

Betrachtet man die Gesamtresultate der Untersuchung, so darf die Modifizierung der Wagnerschen Methode insofern als wichtig sich erweisen, als nunmehr mit genügender Sicherheit in unreinen Wässern nach der Desinfektion mit Chlor der Chlorgehalt jederzeit bestimmt werden kann. Da bei einer gewissen Menge wirksamen Chlors alle pathogenen nicht sporenbildenden Bakterien abgetötet sind, wird die Möglichkeit eröffnet, mittels Chlorbestimmung diesen Punkt aufzufinden und damit eine stattgehabte Desinfektion nachweisen zu können.

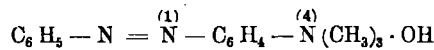
Im Hinblick auf diese Tatsachen wurde auch die vorliegende Arbeit auf Anregung des Herrn Prof. Dr. Dunbar unternommen und ausgeführt.

Azobenzoltrimethylammoniumhydroxyd als Farbstoff.

(Mitteilung aus dem Chemischen Institut
der Universität Halle a. S.)

Von D. Vorländer.

Die meisten der sog. basischen Farbstoffe (Aminoazofarbstoffe, Aminodiphenyl- und Aminotriphenylmethanderivate u. a.) sind aromatische Ammoniakabkömmlinge. Sie haben als solche nur äußerst schwach basische Eigenschaften und würden kaum ihren Namen als Basen verdienen, wenn der Name sich nicht durch langjährigen Gebrauch eingebürgert hätte. Mit Rücksicht darauf, daß diese basischen Eigenschaften in der Diskussion über die Färbetheorie eine große Rolle spielen, erscheinen mir einige Färbeversuche mit einer wirklichen Farbbase, dem Hydroxyd des Trimethylammoniumazobenzols



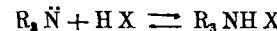
von Wert zu sein. Das orange gefärbte Ammoniumhydroxyd ist als Base fast so stark wie Kalium- oder Natriumhydroxyd, was durch Leitfähigkeitsbestimmungen festgestellt wurde. Wenn die Fähigkeit der sog. basischen Farbstoffe, sich mit der Wollfaser zu vereinigen, auf dem Charakter der Farbstoffe als Basen beruht, dann sollte das stark alkalische Ammoniumhydroxyd ein hervorragendes Färbevermögen haben.

Die Versuche hatten dagegen folgendes Resultat: Salze des Trimethylammoniumazobenzols färben Wolle und Seide in neutraler oder saurer, in heißer oder kalter wäßriger Lösung überhaupt nicht. Die freie Base (bez. Salz in Gegenwart von Alkali) wird in sehr kleiner Menge von der Faser festgehalten; der Farbstoff läßt sich durch kohlensäure- oder essigsäurehaltiges kaltes

Wasser, sowie durch verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure leicht ablösen¹⁾.

Da nun bei den Ammoniakderivaten (Aminoazobenzol, Dimethylaminoazobenzol) der Färbeprozeß gerade umgekehrt wie bei der Ammoniumbase durch eine geringe Menge Säure eingeleitet und durch einen großen Säureüberschüß nicht rückläufig gemacht werden kann (Binz und Schroeter²⁾), so ergibt sich aus dem Vergleich, daß das charakteristische Färbevermögen der Ammoniakderivate nicht abhängt von deren basischen Eigenschaften.

Die Ammoniakderivate haben vielmehr, ebenso wie ungesättigte Verbindungen im allgemeinen für Wasserstoff, Halogene, Halogenwasserstoff, Schwefelsäure, Wasser, Alkohole, Phenole, Sauerstoff u. a., so hier im besonderen für die Carbonsäuren der Wolle und Seide ihr spezifisches Additionsvermögen, welches nicht identisch ist mit den „basischen Eigenschaften“ oder mit der „Salzbildung aus Base und Säure“³⁾. Salze können auf sehr verschiedenen Wegen dargestellt werden, z. B. Chlorkalium aus Kalium und Chlor, Chlorammonium aus Ammoniak und Chlorwasserstoff, ohne daß dabei „basische Eigenschaften“ in Frage kommen, denn weder Kalium noch Ammoniak sind Basen. Das Additionsvermögen der Ammoniakderivate



hängt ab von der Natur und Masse beider Addenden, vom Lösungsmittel, von der Temperatur, von Katalysatoren (Säuren bez. Alkalien), von der Löslichkeit des gebildeten Additionsproduktes, bei festen Substanzen auch von Adsorptionsvorgängen und anderen ähnlichen Umständen, welche alle miteinander zur Wirkung kommen⁴⁾, und welche für den Verlauf chemischer Reaktionen wie für den Färbeprozeß seit langem als bedeutungsvoll erkannt worden sind.

