

menden Calciumgehalt¹⁾ auf (Unterschied vom oben beschriebenen Calciumsalz).

0.6848 g Subst. (im Vacuum getr.) verloren 0.0363 g H₂O.

$C_3H_7O_6PCa + 2\frac{1}{4}H_2O$. Ber. $\frac{3}{4}H_2O$ 5.39. Gef. $\frac{3}{4}H_2O$ 5.30.

0.3398 g Subst. (bei 130° getr.): 0.0794 g CaO.

$C_3H_7O_6PCa + 1\frac{1}{2}H_2O$. Ber. Ca 16.87. Gef. Ca 16.69.

Vom Calciumglycerinphosphat aus Lecithin unterscheidet sich das synthetische Calciumsalz auch hinsichtlich der Löslichkeit²⁾ in Wasser, welche etwa doppelt so gross ist. Wir fanden, dass 100 g der bei 18° gesättigten Lösung 5.54 g, bei 22° 4.05 g des bei 130° getrockneten Salzes enthalten.

591. Richard Willstätter:

Ueber einen Versuch zur Theorie des Färbens.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der kgl. Akad. der Wiss. zu München.]

(Eingegangen am 10. October 1904.)

Einen Beitrag zur Lösung der Frage, ob das Färben der thierischen Faser auf chemischen oder physikalischen Vorgängen beruht, hoffte ich in der Untersuchung des Verhaltens von Racemkörpern gegen Wolle zu finden. Gesetzt den Fall, das Färben sei durch chemische Reactionen, durch Salzbildung, bedingt, so ergibt sich, bei Anwendung eines racemischen Farbstoffes, die Möglichkeit der Auslese eines optischen Antipoden, da die thierische Faser aus optisch activer Substanz gebildet ist. Die Spaltung der racemischen Verbindung sollte dann auf zwei Wegen zu constatiren sein: einmal bei unvollständigem Aufziehen des Farbstoffs durch Untersuchung des Flottenrückstandes, der den Träger mit der Faser reagirenden Antheil enthalten würde, andererseits durch Herunterlösen, eventuell durch frac-

¹⁾ Adrian und Trillat (Chem. Centralblatt 1898, I, 131, 214) fanden 23.25 pCt. CaO (entsprechend 16.62 pCt. Ca), schreiben aber doch dem Salz die Formel $C_3H_7O_6PCa$ (ber. Ca 19.04) zu. Hingegen nehmen A. Petit und M. Polonowsky (Chem.-Ztg. 18, 1192 [1894]) 1 Mol. Wasser in dem bei 180° getrockneten Salze an, L. Portes und G. Prunier (Bl. [3] 13, 96 [1895]) 2 Mol. Wasser.

²⁾ Petit und Polonowsky geben eine Löslichkeit von 5.5 pCt. bei 20° an, Adrian und Trillat bei 25° von 4.53 pCt.; nach L. Portes und G. Prunier löst sich das exsiccatorrockne Salz in 15 Theilen kalten Wassers: nach I. Cavalier und Pouget (Bl. [3] 21, 364 [1899]) enthalten 100 g Lösung bei 16° 7.9 g wasserfreies Salz.

tionirtes Lösen, des Farbstoffs von der gefärbten Faser und Prüfung desselben in Bezug auf sein optisches Verhalten. Der Versuch hat nun kein solches Argument zu Gunsten der chemischen Erklärung des Färbeprocesses geliefert; die Faser bewirkt keine Spaltung, in mehreren untersuchten Fällen enthielten Flotte und Faser nur racemisches Product.

Allerdings habe ich diese Versuche aus Mangel an einem geeigneten Material garnicht mit racemischen Farbstoffen ausgeführt, sondern mit Alkaloïden. Es hat sich nämlich gezeigt, dass sich Alkaloïde, wie Atropin, Homatropin, Tropicocain, genau ebenso gegen die thierische Faser verhalten wie basische Farbstoffe, z. B. Fuchsin; die Analogie der Erscheinungen ist vollständig, abgesehen davon, dass die Alkaloïde natürlich farblos aufziehen.

Die Versuche wurden nach dem Vorbild des Färbens der Wolle mit basischen Farbstoffen angeordnet; einige Vorversuche mit Tropicocain, das übrigens nicht zu den racemischen Verbindungen zählt, und mit Atropin dienten zur Bestimmung des Gehalts der Wolle an aufgezogenem Alkaloïd, der durch Extraction des sorgfältig ausgewaschenen Materials mit Alkohol, Ueberführung der in Lösung gegangenen Basen in charakteristische, gut krystallisirte Salze und Reinigung derselben durch Umkrystallisation ermittelt wurde. Die Beobachtungen geben also zu niedrige Werthe an.

