsaurem  $\beta$ -Naphtylamin. Hierbei verdrängt die Farbsäure sehr langsam die weit stärkere Oxalsäure, das sehr schwer lösliche Hämatoein-Naphtylamin scheidet sich ab, so dass durch Wägung der Vorgang gut controlirbar wird. Hierbei ergab sich die Wirkung zahlenmässig genau entsprechend den bekannten Gesetzen der chemischen Massenwirkung. Weil somit die Farbsäure in ihrem Bestreben nach Vereinigung mit der Thonerdewollfaser gehindert wird durch die an ihrer Stelle mit der Faser bereits vereinigte, aus dem Beizbade stammende Säure, die sie nun erst verdrängen muss, gelingt ihr dieses um so vollkommener, je lockerer Thonerdewolle und Säure mit einander vereinigt sind, also je schwächer die Stärke der zu verdrängenden Beizsäure ist und je geringere Mengen davon sie vorfindet.



Eine sauer basische Gruppe, wie hier der Amidinring, nimmt infolge überwiegend basischer Natur am basischen Stickstoff aus dem Beizbade zunächst die hydrolytisch abgespaltene Säure auf, vermehrt hierdurch die Säurenatur der sauren NH-Gruppe, die dann ihrerseits Thonerde bindet. Im Farbbade wird weiterhin die Säuregruppe durch die Farbsäure verdrängt. Hierbei findet

Herstellung von künstlicher Seide aus Gelatine. A. Millar (J. Chemical 18, 16) zerbricht 1 k bester Gelatine in kleine Stückchen und lässt dieselbe eine Stunde lang mit 2 k kaltem Wasser stehen. Das Gemisch wird dann eine weitere Stunde auf 49° erwärmt und man erhält eine sehr dicke Lösung von 66 Proc. Gelatine und nur 33 Proc. Wasser. Die Lösung wird in ein

mit einem Heisswassermantel umgebenes Kupfergefäß überführt, das im Boden eine Anzahl feiner Öffnungen besitzt, das Gefäß luftdicht verschlossen und ein schwacher Druck auf die Flüssigkeit ausgeübt. Die Gelatine tritt in dünnen Fäden aus, die auf einem langen Transportbande fortgeführt werden. Die Fäden sind in weniger als 60 Secunden trocken; sie werden von dem Bande entfernt und aufgespult. Sie gelangen dann in eine Kammer, in der ein wenig Formaldehyddampf sich befindet, durch dessen Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur die Gelatine ihre Löslichkeit sogar in heissem Wasser und anderen Lösungsmitteln verliert und ein glänzendes Äussere bekommt. Nachdem der Formaldehydgeruch durch einfaches Abdunstenlassen entfernt ist, ist die künstliche Seide fertig. Die Färbung geschieht in einfacher Weise, indem man das Wasser färbt, worin die Gelatine gelöst wird. Vor dem Chardonnet'schen Verfahren zeichnet sich dieser Process dadurch aus, dass kein so bedeutender Druck zum Spinnen der Fäden erforderlich ist als bei jenem. Durch einen geringen Wassergehalt und durch Erwärmen erlangt die Gelatine erst die Fähigkeit, in hohem Grade biegsam und weich zu werden. Ein Hauptmangel des Productes ist bis jetzt seine geringe Festigkeit, doch hofft Verf., dass dieser Fehler durch Verbesserung der Gelatine sich beseitigen lässt, ebenso wie sich die Absorptionsfähigkeit für Wasser wird herabsetzen lassen; eine Behandlung mit Bichromat und anderen Salzen erwies sich als ohne Einfluss. Zur Bestimmung der Zerreissungsfestigkeit schlägt Verf. ein Verfahren vor, dessen Prinzip darin besteht, dass Papierstreifen gleichmässig mit der zu prüfenden Gelatine überzogen werden, das Gewicht derselben bestimmt und mit einem dazu construirten Apparat die Festigkeit geprüft wird. Gleich grosse nicht mit Gelatine überzogene Streifen werden ebenso untersucht und so die Festigkeit der Gelatine ermittelt. T. B.

Die Anwendbarkeit von Titanverbindungen als Beizen und Farbstoffe bespricht J. Barnes (J. Chemical 1899, 15). Besonders bei Alizarin Gelb G. G. W. und bei mittels Alizarinorange erzeugtem Scharlach sind Titanbeizen den Aluminium- und Chrombeizen vorzuziehen, indem damit sehr echte Färbungen erzielt werden. Eine geeignete weinsaure Beize erhält man, wenn frisch gefälltes, eisenhaltiges Titanhydroxyd in Weinsäure gelöst wird, mit Ammoniak alkalisch gemacht und das Eisen mit der erforderlichen Menge Ammoniumsulfid niederr-

geschlagen wird. Die filtrirte Lösung wird erwärmt, bis das freie Ammoniak verjagt ist. Werthvoll ist, wie Versuche gezeigt haben, die starke Verwandtschaft des Titanoxyds zum Tannin zur Fixirung der Tannate basischer Farbstoffe. Das Titan wird dabei in oxalsaurer Lösung angewandt. Dabei zeigte sich, dass ein eisenhaltiges Titansäureoxalat eine reine Tannin-Titanfärbung gab, indem die freie Oxalsäure die Abscheidung von Eisentannat verhinderte. Man hat daher nicht nöthig, für diese Zwecke das Titansalz von Eisen zu reinigen. Dagegen verhindern Mineralsäuren die Fällung von Eisentannat nicht. Bei Abwesenheit von Chloriden oder Sulfaten entsteht kein Niederschlag mit saurem Titanoxalat und Tanninlösung. Darauf gründet sich eine sehr einfache Methode zum Färben von Baumwolle. Titantannatniederschlag wird gewaschen, bis alle Chloride oder Sulfate entfernt sind, und in warmer Oxalsäure gelöst. Die starke tiefbraune Lösung wird je nach dem gewünschten Ton verdünnt, das Garn einige Minuten eingetaucht und durch ein Salzbad von 70° geführt, das im l 20 bis 30 g Kochsalz enthält. Nach einigen Minuten ist die Fixirung des Titantannats beendet, und es kann mit basischen Farbstoffen gefärbt werden. Die Fixirung kann auch nach dem Färben vorgenommen werden. Ferner kann das Titantannat ebensogut in Weinsäure gelöst werden.

T. B.

#### Neue Bücher.

O. Wallach: *Forschung und Lehre in der Chemie. Rede zur Feier des Geburtstages S. Majestät des Kaisers und Königs am 27. Januar 1899 im Namen der Georg-Augusts-Universität (Göttingen, Dietrich).*

Der Beachtung aller Chemiker bestens empfohlen.

J. Remsen: *Anorganische Chemie; nach der zweiten Auflage des Originalwerkes bearb. von R. Seubert (Tübingen, H. Laupp). Pr. 10 M.*

Vorliegende freie Bearbeitung des Remsen'schen Lehrbuches soll besonders als Leitfaden in den Vorlesungen über anorganische Chemie und als Repetitorium dienen; diesem Zwecke entspricht das Buch in vortrefflicher Weise.

J. Ribat: *Traité d'analyse chimique quantitative par électrolyse (Paris, Masson & C°). Pr. 9 Fr.*

Verf. schildert nach einer Einleitung über Elektrolyse ausführlich die Elektricitätsquellen, die Messverfahren, Apparate und dann die Be-