

so wird die Lösung wieder gelb, und diese Gelbfärbung rührt nicht von Jod her, da Stärke nicht gebläut wird, sondern von Schwefel. In diesem Fall tritt wirklich unter dem Einfluß der konzentrierten schwefligen Säure die Reaktion ein, welche Volhard zur Erklärung der Vorgänge bei der Jodtitration heranzog: schweflige Säure wird durch Jodwasserstoff zu Schwefel und Schwefelsäure umgesetzt.

Also nur mit wässriger schwefliger Säure gelingt die Einstellung der Jodlösung auf Natronlauge und, wohl bemerkt, nur mit frisch hergestellter. Alte Lösungen enthalten zwar sehr wenig, aber doch merklich Schwefelsäure, brauchen also zuviel Natronlauge.

Hat man seine Natronlauge auf Chlorwasserstoff eingestellt, danach, wie soeben beschrieben, die Jodlösung gerichtet, so stellt man auf diese das Thiosulfat ein. Und auf letzteres stellt man das Permanganat, indem man, nach Volhards Vorschlag, zu einer abgemessenen Menge Permanganatlösung ein wenig Salzsäure oder Schwefelsäure, dann so viel Jodkalium gibt, daß das freiwerdende Jod gelöst bleibt und nun mit Thiosulfat auf Entfärbung titriert. Hier ist nur darauf zu achten, daß man keine unnötig große Mengen Säure anwendet; auf 20 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KMnO_4 sind 5 ccm $\frac{1}{1}$ -n. HCl vollkommen ausreichend. Bei allzu saurer Reaktion braucht man nämlich deutlich merkbare Mengen von Thiosulfat zu wenig; offenbar geht da nicht alles Thiosulfat unter Verschwinden von je einem Atom Jod in tetrathionsaures Salz über, sondern ein Teil zerfällt in Schwefel und schweflige Säure, und letztere verbraucht je zwei Atome Jod.

Vermeidet man aber solchen unnötigen Säureaufwand, so ist die Volhardsche Titrierung des Permanganats mit Thiosulfat geradezu absolut genau; und da ferner auch die Umsetzung des Jods mit wässriger Schwefligsäurelösung, die Titration dieser Reaktionsflüssigkeit mit Natronlauge, das Einstellen der Natronlauge mit gewogenem Chlorwasserstoff bei einiger Aufmerksamkeit so gut wie fehlerlos verlaufen, so zweifle ich nicht daran, daß man mit Hilfe dieser Vorgänge auch die Atomgewichte von Jod, Mangan, Sauerstoff und Schwefel genau auf das Atomgewicht des Chlors beziehen können. Doch will ich diese Arbeit Berufeneren überlassen und nur erwähnen, daß ein von Merck bezogenes chemisch reines Jod durch Abwägen von 12,7 g und Lösen zum Liter direkt eine stimmende $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung gab. Kaliumpermanganat, ebenfalls von Merck, in berechneter Menge, nämlich 3,16 g zum Liter gelöst, lieferte eine Lösung, die um 0,8% zu schwach war.

Bericht über die Fortschritte der Lack- und Firnisindustrie.

Von R. SCHICK.

(Eingeg. d. 25./1. 1904.)

Die Produkte der Lack- und Firnisindustrie haben im vergangenen Jahre im großen und ganzen guten Absatz gefunden, nur waren die für Lacke erzielten Preise in Anbetracht der immensen Preissteigerung der verarbeiteten Rohmaterialien im allgemeinen ziemlich niedrige. Bei andauernd hohen Kopalpreisen waren für Terpentinöl und vor allen Dingen für Schellack Haussen zu verzeichnen, wie sie seit langer Zeit nicht dagewesen sind oder überhaupt noch nicht beobachtet wurden. Sehr erklärlich ist es, daß unter diesen Umständen vielfach Verfäschungen vorkommen, und daß das Suchen nach Ersatzmitteln sehr lebhaft betrieben wird. Terpentinölsurrogate findet man in großer Anzahl auf dem Markte vor, zum größten Teil sind dieselben Petroleumdestillate, die nie imstande sein werden, das Terpentinöl wirklich zu ersetzen. Auch das immermehr in der Lackindustrie zur Verwendung kommende Kolophonium hat eine wesentliche Preissteigerung erfahren, die nach Aussage der Importeure noch nicht ihren Höhepunkt erreicht haben soll. Das einzige Material, bei dem ein Preisrückgang zu verzeichnen war, ist das Leinöl.