Die Färbung der Wolle (bez. Seide) durch sogenannte basische Farbstoffe (aromatische Ammoniakderivate) beruht demnach auf einer normalen Additionsreaktion zwischen den Carboxylen der Wolle und dem Ammoniakderivat, und die Färbung durch Säurefarbstoffe muß in gleicher Weise als eine Additionsreaktion zwischen Sulfoxyl, Carboxyl

¹⁾ Man kann dieses Verhalten auf die basischen Eigenschaften des Ammoniumhydroxyds zurückführen.

²⁾ Berichte 35, 4225 (1902).

³⁾ Liebigs Ann. 320, 108 (1902); Berichte 36, 1485 (1903).

⁴⁾ Dadurch wird das Aufsuchen von bestimmten Beziehungen zwischen Färbevermögen und Konstitution der Farbstoffe erschwert, wenn nicht von vornherein unmöglich gemacht.

bez. Phenolhydroxyl des Farbstoffs und den Aminogruppen der Wolle betrachtet werden.

Die irrtümliche Auffassung von der Wirkung der Basen beim Färben der Wolle mit Ammoniakderivaten ist dadurch entstanden, daß das alte Märchen Glauben gefunden hat, nach dem die Bildung der Salze aus Ammoniakderivaten und Säuren auf dem Umwege über die Base Ammoniumhydroxyd erfolge.

Experimentelles.

p-Azobenzoltrimethylammoniumjodid.

Als Ausgangsmaterial zu den Versuchen diente das Jodid, welches aus p-Dimethylaminoazobenzol und Jodmethyl dargestellt und dreimal aus Alkohol umkrystallisiert war (Schmp. 185° unkor.). Das Jodid reagiert neutral und verhält sich wie ein gewöhnliches Salz; in Wasser ist es jedoch nicht leicht löslich⁵⁾). Der Gehalt der Lösung wurde ermittelt durch Ausfällung mit Silbernitrat.

v	λ
358	101,8
716	106,6

v bedeutet die Anzahl Liter, welche ein Grammolekül enthalten, λ das elektrolytische Äquivalentleitvermögen, bei 25°.

p-Azobenzoltrimethylammoniumchlorid.

Da das Jodid sich nicht zu Färbeversuchen eignete, so wurde es in das Chlorid verwandelt. Man digeriert das in Wasser⁶⁾ teils gelöste, teils suspendierte Jodid mit frisch ausgefälltem und sorgfältig ausgewaschenem überschüssigen Chlorsilber bei 50—60°, bis eine Probe der filtrierten Lösung mit Silbernitrat einen in Ammoniak völlig löslichen Niederschlag von Chlorsilber gibt. Die Lösung reagiert neutral.

v	λ
23	97,3
46	98,9
92	103,5
184	108,8
368	111,5

Die Zahlen sind ungefähr von der gleichen Größenordnung wie die von Bredig für Tetraalkylammoniumchloride gefundenen Werte von λ (Kohlrausch u. Holborn S. 172). Die spezifische Leitfähigkeit des Wassers ist abgezogen.

Zu den Färbeversuchen wurde die wäßrige Lösung des Chlorids im Vakuum eingedampft und das im Vakuum getrocknete orange gefärbte, in Wasser leicht lösliche Salz benutzt. Die wäßrige neutrale oder mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung des Salzes kann stundenlang im Wasserbad erhitzt werden, ohne Zer-

setzung zu erleiden; Prüfung mit Säuren auf Rotfärbung, welche das etwa gebildete Dimethylaminoazobenzol anzeigt.

1. 1,8 g Wolle, 0,053 g Azochlorid in 50 ccm destilliertem Wasser. Nach 18-stündigem Stehen ist die mit destilliertem Wasser gewaschene Wolle vollkommen farblos.

2. Wiederholung des Versuchs unter Zusatz von einigen Tropfen verd. Essigsäure bez. Salzsäure (die Lösung reagiert im letzteren Falle sauer auf Methylorange). Die Wolle bleibt nach 5-stündigem Erhitzen im kochenden Wasserbad farblos.

