

meter stieg dabei auf 51°; die Analyse ergab in dieser Lösung einen Salzgehalt von 36.7 pCt. — Sehr concentrirte Lösungen von besonders krystallisationsfähigen Salzen geben, wie natürlich, nur schwer Lösungen von grosser Uebersättigung; immerhin krystallisirte selbst eine 60-procentige Lösung von salzsaurem Anilin, die im Proberohr schon bei 44° Salz ausschied, im Kugelapparat erst bei 30°; in solchen der Uebersättigung ungünstigen Fällen tritt selbstverständlich auch die sphäroidale Fortpflanzung der Ausscheidung weniger deutlich hervor.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

246. F. Krafft: Ueber colloïdale Salze als Membranbildner beim Färbeprocess.

(Eingegangen am 16. Mai.)

Wenn man davon ausgeht, dass Seifenlösungen unter geeigneten Temperatur- und Concentrations-Bedingungen das Verhalten colloïdaler Lösungen zeigen, so erscheint ihr Einfluss in der Färberei und Druckerei unter einem neuen, ganz bestimmten Gesichtspunkt. Stellt man nämlich die Seifen mit den übrigen Fixationsmitteln und Beizen, die sich in der Praxis eingebürgert haben, zusammen, dann kommt man fast von selbst zur Wahrnehmung, dass diese Substanzen sämmtlich in die Kategorie der Colloïds-substanzen (oder wenn man will: der wenig reactionsfähigen Klebstoffe) gehören. Aus dieser Sachlage ergibt sich, wie ich nachstehend darthun werde, das sehr einfache, aber wichtige Resultat, dass das Färben in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle eine Ausscheidung colloïdaler (klebender und widerstandsfähiger) Salze auf oder in der Faser ist. Beispielsweise wird man durch diese Auffassung in den Stand gesetzt, die bisher unklare Bedeutung der Fettsäuren des Türkischrothöls in bestimmtem Sinne untersuchen zu können.

Hierbei wirft sich jedoch zunächst vor allem die Frage auf, ob die colloïdalen, blasen- oder membran-bildenden Eigenschaften der wasserlöslichen Seifen in irgend einer Form sich auch in den unlöslichen Seifen wiederfinden, und wenn das der Fall ist, ob hierdurch die Rolle dieser unlöslichen colloïdalen Seifen und anderer unlöslicher colloïdaler Salze beim Färbeprocess der Aufklärung genähert werden kann. Die nachfolgenden Beobachtungen werden zeigen, dass dieses der Fall ist. Bei der Untersuchung unlöslicher Seifen und anderer colloïdaler Salze nimmt man sofort wahr, dass dieselbe sich durchweg nicht amorph, sondern »globomorph«, d. h. in der Form mikroskopischer, äusserst regelmässiger, sphäroidaler Gebilde ausscheiden, die einzeln oder zu mehreren leicht zu sehr dünnen, biegsamen und elastischen Membranen zerdrückt werden

können, welche die Fähigkeit des Anhaftens an Oberflächen fester Körper besitzen. Die Salze verlieren diese Eigenschaft nicht, wenn man sie bei gewöhnlicher Temperatur beliebig lange an der Luft oder auch im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure liegen lässt. In der Nähe ihrer grossentheils tief liegenden Schmelztemperaturen gehen die unlöslichen Seifen in gelatineartige, plastische und zu äusserst dünnen Fäden ausziehbare Massen über; bei sehr starker Abkühlung dagegen erhärten sie unter mehr oder weniger vollständigem Verlust ihrer Plasticität.

Die freien Farbstoffe.

Man macht zwar in der Farbchemie meist keinen durchgreifenden Unterschied zwischen dem Farbstoff des Handels einerseits, und der damit unter Zuziehung von Fixationsmitteln und Beizen auf oder in der Baumwollfaser erzeugten Farbe oder Färbung andererseits — nichtsdestoweniger ist aber ein solcher greifbarer Unterschied thatsächlich vorhanden und es erscheint auch nicht allzu schwierig, festzustellen, wodurch derselbe bedingt ist, wie er beim Aufsteigen in der langen Reihe der Farbstoffe immer geringer wird, und schliesslich bei sehr hochmolekularen, salzartigen Farbstoffen — den direct färbenden Baumwollfarbstoffen etc. — ganz verschwindet.

Die Farbstoffe mit niedrigem Molekulargewicht und geringem Färbevermögen haben nämlich, für sich betrachtet, entweder keine deutlich hervortretenden, colloidalen Eigenschaften, oder sie besitzen solche nur in unvollkommener Weise. Um mit ihnen echte (klebende und widerstandsfähige) Färbungen (Lacke) auf der Baumwollfaser zu erzeugen, muss man sie in unlösliche colloïdale Verbindungen überführen. Hierzu dienen colloïdale Fixationsmittel: bei basischen Farbstoffen benutzt man vorzugsweise die Seifen und das colloïdale Tannin; bei sauren Farbstoffen hat die Praxis in langjähriger Erfahrung gerade diejenigen metallischen Beizen als besonders brauchbar erkannt, welche selbst Colloïdsubstanzen sind, nämlich Eisenhydroxyd, Chromhydroxyd, Aluminiumhydroxyd und Zinnhydroxyd.

Im Gegensatz zu der vorgenannten Farbstoffgruppe, aber durch zahlreiche Zwischenglieder mit derselben verknüpft, befindet sich das Verhalten z. B. der hochmolekularen Azofarbstoffe, welche die Baumwolle direct zu färben vermögen. Diese Fähigkeit findet unter dem von mir angegebenen Gesichtspunkt darin ihre einfache Erklärung, dass diese salzartigen Präparate, wie unten gezeigt werden wird, selbst bereits in Wasser schwer lösliche oder mit Wasser quellende Colloïdsubstanzen sind. Dieselben lassen sich daher theils schon ohne Weiteres auf der Faser fixiren, theils dadurch, dass man sie in Gegenwart der Faser durch Kochsalzlösung aussalzt.

Eine Anzahl von Versuchen über diese Fragen wurden auf meine Veranlassung durch die HHrn. A. Strutz, W. Hofmann und G.