Wesentliche technische Fortschritte in der Lack- und Firnisfabrikation sind im letzten Jahre nicht zu konstatieren — wenigstens sind solche nicht an die Öffentlichkeit gekommen. Die bekanntgewordenen Neuerungen beziehen sich in der Hauptsache auf Untersuchung der zu verarbeitenden Rohstoffe und die dabei in Frage kommenden analytischen Methoden.

So berichtet E. v. Neander¹⁾ über eine einfache Untersuchungsmethode für Leinölfirnisse. Verfasser bestimmt die Refraktion im Zeißschen Butterrefraktometer und stellt für reine Leinölfirnisse eine Norm von 87—88° bei 25° auf. Zu bemerken ist, daß die refraktometrische Firnisuntersuchung absolut nicht neu ist, da schon Hefelmann und Mann²⁾ Refraktionen von Firnis veröffentlichten. Die von diesen Autoren gefundenen Zahlen wurden später von Weger³⁾ als nicht für alle Fälle geltend befunden. Über Leindotteröl und sein Verhalten hinsichtlich der Trockenkraft in Gemischen mit Leinöl schreibt Andrés⁴⁾. J. J. A. Wijs⁵⁾

¹⁾ Chem.-Ztg. 1903, 52.

²⁾ Pharm. Centralh. 1895, 48.

³⁾ Diese Z. 1899, 297.

⁴⁾ Chem. Revue 1903, 199.

⁵⁾ ibid. Ref. 1903, 179.

veröffentlichte die Resultate der Untersuchung eines aus Japan stammenden Öles, des Perilla-öles. Es ist dunkelgelb, gehört zu den trocknenden Ölen, Geschmack und Geruch ähneln denen des Leinöles. Spez. Gew. bei 20° 0,9306, freie Säure (als Ölsäure berechnet) 0,48%, Verseifungszahl 189,6, Jodzahl 206,1. Die von Weger bestimmte Sauerstoffzahl schwankt zwischen 18,3 und 20,9. Mitteilungen über Kandlenußöl macht Felix Kassler⁶⁾. Um kleine Mengen Petroleum (2—3%) im Firnis nachzuweisen, empfiehlt G. Knappe⁷⁾ die Prüfung mit dem Abel-Penskyschen Apparat. Es tritt bei 80—90° eine deutlich wahrnehmbare Entflammung ein. Geruch, Verseifung und Wasserreaktion lassen derartig geringe Mengen Petroleum nicht erkennen.

Zur Prüfung des Leinöles auf seinen Reinheitsgrad empfiehlt B. Sjollemas⁸⁾ das Butterrefraktometer; die von ihm gefundenen Werte von Ölen der verschiedensten Provenienz schwanken zwischen 87,0 und 91,6° bei 15°. Das Öl muß außer refraktometrisch auch auf Harz- und Mineralöl geprüft werden. Ferner ist es erforderlich, die Säure zu bestimmen, denn 1% freie Fettsäure (berechnet auf Ölsäure) drückt die Refraktion um 0,15° herunter. Das „Brechen“ d. h. die Ausscheidung eines gelatinösen Körpers beim Erhitzen des Leinöls auf 270° bis 300° wird nach W. Thompson durch den Gehalt an phosphorsaurem Calcium und Magnesium verursacht. Ein Unterscheidungsmittel zwischen Leinöl und Firnis auf Grund ihres verschiedenen Verhaltens gegen Bleioxid enthaltendes Glycerin gibt Finkener an⁹⁾. Eine eingehende Studie über Zusammensetzung des Leinöles und die Bestimmung der gesättigten Fettsäuren veröffentlicht Fahrion¹⁰⁾. Er kommt auf Grund seiner Untersuchungsergebnisse zu dem Schluß, daß neben Palmitinsäure beträchtliche Mengen Ölsäure im Leinöl vorhanden sind. Er stellt die Zusammensetzung seines Versuchsleinöles wie folgt fest: Unverseifbares 0,8%, Palmitin- und Myristinsäure 8,0%, Ölsäure 17,5%, Linolsäure 26,0%, Linolensäure 10,0%, Isolinolensäure 33,5%. Nach J. Hertkorn¹¹⁾ wirken basische Stoffe, wie sie von jeher gegen Ende des Eindickungsprozesses des Leinöls in der Linoleumfabrikation angewandt werden, fördernd auf die Polymerisation des Öles. Als basischer Zuschlag kommt vor allen Dingen ge-