3. Versuch mit gleichem Resultat wie bei 2. unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und Glaubersalz.

p-Azobenzoltrimethylammoniumhydroxyd.

Das Azoammoniumjodid wurde nun durch Digerieren der wäßrigen Lösung mit in Wasser⁷⁾ aufgeschämmtem und vorher ausgewaschenem Silberoxyd bei 50—60° in das Azoammoniumhydroxyd übergeführt. Die stark alkalische Lösung des Hydroxyds kann nicht im Wasserbad erhitzt oder im Vakuum zur Trockne eingedampft werden, ohne sich zu zersetzen. Für die Leitfähigkeitsmessungen diente die frisch bereitete, vom Jodsilber und Silberoxyd abgehobene Lösung. Der Gehalt der Lösung läßt sich durch Titrieren mit Salzsäure in Gegenwart von gereinigtem Lackmus als Indikator ermitteln (Umschlag von olivegrün zu orange).

v	λ
20,5	193,6
41,0	196,9
82	200,5
164	204,7

Spez. Leitfähigkeit des Wassers $3,7 \cdot 10^{-6}$. Bei weiterer Verdünnung fand eine Abnahme der λ -Werte statt, weil das Wasser nicht kohlensäurefrei war. Für Phenyltriäthylammoniumhydroxyd ist $\lambda_{16} = 193$ und $\lambda_{64} = 199$ gefunden worden (Kohlrausch u. Holborn, S. 194).

Zu den Färbeversuchen wurde eine 7,5-proz. Lösung des Hydroxyds mit Wasser verdünnt; die Lösung blieb 24—48 Stunden bei Zimmertemperatur im geschlossenen Gefäß in Berührung mit der Wolle.

4. 2,4 g Wolle, 0,075 g Hydroxyd in 70 ccm Wasser. Die Wolle wird sehr schwach gelborange gefärbt; die Färbung läßt sich trotz fortgesetzten Spülens mit destilliertem Wasser nicht entfernen, das Wasser läuft farblos ab.

5. 2,2 g Wolle wurden mit 0,19 g Hydroxyd in 90 ccm Wasser wie bei 4. gefärbt und vollkommen ausgewaschen. Die Färbung ist nicht intensiver als bei Versuch 4.

6. Die gefärbte Wolle von Versuch 5 wird abgepreßt und mit absolutem, über Kaliumcarbonat entsäuertem Alkohol gewaschen. Der Alkohol entzieht einen Teil des Farbstoffs; die Wolle bleibt

⁵⁾ Berichte 36, 1486 (1903).

⁶⁾ Über Natronlauge und Phosphorsäure destilliert.

⁷⁾ Über Natronlauge und Phosphorsäure destilliert.

jedoch bei weiterem Waschen mit Alkohol ganz schwach gelblich gefärbt, während der Alkohol farblos abläuft.

7. Die orange gefärbte Wolle wird mit destilliertem Wasser übergossen, und das letztere bei Zimmertemperatur mit Kohlendioxyd gesättigt; das Gas wurde vorher durch Waschflaschen mit Wasser geleitet und von Salzsäuredämpfen befreit. Das anfangs farblose Wasser färbt sich bald gelb und nach 2—3-stündigem Einleiten von Kohlendioxyd ist der Farbstoff ganz im Wasser gelöst, während die Wolle nach dem Spülen mit destilliertem Wasser farblos erscheint.

8. Die orange gefärbte Wolle wird in essigsäurehaltiges Wasser eingelegt und erweist sich nach dem Spülen mit Wasser als entfärbt.

9. Wiederholung des Versuches 8, jedoch statt der Essigsäure unter Zusatz von verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure, mit gleichem Resultat.

10. Die Lösung des Azoammoniumhydroxyds wird vor der Berührung mit der Wolle durch Essigsäure angesäuert und färbt dann Wolle nicht mehr, auch nicht nach Zusatz von Natriumacetat.

11. Die mit Sodalösung bis zur stark alkalischen Reaktion (auf Curcuma) vermischtessigsaure Lösung färbt Wolle ebenso wie die Lösung des Hydroxyds.

12. Seide verhält sich bei Wiederholung der Versuche 4, 8, 9 und 10 wie Wolle.

13. Baumwolle wird dagegen von der alkalischen Lösung des Azoammoniumhydroxyds nicht gefärbt.

Die physikalisch-chemische Analyse der Mineralwasser.