Preuner ausgeführt, deren Antheil an der Arbeit sich aus ihren Inaugural-Dissertationen (Heidelberg 1898) ergibt. Nachstehend erlaube ich mir, über diese Versuche zu berichten. Es sollen hier zunächst einige wasserlösliche Handelsfarbstoffe von nur mässig grossem Molekulargewicht, nämlich Fuchsin, Methylviolet und Methylenblau etwas näher unter dem angegebenen Gesichtspunkt betrachtet werden.

Wie bei den Seifen erhält man auch bei diesen Substanzen normale, weitergehende Spaltung ausschliessende Werthe, wenn man ihr Molekulargewicht in absolutem, über Natrium destillirtem und vor der Berührung mit der feuchten Luft geschütztem Alkohol durch Ermittlung der Siedepunkterhöhung dieses Lösungsmittels bestimmt. Die Farbstoffe wurden, nachdem sie auf ihre Reinheit, namentlich auf die Abwesenheit eines Aschengehalts, geprüft worden waren, noch mit ihrem Wassergehalt in einer Schraubenpresse, deren Gewinde vor Berührung mit der Substanz geschützt war, in die Form von Pastillen gebracht, die unter diesen Bedingungen leicht herstellbar sind. Lässt man diese Farbstoffpastillen, in ein dünnwandiges Wägegglas eingefüllt, im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz stehen, so verlieren sie ihren Wassergehalt vollständig und haben ausserdem eine nicht sichtbare Porosität angenommen, welche ihren verhältnissmässig leichten Zerfall im siedenden Alkohol und ihre vollständige Lösung sichert. Um auf die letztere zu prüfen, wurde übrigens nach Beendigung eines jeden Versuchs die noch heisse Lösung rasch durch ein feinmaschiges Battisttuch gegossen. Die zu den stöchiometrischen Werthen des Molekulargewichts führenden Bestimmungen ergeben sich aus den nachstehenden Tabellen.

Rosanilinchlorhydrat, $C_{20}H_{20}N_3Cl$. Mol.-Gewicht = 337.

$C_2H_5.OH$ κ	Substanz κ	Siedepunkts- Erhöhung	Mol.-Gewicht
16.0	0.3546	0.093 ⁰	330.5
16.0	0.7776	0.172 ⁰	325
16.0	1.0756	0.225 ⁰	343.6

Methylviolet, $[C_8H_4.N(CH_3)_2]_2C[:C_6H_4:N(CH_3)_2Cl]$

Mol.-Gewicht = 407.9.

$C_2H_5.OH$ κ	Substanz κ	Siedepunkts- Erhöhung	Mol.-Gewicht
15.8	0.3880	0.070 ⁰	403.5
15.8	1.0203	0.184 ⁰	403.6
15.8	1.6663	0.288 ⁰	421.1

Methylenblau, $C_{16}H_{18}N_3SCl$. Mol.-Gewicht = 319.8.

$C_2H_5.OH$ g	Substanz g	Siedepunkts- Erhöhung	Mol.-Gewicht
19.0	0.4640	0.087°	321.4
19.0	1.1978	0.212°	342.7

Obwohl die Siedepunktsconstante des wasserhaltigen Alkohols nur wenig von derjenigen des absoluten abweicht, findet man auch hier, wie bei den Seifen, viel zu grosse Molekulargewichte, wenn man die obigen Vorsichtsmaassregeln unterlässt, und wenn man mit wasserhaltigem Alkohol arbeitet; so wurde einmal für das Methylenblau der Werth 442 gefunden.

Ueber das Verhalten der vorstehenden drei Farbstoffe in rein wässriger Lösung habe ich bereits früher (diese Berichte 29, 1334) angegeben, dass »diese Salze zwar keinen eigentlichen Colloidcharakter besitzen, immerhin aber durch die anormale Grösse ihrer Moleküle in wässriger Lösung eine dahingehende Tendenz deutlich verrathen«. Die damalige Angabe, dass nach vorläufigen Versuchen die aus der Siedepunkterhöhung berechneten scheinbaren Molekulargewichte die stöchiometrischen um etwa das Doppelte übertreffen, ist durch neuere Bestimmungen, die nachstehend folgen, bestätigt worden. Es wurden diesmal ungetrocknete Pastillen ins siedende Lösungsmittel eingebracht und ihr Wassergehalt bei der Rechnung berücksichtigt.

Rosanilinchlorhydrat, $C_{20}H_{20}N_3Cl + 4H_2O$.

Mol.-Gewicht (wasserfrei) = 337.

Wasser 22.75 g	Substanz g	Siedepunkts- Erhöhung	Mol.-Gewicht (scheinbares)
22.99	0.9207	0.040°	520.6
23.23	1.8464	0.069°	589.9
23.49	2.8423	0.102°	617.0

Methylviolet, $C_{25}H_{30}N_3Cl + 8H_2O$. Mol.-Gewicht

(wasserfrei) = 407.9.

Wasser 20.85 g	Substanz g	Siedepunkts- Erhöhung	Mol.-Gewicht (scheinbares)
21.05	0.5536	0.017°	804.5
21.59	2.0893	0.060°	838.7
22.42	4.3890	0.117°	870.4

Methylenblau, $C_{16}H_{18}N_3SCl + 2H_2O$. Mol.-Gewicht
(wasserfrei) = 319.8.