löschter Kalk in Frage; der mit der vorhandenen Säure entstandene leinölsäure Kalk ist es, der die Polymerisation des noch nicht in Linoxyn übergeführten Leinöls bewirkt. Der Oxydationsprozeß, wie er beim Eintrocknen von Firnis neben Polymerisation vor sich geht, ist am raschesten in Ölen, die saure Reaktion zeigen und wird fast vollständig aufgehoben durch die Gegenwart von Alkaliseifen; nicht in demselben Maße ist dies bei Erdalkaliseifen der Fall. Es ist also ein vorher geblasenes, d. h. voroxydiertes Öl zur Firnisfabrikation geeigneter, als ein nicht geblasenes. Nach Lippert¹²⁾ wird der Verlauf des Trockenprozesses von Bleifirnissen durch Luftfeuchtigkeit nur in dem Maße beeinflusst, als dieselben im allgemeinen im trocknen Raum die Tendenz zum besseren Antrocknen zeigen, während bei Manganfirnissen, wie Lippert angibt¹³⁾ die Verhältnisse so liegen, daß die Luftfeuchtigkeit je nach dem Mangangehalt von wesentlichem Einfluß auf den Trockenprozeß ist. Um die für Anstrichmittel in Betracht kommenden Öle zur Verwendung geeigneter zu machen, werden nach J. Hertkorn¹⁴⁾ die festen Anteile durch einen Gefrierprozeß ausgeschieden. Diese bilden geeignetes Kerzen- und Seifenmaterial. Beachtenswerte Mitteilungen macht J. Hertkorn¹⁵⁾ über die Giftigkeit des chinesischen Holzöles und bemerkt, daß dasselbe leider zur Herstellung kosmetischer Präparate empfohlen wird und auch schon zur Anwendung gekommen ist. Andes¹⁶⁾ bespricht den Wassergehalt von Leinöl und Terpentinöl. Bei der Beurteilung des letzteren wurde das Butterrefraktometer und zwar von Utz¹⁷⁾ in Anwendung gebracht. Ein französisches Terpentinöl lenkte bei 20° 68,6° ab, 50% Petroleumdestillat verschoben die Grenze auf 32,6°. Auch Herzfeld¹⁸⁾ empfiehlt zur Prüfung des Terpentinöls auf seinen Reinheitsgrad das Butterrefraktometer.

Für Anstrichmassen u. dgl. ist im verflossenen Jahre eine Anzahl von Patenten erteilt worden. Von G. A. Schrader¹⁹⁾ wird eine Schiffsbodenanstrichfarbe hergestellt, die eine Saponin-Bleiverbindung enthält. Kühlich²⁰⁾ empfiehlt als Schiffsbodenanstrich eine Mischung von 33 metallischem Quecksilber, 1 geschwefeltem Terpentinöl, 66 Schweinefett und 20 in Öl angeriebener Bleiglätte. Über

⁶⁾ Farbenztg. 8, 359. Ref. d. Seifensieder Ztg.

⁷⁾ Chem.-Ztg. 1903, 930.

⁸⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1903, 631.

⁹⁾ Farbenztg. 8, 329. Ref.

¹⁰⁾ Diese Z. 1903, 1193.

¹¹⁾ Chem.-Ztg. 1903, 856.

¹²⁾ Diese Z. 1903, 365.

¹³⁾ Diese Z. 1900, 133.

¹⁴⁾ D. R. P. 137306 u. 129809.

¹⁵⁾ Chem.-Ztg. 1903, 635.

¹⁶⁾ Farbenztg. (Lehne). 8, 612.

¹⁷⁾ Chem. Revue 1903, 225.

¹⁸⁾ Z. öff. Chem. 1903.

¹⁹⁾ D. R. P. 143472.

²⁰⁾ do. 137937.