1. Versuch. 100 g Wolle 1 Stunde mit einer heissen Flotte von 2 g Tropicocainchlorhydrat in 2 L Wasser behandelt, lieferten 0.7 g reines Pikrat der Base, entsprechend einem Gehalt von 0.36 pCt. Alkaloïd.

2. Versuch. 250 g lose Wolle, 2 Stunden lang bearbeitet mit einer siedenden Flotte von 5 Litern, enthaltend 10 g Atropin in Form des Chlorhydrats, gaben 2.9 g reines Atropinpikrat; Gehalt der Wolle mindestens 0.65 pCt. Atropin.

Die Alkaloïde ziehen aus der Lösung ihrer Salze als freie Basen auf die Faser ebenso wie die Tanninfarbstoffe, für welche E. Knecht¹⁾ dies bei einer Reihe von Beispielen quantitativ festgestellt hat. Bei dem 1. Versuche enthielt die Flotte nach dem Herausnehmen der Wolle noch 94 pCt. der ursprünglich vorhandenen Salzsäuremenge²⁾, während zum mindesten 20 pCt. Base aus der Flotte gegangen waren. Ueberschuss von Säure hält die Alkaloïde in der Flotte zurück, bewirkt also trägeres Aufziehen; wendet man hingegen weniger als die zur Salzbildung erforderliche Menge von Mineralsäure an, so zieht weit mehr Alkaloïd auf die Wolle.

¹⁾ Diese Berichte 21, 1556 [1888].

²⁾ Nach Volhard bestimmt.

3. Versuch. 10 g Atropin, etwas mehr als 1 Mol.-Gew. HCl, 5 L Wasser, 250 g Wolle, $2\frac{1}{2}$ Stunden gekocht. Aus der Flotte wiedergewonnen: 10.5 g Atropinpikrat.

4. Versuch. 10 g Atropin ohne Säure, 6 L Wasser, 300 g Wolle, Dauer 3 Stunden. Aus der Flotte wiedergewonnen: 2.9 g Pikrat.

5. Versuch. 10 g Atropin mit $\frac{1}{2}$ Mol.-Gew. HCl, 6 L Flotte, 400 g Wolle, $1\frac{1}{2}$ Stunden. Aus der Flotte isolirt: 6.6 g Atropinpikrat.

Sowohl das auf die Wolle aufgezugene Alkaloïd, wie der in der Flotte zurückbleibende Antheil erwiesen sich bei den folgenden Versuchen als unverändert¹⁾ optisch inactiv.

6. Versuch. Angewandt 10 g Atropin (als Chlorhydrat), 250 g Wolle, 5 L Wasser, 2 Stunden gekocht. Aus der Flotte wurden 4 g Atropin isolirt, sehr schwach linksdrehend, von der Faser durch fractionirtes Extrahiren mit Alkohol 2.9 g Atropinpikrat. Die daraus in Freiheit gesetzte Base war inactiv. Bei einer Wiederholung dieses Versuches enthielt die Flotte 6 g Atropin; nach Umkrystallisiren vollkommen inactiv. Auch bei den oben angeführten Versuchen 3 und 5 erwies sich das aus der Flotte wiedergewonnene Atropin nach der Reinigung mittels des Pikrates als inactiv.

7. Versuch. Angewandt 10 g Homatropin (mit geringem Ueberschuss von Salzsäure), 400 g Wolle, 5 L Wasser, $2\frac{1}{2}$ Stunden erhitzt. Das in der Flotte zurückgebliebene Alkaloid, durch fractionirtes Krystallisiren des Pikrates von beigemengtem Tropin getrennt, war reines, inactives Homatropin.

Das beobachtete Verhalten der Alkaloïde reiht sich den Erscheinungen an, welche die Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning²⁾ bei gewissen Naphtalinderivaten mit saurer Function festgestellt haben; nach dem D. R.-P. 77552 zeigen manche farblose Verbindungen, die zu Azofarbstoffen in naher Beziehung stehen, wie Di-oxynaphtaline, Aminonaphtole und namentlich deren Sulfosäuren, die Eigenschaft, von der Wollfaser gleich Säurefarbstoffen fixirt zu werden.

Meinem Assistenten, Hrn. W. Mieg, bin ich für seine ausgezeichnete Unterstützung sehr zu Dank verpflichtet.

¹⁾ Das für die Versuche dienende Atropin war nicht gänzlich inactiv, sondern in Folge der Beimengung von ein wenig Hyoscyamin ganz schwach linksdrehend. Die nämliche Drehung wie das Ausgangsmaterial wies das wiedergewonnene Product auf, das daher schlechthin als inactiv bezeichnet werden soll.

²⁾ Friedländer 4, 1065.