Wasser 22.72 g	Substanz g	Siedepunkts- Erhöhung	Mol.-Gewicht (scheinbares)
22.80	0.6902	0.049 ^o	321.2
22.96	1.9569	0.090 ^o	492.4
23.13	3.3037	0.140 ^o	530.5

Die sich ergebenden Molekulargewichte sind in dem bereits für die Seifen besprochenen Sinne »scheinbare« und so berechnet, dass in der Formel der Zahl p (Substanz auf 100 g des Lösungsmittels) das jedesmal angegebene Trockengewicht der Substanz zu Grunde gelegt, das sogen. Krystallwasser dagegen zum Lösungswasser hinzugeaddirt wurde. Das Resultat zeigt, dass die Moleküle der drei Farbsalze in siedendem Wasser scheinbar nicht nur nicht gespalten, sondern auf etwa das Doppelte vergrössert sind; die grösste Wahrscheinlichkeit spricht dafür, dass dieses Ergebniss von einem »unvollkommenen Colloïdalzustand« der Farbstoffe herrührt. Wahrscheinlich ist es auch nicht Zufall, dass (entsprechend dem immer stärkeren Hervortreten der colloïdalen Eigenschaften beim Aufsteigen in der homologen Reihe der Natronseifen) die geringste Abweichung vom zu erwartenden Resultat beim Farbsalz mit dem niedrigsten Molekulargewicht (dem Methylenblau), die stärkste Abweichung aber beim Farbstoff mit dem grössten Molekulargewicht (dem Methylviolet) auftritt. Dass aber das scheinbare Molekulargewicht nur Folge des colloïdalen Zustandes (also der molekularen Bewegungsform) der in Wasser gelösten Farbsalze ist, in Wirklichkeit jedoch gespaltene Moleküle sich in Lösung befinden, dafür sprechen zahlreiche, namentlich dem Färber bekannte Thatsachen.

Fixationsmittel und Beizen.

Farbstoffe der vorstehenden Art vermögen bekanntlich die Baumwollfasser nur unecht zu färben, und wird die Färbung durch kaltes Wasser langsam, durch siedendes rasch und fast vollständig entfernt. Echte, widerstandsfähige Färbungen erhält man dagegen mit solchen Farbstoffen basischen Charakters wie schon bemerkt dadurch, dass man sie mit Hülfe der Fixationsmittel oder Beizen in unlöslich colloïdale Salze überführt.

Während ich, um die Fixirung basischer Farbstoffe auf der Faser voranzustellen, über die Befähigung der Seifen zu diesem Zwecke auf das oben Gesagte und die früheren bezüglichlichen Arbeiten als eine ausreichende Begründung meiner Ansicht verweise, mag hier noch einiges über das wichtigste aromatische Fixationsmittel, das Tannin, $C_{14}H_{10}O_9$, beigelegt werden. Dieser hochmolekulare und hydroxylreiche (in diesem Punkte manchen natürlichen Farb-

stoffen colloïdaler Art gleichende), deshalb auch wasserlösliche Körper erweist sich bei der mikroskopischen und kryoskopischen Untersuchung bekanntlich auch als eine Colloïdsubstanz. Aus der Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung eines käuflichen Präparats in wässriger Lösung (wie auch aus der Siedepunktserhöhung) geht dieses deutlich hervor.

Tannin, $C_{14}H_{10}O_9 + 2H_2O$. Mol.-Gewicht (wasserfrei) = 322.

Wasser g	Substanz g	Gefrierpunkts- Erniedrigung	Mol.-Gewicht (scheinbares)
11.57	0.2360	0.0220	1587
11.57	0.5500	0.0500	1626

Die colloïdalen Eigenschaften des Tannins ergeben sich ferner aus dem Diffusionsversuch. Ein solcher wurde ausgeführt, indem man einen etwa 5 cm weiten Pergamentpapierschlauch mit 3.4-procentiger wässriger Tanninlösung (13.4 g auf 375 ccm) beschickte und in ein hohes, mit viel destillirtem Wasser gefülltes Standglas einhängte. Nachdem die Diffusion unter Lichtausschluss eine volle Woche gedauert und das Ergebniss (mittels Eindunsten aliquoter Lösungsmengen im Vacuum) unter Berücksichtigung erfahrungsgemässer Verluste ermittelt war, fanden sich im Inneren des Schlauches noch 10.68 g Tannin, durch Wassereintritt bis zu 2.2-procentig verdünnt, vor, in die äussere ca. 0.13-procentige Lösung waren nur 2.18 g Tannin diffundirt (Verlust: 0.54 g). Auch hiernach besitzt also das Tannin die Eigenthümlichkeiten einer sehr vollkommenen Colloïdsubstanz.

Die sauren Farbstoffe, wie Alizarin und Purpurin, werden durch basische Fixationsmittel oder Beizen beim Färbeprocess gleichfalls in colloïdale Salze übergeführt. Und hier hat bemerkenswerther Weise die Praxis gerade diejenigen Metallhydroxyde, von denen man weiss, dass sie schon für sich mit Wasser colloïdale Lösungen bilden können, und dass sie amorph (richtiger: globomorph) sich ausscheiden, als besonders geeignet zur Bildung unlöslicher Farben oder Farblacke erkannt. Es kommen dazu bekanntlich zur Verwendung die Salze oder Hydrate des Eisenoxyds, der Thonerde, des Chromoxyds und des Zinnoxys, deren colloïdale Natur bereits von Graham in seiner grundlegenden Abhandlung (Ann. Chem. Pharm. 121, 1) festgestellt worden ist. Da man diese colloïdalen Präparate fast nie mehr herstellt, mag kurz einiges über dieselben bemerkt werden.

Eisenhydroxyd in colloïdaler Lösung wurde von dem genannten Forscher isolirt, indem er frisch gefälltes Eisenhydroxyd in wässrigem Eisenchlorid löste und diese Flüssigkeit der Dialyse unterwarf; so bekam er die Lösung eines Präparates, welches 98.5 Theile Hydroxyd und noch 1.5 Theile Salzsäure enthielt. Wie nun der Versuch gezeigt