Anstriche von Seeschiffen referierte A. C. Holzapfel in der Schiffsbautechnischen Gesellschaft zu Hamburg, nach ihm werden in Deutschland die Schiffsbodenfarben zum größten Teil aus Spirituslack, dem man die erforderlichen Kupfer- oder auch Quecksilbersalze zusetzt, hergestellt. Die Entwicklung der Fabrikation der Unterwasseranstriche, sowie die an die Schiffsbodenfarben gestellten Anforderungen bespricht eingehend die Farbenzeitung²¹⁾. Ein Idealanstrichmittel ist z. Zt. noch nicht vorhanden, es werden deshalb fortwährend Vorschläge für die Herstellung neuer Kompositionen gemacht. Als Schutzanstrich für Metalle verwenden Spatz & Co.²²⁾ einen mit Ultramarin behandelten Firnis, dem beträchtliche Mengen Harz zugesetzt sind. Nach Fr. Dubalen²³⁾ erhält man einen gut trocknenden, antiseptischen, wasserfesten Lack, wenn man vegetabilischen Teer, der mit Soda und darauf mit Wasser behandelt wird, zusammen mit Harz in Terpentinöl, Petroleum oder dergl. löst. Künstlichen Asphalt erhält man nach C. Hermes²⁴⁾ durch Erhitzen von Teer und Harz mit Schwefel und Kalkhydrat. Als Anstrichmasse und zugleich Imprägnierungsmittel wird eine Mischung von Teer mit paraffinhaltigen Mineralölen und Harz oder natürlichem Asphalt empfohlen²⁵⁾. Als Ersatzmittel für Leinöl ließ sich W. A. Smith²⁶⁾ eine Lösung von sulfuriertem Fichtenharz in raffiniertem Mineralöl patentieren.

Nach P. Seidler wird Anstrichmitteln eine erhöhte Widerstandsfähigkeit gegen Feuchtigkeit durch den Zusatz von organischen Siliciumverbindungen verliehen, die bei der Berührung mit Wasser Kieselsäure ausscheiden.

Zur Herstellung von Leinölfirnis verwendet man nach wie vor mit Vorteil die leichtlöslichen harzsauren oder leinölsauren Blei- und Manganverbindungen. Dieselben werden in Mengen von 3—5% gelöst oder auch in konzentrierter Leinöl- oder Terpentinöllösung dem kalten Leinöl beigemischt. Außerdem sind natürlich auch Firnisse im Handel, die mit Bleiglätte und Manganoxydhydrat oder einem von beiden verkocht sind, und bei deren Herstellung Temperaturen von 200—220° und mehr in Anwendung kommen. Über die Vorzüge oder schlechten Eigenschaften der einzelnen Sorten, d. h. der auf kaltem Wege bereiteten, der gekochten und

doppeltgekochten Firnisse entbrannte in der Fachliteratur ein heftiger Meinungswechsel, ohne daß eine definitive Entscheidung zugunsten des einen oder anderen Produktes oder über die Berechtigung der einen oder anderen Bezeichnung gefällt worden ist. Die Fabrikation der Harz- oder Leinölsikkative, sowohl der geschmolzenen, als auch der gefällten, d. h. durch Umsetzen einer Harzseife mit einem wasserlöslichen Blei- oder Mangansalze erhaltenen, bespricht E. Andes²⁷⁾. Derselbe Autor berichtet über das Wesen der Trockenpräparate, Ester und Lackextrakte²⁸⁾. Die Darstellung und Zusammensetzung von borsäurem Manganoxydul, einem Sikkativ, das in der Hauptsache zur Herstellung von Sikkativpulver Verwendung findet, beschreiben H. Endemann und J. W. Paisley²⁹⁾. Um das schnelle Braunwerden dieses Salzes an der Luft zu verhindern oder wenigstens abzuschwächen, ist nach ihren Versuchen ein Gehalt an freier Borsäure erforderlich. Über die trocknenden Eigenschaften von Terebinde und Patenttrocknern (Sikkativpulvern) veröffentlicht A. Fawsitt³⁰⁾ eine Reihe von Beobachtungen.

Von Arbeiten, die den Ausbau der Harzchemie betreffen, ist die von Tschirch und Studer³¹⁾ über das amerikanische Kolophonum zu erwähnen. Sie isolierten drei Säuren, die auf Grund der Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung isomer erschienen und die sie α -, β - und γ -Abietinsäure nannten. Die Verfasser nehmen an, daß durch Licht und Luft eine Umwandlung der β - und γ -Säure in die in Petroläther schwerlösliche α -Säure vor sich geht. Über Säure-, Verseifungs- und Jodzahlen der verschiedenen natürlichen Hartharze berichtet Albert Rudling³²⁾, über dieselben Konstanten des Schellacks Wallerstein³³⁾. Über das Harz von Pinus palustris arbeiteten Tschirch und Koritschoner³⁴⁾, das Harz der Tonkabohne untersuchten Heckel und Schlagdenhaufen³⁵⁾. Marcel Guédras³⁶⁾ berichtete über die Konstitution der Kopale, er untersuchte die beim Schmelzen derselben erhaltenen Öle und kommt zu dem Schluß, daß die Kopale zum Teil aus Terpenen von einem

²¹⁾ Farbenztg. 8, 455.