(Zur Erwiderung an M. Roloff.)

Von E. Hintz und L. Grünhut.

M. Roloff¹⁾ veröffentlichte in der letzten Zeit eine Reihe von Arbeiten, in denen er die Mehrzahl der bisher erschienenen physikalisch-chemischen Untersuchungen an Mineralquellen kritisiert. Er gelangt hierbei zu einem geringschätzigen Urteil über die vorliegenden experimentellen Leistungen und bemüht auch ganz allgemein den Wert dergestalter Studien nicht hoch. Wir hatten nach dem Erscheinen der ersten Publikation Roloffs vor, gelegentlich einer von uns vorbereiteten zusammenfassenden Arbeit über die Ergebnisse der physikalisch-chemischen Mineralwasserforschung gegen die uns betreffenden Einwände Stellung zu nehmen. Da wir diese Arbeit aus äußeren Gründen noch zurückstellen müssen und Roloff in der Zwischenzeit seine Angriffe auch auf uns in ver-

¹⁾ Zeitschrift für angewandte Chemie 1902, S. 964 u. 994. — Genügt die chemische Analyse als Grundlage für die therapeutische Beurteilung der Mineralwässer? 46 pp. Halle. Carl Marhold 1903. — Zeitschr. f. d. gesamte Kohlensäureindustrie 9, S. 1, 37, 71, 108, 140, 177, 209, 249, 286 (1903).

schärfster Form erneuert hat, so halten wir es für geboten, mit unserer Antwort nicht noch länger zu zaudern.

In den Arbeiten Roloffs tritt in erster Linie die Tendenz zu Tage, dem Mißbrauch theoretischer physikalisch-chemischer Betrachtungen oder experimenteller Ergebnisse entgegenzutreten, der sich bei Erörterung der Frage nach der Identität künstlicher und natürlicher Wasser gezeigt hat. Diese Tendenz haben unsere Veröffentlichungen mit denen Roloffs gemein, wenn auch die Form, in der wir sie zum Ausdruck brachten, eine minder scharfe ist. Wir sind jederzeit und allerorten der von Koeppen vertretenen Meinung entgegentreten, als machten die Ergebnisse der physikalisch-chemischen Analyse die Annahme bisher unbekannter oder in den Analysen nicht berücksichtigter Bestandteile in den Mineralquellen nötig. Ebenso haben wir uns auf das deutlichste gegen die z. B. von A. Winckler ausgesprochene Ansicht gewendet, es könnten die Dissoziationszustände in den natürlichen Wassern andere sein, als in den analytisch gleich zusammengesetzten künstlichen Salzlösungen.

In unserer Arbeit über den Rhenser Sprudel²⁾ sagen wir auf S. 31: „Für das von der freien Kohlensäure befreite Mineralwasser erscheint uns demnach Koeppes Erklärungsversuch, daß man aus derartigen Ergebnissen auf die Existenz besonderer, durch chemische Analyse nicht faßbarer Substanzen in den natürlichen Mineralwässern schließen dürfe, als nicht unbedingt zwingend.“ Zu demselben Gegenstand heißt es auf S. 32 unseres Berichtes über den Großen Sprudel zu Neuenahr³⁾: „Wir haben an verschiedenen Stellen zu erkennen gegeben, daß wir wenig geneigt sind, uns diesem für den Chemiker äußerst unbefriedigenden Erklärungsversuch anzuschließen.“

Weiter hat der eine von uns (G.) in seinem Vortrage auf der Düsseldorfer Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker⁴⁾ darauf hingewiesen, daß Koeppes Hypo-

²⁾ E. Hintz und L. Grünhut. Chemische und physikalisch-chemische Untersuchung des Rhenser Sprudels. Wiesbaden. C. W. Kreidel 1902. — Auch Balneologische Zeitung 13, S. 164, 172 u. 181 (1902).

³⁾ E. Hintz und L. Grünhut, Chemische und physikalisch-chemische Untersuchung des Großen Sprudels zu Bad Neuenahr. Sonderabdruck aus Bd. 55 der Jahrb. d. nassauischen Vereins für Naturkunde. Wiesbaden. J. F. Bergmann. 1902. — Abgekürzt auch Balneologische Zeitung 14, S. 42 u. 59 (1903).

⁴⁾ L. Grünhut, diese Zeitschrift 1902, S. 646 u. 648.