hat, lässt sich eine colloïdale Lösung auch gewinnen, wenn man eine mit Sorgfalt hergestellte 10-procentige Lösung von reinem Fe_2Cl_6 (dieselbe wurde durch die Analyse — gefunden 65.54 pCt. Cl auf 34.46 pCt. Fe — auf das richtige Aequivalentverhältniss geprüft) in einen Schlauchdialysator aus Pergamentpapier bringt, den man etwa 4 Wochen in fließendem, zuletzt destillirtem Wasser hängen lässt. Der Erfolg zeigt, dass die Lösung sich verhält, wie wenn sie freies Eisenhydroxyd und freien Chlorwasserstoff enthielte, indem vorzugsweise der letztere diffundirt und das erstere zurückbleibt. Solange indessen noch Salzsäure durch die Membran des Schlauchs hindurchgeht, wird auch Eisenhydroxyd mitgerissen; dieses bleibt, indem seine Moleküle nur in sehr kleinen Bahnen rotiren, vollständig im Schlauch, sobald die Diffusion der Salzsäure beendet ist. Schliesslich erhält man in dem Schlauch, dessen Volum durch eingedrungenes Wasser sich zudem vergrößert hat, eine Lösung mit 3.38 pCt. $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{H}_6$ und 0.098 pCt. Fe_2Cl_6 ; diese Lösung zeigt dunkelrothbraune Farbe und starke Opalescenz. Bei der Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung der colloïdalen Eisenhydroxyd-Lösung wurde bis auf die Tausendstel Grade genau der Gefrierpunkt des destillirten Wassers erhalten, während eine krystalloïde Lösung derselben Substanzmenge um mehrere Zehntelgrade erniedrigen müsste; dabei behielt die Lösung ihre Eigenschaften. Kühlt man dagegen die Eisenhydroxyd-Lösung auf etwa -16° ab, so friert das Hydroxyd, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{H}_6$ (Wassergehalt gefunden 24.67 pCt., berechnet 25.23 pCt.) in dünnen, glänzenden, dunkelrothbraunen Blättchen aus, die wie manche Colloid-Lösungen Doppelbrechung zeigen. Das durch Verdunsten der Lösung an der Luft erhaltene Eisenhydroxyd erlitt beim vorsichtigen Glühen einen Gewichtsverlust von 23.65 pCt.

Aluminiumchlorid diffundirt fast ganz durch eine Membran von Pergamentpapier hindurch, und man löst daher hier zweckmässig frisch gefälltes Hydroxyd im Chlorid auf. Durch Dialyse dieser Lösung und vorsichtige Concentration der chlorfreien Lösung von Aluminiumoxydhydrat unter einem Druck von 12 mm bei 20° , erhält man leicht eine 0.5-procentige Lösung von $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_6$. Diese Lösung hat genau den Gefrierpunkt des destillirten Wassers, sie coagulirt sehr leicht schon nach kurzem Aufkochen und scheidet beim Abkühlen auf -16° stark glänzende, durchsichtige Häutchen ab; auch Eindunsten im Vacuum über Schwefelsäure lieferte sie in Form eben solcher Häutchen das Hydrat, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_6$ (gef. 34.48 pCt. H_2O ; berechnet 34.57 pCt.).

In ähnlicher Weise wird in wässriger Lösung auch colloïdales Chromoxydhydrat, noch etwas salzsäurehaltig, gewonnen; ebenso giebt es eine gallertartige Modification der Zinnsäure.

Schon Graham (l. c. S. 41) bemerkte, dass die nach seinem Verfahren dargestellten Lösungen sich mit allen Farbstoffen verbinden.

und Lacke liefern; dass auch diese salzartigen Verbindungen colloïdale Beschaffenheit, im oben für unlösliche feste Seifen angegebenen Sinne, besitzen, ist unten noch näher zu erörtern. Die Verbindungen colloïdaler Säuren oder Basen unter einander sind, wenn sie bei mittleren Temperaturen und in Gegenwart von Wasser entstehen, meistens auch colloïdal; das ist z. B. der Fall für die unlöslichen Seifen, die sich bei ihrer Darstellung, wie schon bemerkt, sämtlich globomorph und in plastischer Form ausscheiden. Zunächst wurde dieses näher beobachtet bei den Palmitaten des Eisens, Aluminiums, Chroms und Zinns, deren Ausscheidungen bei Umsetzung von Natriumpalmitat mit den betreffenden Chloriden in heisser wässriger Lösung aus kleinen, unter einander augenscheinlich gleich grossen Kügelchen bestehen, wie sie übrigens auch das Natriumpalmitat bildet, wenn man es durch Zusammenbringen von Natriumalkoholat und Palmitinsäure in erwärmten alkoholischen Lösungen darstellt. Die globomorphe Absonderung von Niederschlägen ist nun eine überaus gewöhnliche Erscheinung auch in solchen Fällen, wo man nicht ganz richtig von »amorphen« Niederschlägen redet; es ist das nichts Anderes als die Gestalt feinsten Tropfen und intermediäre Form zwischen dem festen und flüssigen Zustand. Wesentlich für die colloïdalen Ausscheidungen ist nur das dauernde Beibehalten einer sehr grossen Plasticität, in Folge deren man sie als äusserst zähflüssige Flüssigkeiten auffassen kann. Wie schon Eingangs erwähnt, lassen sich derartige Ausscheidungen zu sehr dünnen, durchsichtigen, weichen Membranen zerdrücken, die an anderen, namentlich an colloïdalen Oberflächen fest haften. Das erst bei 120° schmelzende Aluminiumpalmitat $\text{Al}(\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_2)_3$ (gef. 3.59 pCt.; ber. 3.41 pCt. Al) wurde einmal in grösseren, sehr regelmässigen Kügelchen erhalten, die vielleicht durch Zusammentreten mehrerer kleinen gebildet waren; das ebenfalls durch doppelte Umsetzungen gewonnene Chrompalmitat, $\text{Cr}(\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_2)_3$ (gef. 6.42 pCt.; ber. 6.41 pCt. Cr) fällt, weil es schon bei ca. 56° schmilzt, bei der doppelten Umsetzung heisser Lösungen von Natriumpalmitat und Chromchlorid geradezu als schleimige Masse aus, die beim Erkalten langsam in traubenförmige Massen übergeht; erwähnt wurde bereits, dass die unlöslichen Seifen bei ihrer meist tiefliegenden Schmelztemperatur gelatineartig und fadenziehend sind. Manchmal ist die Plasticität der kleinen Kügelchen schon bei gewöhnlicher Temperatur so gross, dass dieselben sogleich zu Membranen zusammenfliessen und Häute oder lackartige Massen bilden. Das Eisenoleat, $\text{Fe}(\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2)_3$ (gef. 6.48 pCt.; ber. 6.23 pCt. Fe) ist nur bei guter Abkühlung fest, und backt schon bei gewöhnlicher Temperatur lackartig zusammen; ebenso bildet das Aluminiumoleat, $\text{Al}(\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2)_3$ [gef. 3.23 pCt., ber. 3.10 pCt. Al] eine zähe knetbare Masse; Eigenschaften die zweifellos vom tiefen Schmelzpunkt der freien Oelsäure (14°) abhängen.