²²⁾ D. R. P. 143410.

²³⁾ do. 143777.

²⁴⁾ do. 143147.

²⁵⁾ Asphalt- u. Teerind. Ztg. 1902, Nr. 22.

²⁶⁾ D. R. P. 141258.

²⁷⁾ Farbenztg. 8, 250.

²⁸⁾ Chem. Revue 1902, 282 u. 1903, 10.

²⁹⁾ Diese Z. 1903, 175.

³⁰⁾ Farbenztg. Ref. 8, 591.

³¹⁾ Ar. d. Pharmacie 1903, 495.

³²⁾ Chem. Revue 1903, 51.

³³⁾ ibid. 1903, 15.

³⁴⁾ Ar. d. Pharmacie. 210. 8.

³⁵⁾ Revue des Cultures coloniales 1903, Nr. 127. Ref. Chem. Revue.

³⁶⁾ Chem.-Ztg. 1902, 1132.

gewissen Oxydationsgrad bestehen. Über die Destillation von Terpentin berichtet die Farbenzeitung³⁷⁾, ferner über das Pinolin (Harzessenz)³⁸⁾, das wegen seiner geringen Flüchtigkeit als Terpinolölersatz nicht in Frage kommen kann, auch wenn der Geruch beseitigt und das Nachdunkeln bei längerem Stehen verhindert wird. Nach Fritz Arledter wird Harz durch Behandeln mit geringen Mengen Alkali unter Druck entfärbt. Unter dem Namen Kumaronharz wird von der Aktiengesellschaft für Teer- und Erdölindustrie ein bei der Destillation des Steinkohlenteers gewonnenes Produkt in den Handel gebracht, das an Stelle des z. Z. hoch im Preise stehenden Kolophoniums in der Lacktechnik Verwendung finden soll.

Die Farbenzeitung brachte Artikel über Dammarlacke und ihre Herstellung³⁹⁾, über Filtrieren von Öl- und Spirituslacken und die dazu geeigneten Vorrichtungen und Apparate⁴⁰⁾, ferner unterzog sie die sogenannten Brauerlacke und einige Rezepte für derartige Produkte einer eingehenden Besprechung⁴¹⁾. Dasselbe tut Wallerstein, der gleichzeitig über Schellackprüfung berichtet⁴²⁾. Angaben über Lackfabrikeinrichtung für große und kleine Betriebe findet man in der Farbenzeitung⁴³⁾. In derselben Zeitschrift erschienen ferner Mitteilungen über die Herstellung von Lack für Lackleder⁴⁴⁾, über die Fabrikation von Gummi- oder Waterprooffirnis⁴⁵⁾, über Harzkalk (Hartharz) und die geeigneteste Herstellung desselben, ferner brachte sie Rezepte für schellackfreie Spirituslacke⁴⁶⁾. Schneider veröffentlichte⁴⁷⁾ Vorschriften für die verschiedensten Arten von Lacken, Terebinen, Brunoleinen usw. M. Winkelmann⁴⁸⁾ stellt fette Lacke unter Umgehung des Harzschmelzprozesses dar, indem er zerkleinerten Kopal, Bernstein usw. in schmelzender reiner Palmitinsäure oder solche enthaltenden Verbindungen löst und hierauf trocknendes Öl, Sikkativ und ätherisches Öl zugibt. Nach einem Patent von Tedesco soll die beim Schmelzen der Kopale zum Zwecke des Löslichmachens eintretende Depolymerisation schneller und bei niedriger Temperatur vor sich gehen,