Sind colloïdale Oberflächen, wie Baumwollenfaser oder Glasfäden, schon bei der Entstehung solcher membranbildender Niederschläge zugegen, dann erscheint es sehr natürlich, dass der Niederschlag an solchen Oberflächen fest anhaftet.

Ein weisser flockiger Niederschlag, den man durch Fällen von Tannin mit Brechweinstein erhält (mit 16.3 pCt. Antimon), bildet beim Absaugen auf dem Filter eine Gallerte, die nach dem Trocknen in einen pulverisirbaren, recht harten Lack übergeht, der indessen bei starkem Druck mit einer Stahlklinge deutlich die Fähigkeit der Membranbildung zeigt.

Farbstoffe mit Fixationsmitteln und Beizen.

In einer früheren Mittheilung (diese Berichte 29, 1331) wurde gezeigt, wie bei den Salzen des Ammoniaks und der Aminbasen das Molekulargewicht für die Entstehung krystalloïder oder colloïdaler Salzlösungen ausschlaggebend ist, indem die letzteren sich nur mit den höheren Gliedern der genannten Körperklasse bilden. Salmiak und salzsaures Methylamin sind nach dem Resultat der Siedepunkterhöhung in Wasser zwar leicht, aber doch nur unter Spaltung in die Componenten löslich. Geht man in den hier in Betracht kommenden Reihen höher hinauf, dann findet man, dass Wasser wohl ebenso spaltet: schwache Basen, die in Wasser schwer oder nicht löslich sind, scheiden sich jedoch bekanntlich aus, sodass beispielsweise Diphenylaminchlorhydrat in abgeschiedenes Diphenylamin und in Wasser gelöst bleibende Salzsäure zerfällt, ferner dem in benzolischer Lösung gewonnenen Chlorhydrat des Phenylnaphtylamins durch kaltes Wasser die Säure entzogen wird u. s. w. Ist die Aminbase jedoch eine starke, wenn auch für sich in Wasser nur schwer lösliche, wie Hexadecylamin, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_{16}\text{H}_{33}$, dann werden in ihren Salzen, z. B. dem Chlorhydrat, durch das Wasser, obwohl es bei der Lösung auch spaltet, die Beziehungen zwischen Säure und Base bei der Schmelztemperatur der letzteren nicht ganz aufgehoben, die Lösung erhält jedoch colloïdale Eigenschaften: diese, oder wenn man will, die Rotation solcher Salze oder ihrer Spaltungsstücke innerhalb der Lösung in nur kleinen geschlossenen Bahnen und um einander, sind also offenbar eine Folge des hohen Molekulargewichtes. Wie das Hexadecylaminchlorhydrat colloïdale Lösungen giebt, ist dasselbe auch (l. c.) der Fall beim Methylaminpalmitat, $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_2(\text{NH}_3 \cdot \text{CH}_3)$; dieses Salz verhält sich ganz so wie die Seifen der fixen Alkalien. Es war von vornherein anzunehmen, und der Versuch hat diese Erwartung bestätigt, dass eine Vertretung des Methylamins durch complicirtere Aminbasen, auch durch Farbstoffe, die Sachlage nicht ändern, sondern auch zu colloïdalen Salzen führen werde, und dass bei wachsendem Molekulargewicht der Base diese Salze schliesslich nicht mehr wasserlöslich sein, dagegen noch die Eigenschaften

unlöslicher Colloïde haben würden. Zur Untersuchung der soeben gestellten Frage wurden die Salze des Rosanilins mit Capronsäure, Laurinsäure und Oelsäure dargestellt, indem deren Natriumsalze mit einer genau äquivalenten Fuchsinmenge in verdünnter wässriger Lösung zusammengebracht wurden.

Das capronsaure Rosanilin ist in Wasser ziemlich löslich, wird daher mittels Kochsalzlösung abgeschieden, nach dem Trocknen im Vacuum in absolutem Alkohol (zur Beseitigung des Chlornatriums) aufgenommen und nach dessen Verdunsten im Vacuum als schön cantharidenglänzende Substanz erhalten. Die ebullioskopische Untersuchung des Salzes in Wasser zeigte, dass anfangs etwas flüchtige Capronsäure mit den Wasserdämpfen in den Kühler gelangt, was eine geringe Depression der Siedetemperatur zur Folge hat; beim fortgesetzten Einwerfen von Salzpastillen in den Siedeapparat verschwindet die durch den Geruch deutlich controllirbare Spaltung nahezu und sehr merkliche Erhöhung (1.937 g Substanz auf 18.2 g Wasser erhöhten um 0.089") ist zu beobachten; nachdem aber als niedrigster scheinbarer Werth für das Molekulargewicht 620 erhalten wurde, nimmt die scheinbare Molekulargrösse mit der Concentration wieder sehr rasch zu. Es wird hiernach, wenn auch der Versuch noch discutirbar ist, der Colloidcharakter der Farbbase schon durch Fettsäuremoleküle von sehr mässigem Molekulargewicht erheblich gesteigert.

Das laurinsaure Salz ist in Wasser kaum löslich und scheidet sich daher sofort aus; in seinen Eigenschaften steht es in der Mitte zwischen dem Capronat und Oleat. Dieses letztere fällt beim Vermischen wässriger Fuchsin- und Natriumoleat-Lösung sofort als ein den Boden des Gefässes lackartig bedeckender Niederschlag aus, der auch die Wände des Gefässes mit einer starren, auf's Intensivste roth gefärbten Haut von cantharidenglänzendem Schimmer überzieht.

Auch die Tannate der Farbbasen — dargestellt und analysirt wurden diejenigen des Rosanilins, Methylenblaus, Chrysoïdins und Auramins — werden beim Zusammenbringen genau abgewogener, äquivalenter Mengen Natriumtannat mit den Chlorhydraten der Farbkörper in Form colloïdaler, kaum mehr wasserlöslicher Niederschläge abgeschieden. Das Rosanilintannat bildet eine schön dunkelrothe, sich gut absetzende Ausscheidung und nach dem Trocknen ein grünlich metallglänzendes Pulver; das Methylenblautannat einen tiefblauen Niederschlag und getrocknet ein violette metallglänzendes Pulver; das Auramintannat einen flockigen, anfangs rein gelben Niederschlag, abgesaugt eine gummiartige Masse, die beim Trocknen in ein gelbes Pulver zerfällt; das Chrysoïdintannat einen flockigen gelbrothen Niederschlag und trocken ein braunes Pulver. Sowohl die in Wasser unlöslichen Farbsalze der hochmolekularen Fettsäuren, wie auch die eben genannten Tannate werden unter geeigneten Bedingungen sämt-

lich in Form äusserst kleiner, erst bei tausendfacher Vergrösserung deutlich wahrnehmbarer Kügelchen — also in dauernd globomorpher Form — abgeschieden; dieselben lassen sich alle, wie schon die unlöslichen Seifen (s. o.), leicht durch Druck in dünne klebende Membranen überführen, wenn sie nicht schon unter den Versuchsbedingungen (bei relativ hoher Temperatur) sofort in solche übergegangen sind.

Beizen allein und Fettsäuren allein sind jedoch erfahrungsgemäss häufig nicht ausreichend um einen werthvollen Farbstoff in völlig befriedigender Weise zur Färbung der Faser zu verwerthen. Stellt man sich beispielsweise die Alizarinate des Aluminiums und Eisenoxys durch Doppelzersetzung der geeigneten Salze dar, dann erhält man Niederschläge, welche von ihrer Verflüssigungstemperatur weit entfernt sind und sich weder globomorph ausscheiden, noch sonst klebrige Eigenschaften haben; dieselben zerfallen beim Zerdrücken zu structurlosen Pulvern, ohne Tendenz, an anderen Oberflächen zu haften. Die Erzeugung eines echten Türkischroths, als brauchbarer Farbe, ist vielmehr wesentlich durch die Anwesenheit tiefschmelzender höherer Fettsäuren und die Erzeugung unlöslicher Seifen bedingt, durch welche erst der Farblack zu Stande kommt. — Wenige bisher ausgeführte Versuche deuten an, dass es sich hier lohnen würde, Farben wie Türkischroth auch in Abwesenheit der Faser darzustellen und unter dem vorgetragenen Gesichtspunkt näher zu untersuchen. Eine dem Türkischroth ähnliche Farbe erhält man, wenn man zu einer auf 100° erhitzten Lösung von Natriumalizarinat (1 Mol.) ebenfalls siedend heisse Lösungen von Aluminiumchlorid (2 Mol.) und Natriumpalmitat (2 Mol.) sowie trocknes Calciumcarbonat zufügt und anhaltend bis zum Sieden erhitzt. Der abfiltrirte, im Vacuum getrocknete und von einem Kalküberschuss durch sehr verdünnte Essigsäure, von überschüssiger Palmitinsäure durch 50-procentigen Weingeist befreite Niederschlag enthielt, beiläufig bemerkt, einmal 64.5 pCt. Kohlenstoff, 8.8 pCt. Wasserstoff und 13.7 pCt. Asche, nach einer anderen Darstellung 65.5 pCt. Kohlenstoff, 9.2 pCt. Wasserstoff und 12.5 pCt. Asche. Beide Präparate zeigten, in einem Mörser zerstossen, unter dem Mikroskop bei etwa 1200—1300-facher Vergrösserung sehr schön die zuerst bei den unlöslichen Seifen beobachtete globomorphe Form, mit der für Colloïdsustanzen eigenthümlichen Zerdrückbarkeit zu feinen, leicht an den verschiedensten Oberflächen haftenden Membranen; auch nach mehrstündigem Kochen lösten sie sich weder in Wasser noch in 50-procentigem Weingeist. Die leuchtend rothe Färbung des Präparats war die nämliche, welche auch entsprechend gefärbte Baumwolle annahm. Dass Präparate, für deren Herstellung man statt der hochschmelzenden Palmitinsäure (Schmp. 62°) entweder Sulfuricinoleinsäure oder Oelsäure verwendet, die Fähigkeit der Membranbildung in noch weit höherem Grade besitzen müssen als die Palmitate, ist nach

dem oben Mitgetheilten selbstverständlich. Bei der sogenannten Alizarinrothfärberei, die leuchtendere, aber minder echte Farbtöne erzielt, geschieht das Oelen der Baumwolle erst nach Verwendung der Thonerde und des Alizarins, sodass hier das colloïdale Salz nur schützendes Ueberzug ist, aber nicht den Farbstoff durch seine ganze Masse hindurch in wirklich echte Farbe umwandelt.

Die oben genannten Tannate der Farbbasen sind nicht nur durch stark verdünnte Säuren und Tannin, sondern auch schon durch Wasser zersetzbar; die globomorphe Form, in der sie bei Abwesenheit von Textilfasern aus wässrigen Lösungen abgeschieden werden, ist weich und wenig widerstandsfähig gegen mechanische Angriffe. Viel zäher und resistenter sind dagegen Farbausscheidungen, die man aus wässrigen Lösungen von Tannin, Antimonhydroxydlösung und Farbbase erhält: sie gehen durch Druck mit der Stahlklinge weniger leicht in Membranen über, letztere sind jedoch weit zäher, als die aus antimonfreien Tannaten bestehenden; die metallhaltigen Tannate werden, wie der directe Vergleich zeigt, von Säuren weit schwerer angegriffen, als die einfachen Tannate der Farbbasen. Diese Thatfachen, auch auf der Faser hervortretend, sind wohl die Ursache, warum man den complicirter zusammengesetzten, metallhaltigen Farben vor den rein organischen Tannaten, obgleich auch diese schon colloïdale Natur haben, den Vorzug giebt.