wenn man ihnen einen destillierbaren Körper (Terpentinöl) zusetzt, den man mittels Rückflüßkühler immer auf die schmelzende Masse zurückführt. Die auf diese Weise behandelten Kopale, sowie die daraus hergestellten Lacke sind hell. Zühl & Eisemann⁴⁹⁾ fabrizieren Kautschuklacke, indem sie Kautschuk in Naphthalin lösen, der Lösung Leinöl zugeben und das Naphthalin mit Wasserdämpfen abtreiben. Nach Beseitigung des Wassers wird mit Terpentinöl oder dergl. verdünnt. Um Polituren widerstandsfähig zu machen, wird ihnen nach Wagner⁵⁰⁾ eine Lösung des Saftes von *Rhus vernicifera* zugesetzt. Über Asphaltlacke und ihre Herstellung berichtet O. Marckfeldt⁵¹⁾. Nach einem Patent von Trainee⁵²⁾ soll ein Zusatz von Naphthalin zum Lack in der Weise wirken, daß die Oxydation bei den mit solchen Lacken hergestellten Anstrichen von innen heraus vor sich geht und somit die bekannte Hautbildung vermieden wird. Über die allgemeine Zusammensetzung der Lacke und die in der Lackindustrie erforderlichen Rohmaterialien, vor allen Dingen die Harze, macht Heupel⁵³⁾ Mitteilungen. Die Zusammensetzung der Lacke bildet durchaus kein Kriterium für die Brauchbarkeit derselben, die Güte der verarbeiteten Rohmaterialien bietet allein keine Gewähr für ein gutes Fabrikat. Die Art der Verarbeitung der Rohstoffe ist es, die von ganz wesentlichem Einfluß auf den Wert des Lackes ist. So ist z. B. das Fabrikationsverfahren zur Herstellung von Harzkalklacken derart vervollkommen, daß diese Produkte für Innenanstriche weitgehendsten Ansprüchen genügen. Der Verfasser erachtet die Lackanalyse in Anbetracht dieser Tatsachen von ziemlich untergeordnetem Wert. Der einzuschlagende Analysengang ist nach H. folgender: Das Verdünnungsmittel wird durch Verjagen in der Hitze bestimmt, der Rückstand mit alkoholischem KOH verseift, die vom Alkohol befreite Seife in Wasser gelöst und mit verdünnter Säure zersetzt. Die Fettsäuren der trocknenden Öle gehen nach oben, oder bleiben im Wasser suspendiert, Harzsäuren sammeln sich am Boden. Der Verfasser schlägt vor, die Lacke nicht nach ihrer Zusammensetzung, sondern nach ihrem Verwendungszweck zu bezeichnen.

Zum Schlusse möchte ich noch einige Worte über die lebhaft nachgefragten hellen, äußerst trockenkräftigen Firnissen, Lacken, Sikkativen usw. beifügen. Diese

³⁷⁾ Farbenztg. 9, 262.

³⁸⁾ " 9, 94.

³⁹⁾ " 9, 53.

⁴⁰⁾ " 8, 218.

⁴¹⁾ " 8, 645.

⁴²⁾ Chem.-Ztg. Rep. 1902, 322.

⁴³⁾ Farbenztg. 8, 471.

⁴⁴⁾ " 8, 405.

⁴⁵⁾ " 8, 441.

⁴⁶⁾ " 9, 213.

⁴⁷⁾ " 8, 471 u. f.

⁴⁸⁾ D. R. P. 145 388.

⁴⁹⁾ do. 139 582.

⁵⁰⁾ do. 142 514.

⁵¹⁾ Neue Drogist.-Ztg. 1903. Nr. 23.

⁵²⁾ Augsb. Seifens.-Ztg. Ref. 1904, 9.

⁵³⁾ Chem. Revue 1903, 125.

beiden Bedingungen lassen sich nicht erfüllen, denn unsere bisher bekannten Trockner, Blei und Mangan haben nun einmal den Nachteil, mit dunkler Farbe in Lösung zu gehen. Wenn auch nicht bezweifelt werden soll, daß verschiedene Arbeitsmethoden bei Anwendung gleicher Trockenstoffmengen doch verschieden-gefärbte Fabrikate ergeben, so ist doch im allgemeinen zu sagen, daß Farbe und Trockenkraft in direktem Verhältnis zueinander stehen. Ein farbloser Trockner ist zurzeit ein noch unentdecktes Etwas!

Über eine neue Base aus p-Phenylendiamin.

VON LUDWIG PAUL.

Von der Beobachtung ausgehend, daß p-Phenylendiamin, wie solches nach dem in dieser Z. 1897, Heft 5, beschriebenen Verfahren entsteht, vollständig in einen neuen blauen bis blaubraunen basischen Farbstoff, bezw. in eine neue, ein schwarzes Pulver darstellende Base übergegangen war, während Präparate jüngeren Datums diese Umwandlung nur teilweise zeigten, reines p-Phenylendiamin sogar — ohne jede besondere Vorsicht während 10 Jahren aufbewahrt — keine Spur einer derartigen Zersetzung zeigte, habe ich versucht, mir von dem Vorgang Rechenschaft zu geben und die Bedingungen aufzufinden, unter welchen auch reines p-Phenylendiamin in die anfangs erwähnte Base umzuwandeln ist.