Auch das aus Tannin und Brechweinstein erhaltene, in Wasser nicht lösliche Tannat mit ca. 16 pCt. Antimon, wahrscheinlich $\text{Sb}(\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_3)_2\text{OH}$, ist colloïdal: es bildet einen weissen, flockigen Niederschlag, der in überschüssiger Gerbsäure gelöst, stark opalescirt. Saugt man den schleimigen Niederschlag ab und trocknet, so erhält man einen anscheinend homogenen Lack, der hart ist und, einem sehr starken Druck ausgesetzt, die Fähigkeit der Membranbildung zeigt. Aus diesen Eigenschaften der Antimonverbindung wird die Aenderung, welche die wenig resistenten Tannate der Farbbasen durch das Metall erfahren, verständlich.

Die bisher ausgeführten Versuche sind noch nicht genügend, um zu entscheiden, ob die Farbstoff-Antimon-Tannate chemische Individuen oder colloïdale Mischungen solcher sind. Bringt man beispielsweise gleiche Moleküle Tannin, Chrysoïdin und Brechweinstein in wässriger Lösung zusammen und digerirt etwa 4 Stunden bei 60° , dann hat sich ein rothbrauner, flockiger Niederschlag abgeschieden, und das Filtrat enthält fast nichts mehr von den Ausgangsmaterialien; während sich für die Formel $\text{Sb}(\text{OH})_3(\text{Tannin}) + \text{Chrysoïdinbase}$ 45.4 pCt. C, 3.38 pCt. H, 17.5 pCt. Sb berechnen, giebt die Analyse 44.6 pCt. C, 3.8 pCt. H, 16.95 pCt. Sb; nimmt man dagegen 4 Mol. Tannin, 2 Mol. Brechweinstein und nur 1 Mol. Tannin, dann erhält man ein leuchtend gelbrothes Präparat, welches in zwei Fällen mit

etwas abweichenden Darstellungsbedingungen einmal 45.8 pCt C, 4.0 pCt H, 2.9 pCt. N und 11.6 pCt. Sb (Bestimmung des Sb nicht ganz einwurfsfrei), ein andermal 46.3 pCt. C, 3.6 pCt. H, 3.0 pCt N und 12.1 pCt. Sb (s. o.) enthielt, während z. B. ein Präparat, bestehend aus gleichen Theilen Sb (. Tannin)₂(OH) + Chrysoïdinbase mit Sb(. Tannin)₂. (OH) verlangen würde 46.1 pCt. C, 2.85 pCt. H, 3.1 pCt. N und 13.5 pCt. Sb.

Nach Versuchen von G. Preuner (l. c.) lässt sich das Verhalten der direct färbenden Baumwollfarbstoffe, die sich unzersetzt an der Faser fixiren und auf derselben genau wie in freiem Zustande reagiren, dadurch erklären, dass dieselben in Wasser mehr oder weniger schwer lösliche Colloïdsubstanzen sind; es hängt das nach allem von mir bereits Mitgetheilten jedenfalls mit dem sehr hohen Molekulargewicht dieser Substanzen zusammen, welches z. B. für Benzopurpurin $C_{34}H_{26}N_6S_2O_6Na_2 = 724$, für Diaminreinblau $C_{34}H_{24}N_6S_4O_{16}Na_4 = 993$ beträgt, während es für das weit weniger colloïdale Fuchsin $C_{20}H_{20}N_3Cl$ nur = 327 ist. Mit mässigen Wassermengen allein gehen die sogenannten Baumwollfarbstoffe in Schleime über, die sich oft selbst durch Filtrirpressen nicht leicht vom Wasser trennen lassen; durch Kochsalzlösung werden sie dagegen, wie andere Colloïdsubstanzen, in gut filtrirbarem Zustande aus ihren wässrigen Lösungen abgeschieden. Bei diesen Substanzen ist es theils die Schwerlöslichkeit in Wasser, theils die Zersetzlichkeit (z. B. Abspaltung von Alkali) durch dasselbe, welche die Untersuchung des Zustandes in wässriger Lösung auf kryoskopischem Wege zu einer recht complicirten, oft zwecklosen Aufgabe macht; indessen giebt beispielsweise Benzopurpurin, das vermittelst eines Gemisches von Aceton und Wasser gereinigt und zuletzt unter Anwendung von Aetherweingeist als Waschflüssigkeit abfiltrirt worden war, durch Bestimmung der Siedepunkterhöhung einen (scheinbaren) Molekulargewichtswerth von über 3000, während für das Diaminblau (gef. 10.8 pCt., ber. 10.95 pCt. Na) bei der Gefrierpunktserniedrigung nur der Werth 343 (= $993/3$) gefunden wurde, vielleicht veranlasst durch Abspaltung von Alkali (14.48 Wasser; 0.3322 Substanz; $p = 2.4$; Gefrierpunktserniedrigung 0.127°); alle diese Bestimmungen sind jedoch mit grossen Schwierigkeiten verbunden und wären daher öfter zu wiederholen, ehe sie discutirbar sein dürften.

Für den colloïdalen Charakter der Baumwollfarbstoffe ausschlaggebend ist dagegen ihr Verhalten beim Diffusionsversuch. In Pergamentschläuche wurden einzehntelprocentige Lösungen von Fuchsin, Methylviolet, Methylenblau, Benzopurpurin, Benzazurin, Azoblau, Diaminreinblau eingefällt und in grosse Standgefässe mit Wasser eingehängt. In der Kälte begannen zu diffundiren nach 1–2 Stunden Fuchsin, Methylenblau, Methylviolet, indem sich der Schlauch mit

einer gefärbten Wasserzone umhüllte; die drei folgenden Farbstoffe färbten die äussere Wassermenge auch nach Wochen nicht im geringsten, beim Diaminreinblau trat aussen sehr bald eine sehr schwach röthliche Färbung aus unbekannten Ursachen auf, sonst verhielt es sich wie die zur Diffusion unfähigen Benzopurpurin, Benzazurin, Azoblau.