Bei der näheren Untersuchung desjenigen Präparats, welches noch nicht vollständig umgewandelt ist, wurde bei jedem Öffnen der Flasche deutlich Ammoniakgeruch wahrgenommen. Beim Behandeln mit kochendem Wasser konnten drei Körper beobachtet werden.

1. Ein unlöslicher, schwarzer, pulveriger Rückstand, bis zu 33% ausmachend, der sich mit braungelber Farbe in Salzsäure löst. Durch starkes Verdünnen mit Wasser wird Salzsäure dissoziiert, wobei die braungelbe Lösung in eine blaugefärbte umschlägt; dasselbe wird durch vorsichtigen Zusatz von essigsäurem Natrium erreicht. Eine derartige blaue Lösung färbt tannierte Baumwolle graublau.

Zur Ausführung quantitativer, namentlich starker Färbungen bediene ich mich folgenden Verfahrens:

0,5 g des Farbstoffs werden mit 20 ccm heißem Wasser übergossen und tropfenweise Salzsäure von 8° Bé. zugefügt. Mit Hilfe eines dicken Glasstabes, dessen eines Ende mit einem Gummischlauch versehen ist, wird die Substanz zerdrückt und zerrieben. Dann

läßt man absitzen, gießt ab und behandelt den Rückstand nochmals mit 10 ccm heißem Wasser und einigen Tropfen Salzsäure usw. Zur Lösung gebraucht man auf diese ca. 1½ ccm HCl von 8° Bé. Man verdünnt auf 100 ccm, wobei die anfänglich braungelbe Lösung eine blaubraune Farbe annimmt.

5 g ungebeizte Baumwolle, mit 40—50 ccm Wasser versetzt, werden auf Zusatz von 40—50 ccm der Farbstofflösung blaubraun angefärbt.

Man zieht anfangs kalt durch, später erwärmt man auf dem Wasserbad, fügt einige Tropfen einer Lösung von essigsäurem Natrium hinzu und läßt erkalten. Durch Zusatz von 0,5 g Kochsalz wird das Aufziehen des Farbstoffs beschleunigt, da das Salz den Farbstoff unlöslich macht.

5 g tannierte Baumwolle erhalten ohne Zusatz von essigsäurem Natrium nach demselben Verfahren eine blauschwarze Nuance, während bei Anwendung von weniger Farbstofflösung graublaue Färbungen entstehen.

1 g Wolle wird beim Erwärmen mit 20 ccm der Farbstofflösung auf dem Wasserbad unter allmählichem Zusatz von essigsäurem Natrium und Kochsalz braunschwarz angefärbt.

Wenngleich die direkten Färbungen auf Baumwolle keinen großen Wert für sich in Anspruch nehmen, so ist der Umstand, daß derartige Färbungen nunmehr imstande sind, größere Mengen der bekannten basischen Farbstoffe, wie Fuchsin usw., aufzunehmen, immerhin beachtenswert.

Die braungelbe salzsaure Lösung der neuen Base läßt sich diazotieren und danach mit Phenolen und Aminen usw. kombinieren. Der Nitritverbrauch entspricht für 1 g der Base 7 ccm einer n-Nitritlösung. Die einfachste Zusammensetzung vorausgesetzt, wie sie sich durch Zusammentreten zweier p-Phenylendiaminmoleküle unter Ammoniakabspaltung ergibt, würde bei 1 g Substanz 5 ccm der Nitritlösung beanspruchen, wenn erstere 100%ig wäre.

Diese Überlegung spricht für das Vorhandensein von zwei NH₂-Gruppen im Molekül, wofür auch die beobachteten Zwischenprodukte sprechen. Auch auf der Faser läßt sich der Farbstoff diazotieren. Beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure entsteht eine leicht lösliche Sulfosäure, welche Wolle braun anfärbt.

2. Eine braune leichtlösliche Substanz, die sich neben

3. p-Phenylendiamin im wässrigen Filtrat befindet.

Was zunächst die braune Substanz anbelangt, so stellt dieselbe chemisch das