Nimmt man die Diffusionsversuche z. B. mit Benzopurpurin und Azoblau bei 85° vor, indem man durch Spiralföhrn Dampf leitet, so kann man für beide Farbstoffe auch nach 3—4 Stunden keine Färbung der äusseren Wassermenge wahrnehmen, dagegen lässt sich in ein wie dem anderen Falle leicht mit Hölfe von Phenolphthalein constatiren, dass Alkali ins äussere Wasser diffundirt ist; beim Azoblau scheidet sich die Farbsäure in Flocken ab. Aehnliches ist der Fall bei einer klaren Lösung von ölsauem Natrium: auch hier diffundirt das Alkali nach aussen, und im Inneren scheiden sich unter Trübung feine Tröpfchen von Oelsäure ab. Zu den letzten Diffusionsversuchen sei noch bemerkt, dass bei heissen wässrigen Fuchsinlösungen die äussere Wassermenge schon nach wenigen Minuten intensiv geröthet wird.

Während Fuchsin beim Diffundiren den Pergamentschlauch auf beiden Seiten gleich färbt, haftet beim Diffusionsversuch mit Benzopurpurin der Farbstoff nur an der Innenseite des Schlauchs. In kaltem Wasser verliert der mit Fuchsin imprägnirte Schlauch langsam, in siedendem rasch fast vollkommen seine Färbung; während beim Benzopurpurin die Färbung des Pergamentschlauchs von Wasser in der Kälte nicht und selbst in der Siedehitze kaum angegriffen wird; fast ebenso beständig zeigt sich dagegen eine durch Behandlung des Pergaments mit Tannin-Brechweinsteinlösung und Fuchsin erzielte Färbung.

Während die Färbungen vermittelt der Baumwollfarbstoffe als »trockene Membranen« bezeichnet werden dürfen, sind dieselben Substanzen auch zur Bildung von »feuchten molekularen Membranen« nach Art der Seifenblasen, von Schleimen und von Gelatinen befähigt. So ist beispielsweise das aus der heissen, filtrirten, wässrigen Lösung ausgeschiedene Benzopurpurin schleimig, ebenso das Diaminreinblau. Benzazurin liefert mit der 20-fachen Wassermenge auf dem Wasserbade eine kleisterartige Masse, die haltbare Blasen giebt, und erst die etwa 40-fache Wassermenge spült den vorher zähflüssig an der Glaswandung hängenden Farbstoff leicht von der Wand ab; ganz ähnlich verhält sich auch das Azoblau.

Nachdem sich aus den soeben mitgetheilten Beobachtungen, die sich leicht variiren und vervielfachen lassen, der colloïdale Charakter der salzartigen »substantiven Baumwollfarbstoffe« deutlich ergibt, findet auch deren directes Färbevermögen eine aus dem von mir eingangs aufgestellten Satze hervorgehende einfache — in letzter Linie, wie sich zeigen liesse, auf rein mechanische Ursachen zurückzuföhrnde — Erklärung.

Der Färbeprocess der Woll- oder Seiden-Faser ist im Vorstehenden nicht eingehender berücksichtigt worden, und es bedarf zum Schluss wohl nur eines kurzen Hinweises, um festzustellen, dass auch in diesen Fällen die Ausscheidung colloïdaler oder membranöser Salze stattfindet, an deren Bildung sich jedoch hier — im Gegensatz zur Baumwolle etc. — die Faser selbst betheiligt. Die Fähigkeit der Wolle, sich sowohl mit basischen, wie mit sauren Farbstoffen unter Bildung von Salzmembranen zu vereinigen, hat durch bekannte Untersuchungen ihre Erklärung gefunden, indem man die Bedeutung nachwies, welche gewissen Amidosäuren in der Wolle (Lanuginsäure) zukommt, die sich sowohl mit Basen wie mit Säuren verbinden können. Auch die Seide nimmt saure Farbstoffe schon in der Kälte leicht auf, hier pflegt man jedoch im Interesse der Solidität des Gewebes noch einen Ueberzug von Antimontannat zu verwenden.

Es handelt sich beim Färben der Gewebe nicht nur um den ästhetischen Gesichtspunkt der Farbe, sondern auch, selbst dem gewiegten Praktiker nicht immer ganz deutlich bewusst, vorzüglich um einen elastischen, das Gewebe gegen chemische und mechanische Einflüsse schützenden Ueberzug. Damit schliesst sich aber das Färben dem Bemalen zahlreicher Gebrauchsgegenstände, wo unleugbar stets beide Interessen berücksichtigt werden, an.

Schliesslich liegt die Versuchung nahe, mindestens noch ein anderes für das praktische Leben sehr wichtiges Gewerbe, die Lederbereitung, die Gerberei, die bisher der wissenschaftlichen Bearbeitung nicht zugänglich schien, heranzuziehen. Es ist allgemein bekannt, dass die chemischen Hilfsmittel und Processe der Gerberei fast vollkommen mit denen des Zeugfärbers übereinstimmen, und es kann wohl auch, nach dem Vorgebrachten, keinem Zweifel unterliegen, dass bei der Entstehung des Leders die stickstoffhaltige Hautsubstanz sich mit Gerb- und Fett-Säuren, sowie den colloïdalen Metallhydroxyden in ganz ähnlicher Weise, wie Wolle und Seide, zu colloïdalen membranbildenden Salzen verbindet, welche mit einzelnen Eigenschaften des festen Zustandes auch solche des flüssigen vereinigen.

Von hohem Interesse nach verschiedenen Richtungen wäre es, wenn sich, woran ich übrigens nicht zweifle, bei der Fortsetzung der Versuche endgültig herausstellen sollte, dass uralte und unentbehrliche Kunstfertigkeiten, in der Neuzeit zu hoher Entwicklung gelangt, im Grunde nur die Natur nachahmen, indem sie wie diese schützende und verschönende Membranen erzeugen und dass dieses in der grossen Mehrzahl der Fälle nicht durch complicirte Vorgänge, sondern durch einen der denkbar einfachsten Processe, eine Salzbildung, geschieht.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.