







Halle, Phil. Diss. 1904 L - Schm.

- v. Liebig, Dibenzalacetone - Diphenylcyclopentan
^{diäthyl} ^{Acetyl} ^{Acetyl}
Logothetis, Azo- und Azidoazokörper.
Lohmann, Nova zundia ewipidea. 5.
Magie, De Romanorum iuris vocabulis.
Mathowitsch, Gemeinden u. Finanzwesen in Serbien.
Mendelson, Jüdische Schlafhaltung.
Medge, Essigsäureanhydrid - Dibenzalacetone
Mielecke, Indonylbigl. aus Acetylphenylglycin o.c.
Milbourn, Farben bei Pilzen u. Bakterien.
Müller, Kypzograph. Ende v. d. Fuhnen u. d. Berg
Niezyska, Naphthalin- und Fosfor-säure Salze des Benzol
Oslo, Citral u. Citronellal - Malon säure.
v. Perrot, Fütterungsversuch mit Protein. Ration
Perold, Wollenfarbstoffen, Aminen u. Säuren.
Petersilie, Kriminalität in der Prov. Sachsen.
Ploch, Grabbe als Mensch u. Dichter.
Richter, Altfranzös. Lyriker Jehan de Meville
Riehm, Beobachtungen an isolierten Blättern
Rücher, Finanzgericht von Magdeburg im 19. Jahrh.
Schabitz, Vortrommeln im Angloromanen
Schädel, katalanische Landentwicklung
Scherping, Quelle des altfranzös. Livre de Job.
G. Schmidt, Cinnamylidenmalonsäure u. s. d.
R. Schmidt, Diffusion von Argon u. Helium
Schmiel, Land u. Formen der Apokalypse en français
Schmiederjost, Speltza von Wasserstoff, Helium, Luft u.



15

Über die Verbindungen der Wolle mit farblosen Aminen und Säuren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt

der hohen philosophischen Fakultät

der

vereinigten Friedrichs-Universität Halle-Wittenberg

von

Abraham I. Perold, B. A.

aus Paarl (Capland).

Halle a. S.

Druck von Wischan & Burkhardt.

1904.

15
Über die Verbindungen der Wolläure
mit farblosen Aminen und Säuren.

Inaugural-Dissertation

von

Erlangung der philosophischen Doktorwürde
Vorliegende Arbeit habe ich im Laboratorium des
Herrn Geheimen Regierungsrats Prof. Dr. Volhard auf
Veranlassung von Herrn Prof. Dr. Vorländer ausgeführt
und im August 1904 abgeschlossen.

Es sei mir gestattet, für die anregende und liebens-
würdige Unterstützung hierdurch herzlichst zu danken.

von

Abraham I. Perold, B. A.

aus Pörsch (Cadolz)

Halle a. S.

Druck von Wittenberg & Co.

1904



Inhalts-Verzeichnis.

Meinen lieben Eltern

in dankbarer Verehrung

gewidmet.



Vorgende Arbeit habe ich im Auftrage des
Herrn Geheimen Registrars
Verlassung von Herrn Prof. Dr. Vorländer ausgeführt
in dankbarer Verehrung
an dem
Herrn Geheimen Registrar
Herrn Prof. Dr. Vorländer



I. Einleitung.

Die folgenden Versuche sollen einen Beitrag zu der Theorie des Färbeprozesses liefern, und die fraglichen Probleme in nicht bis jetzt unbeschrittenen Wege ihrer Lösung entgegenzuführen.

Inhalts-Verzeichnis. (Zürich 1898) die

wichtigen Angaben über diese Färbeprozesse

I. Einleitung	Seite 7—11
II. Versuchsanordnung	„ 12—23
III. Versuchsergebnisse	„ 24—33
IV. Diskussion	„ 34 ff.

prozess in größerer Verschiedenheit, nämlich:

1. die chemische ————— von Korch, Vigor etc.

2. die physikalische Adsorptionstheorie von Geor-
gievics

3. die Lösungstheorie von Otto Witt

Nach der ersten findet eine chemische Reaktion zwischen der Faser und dem Farbstoff etwa in der Weise statt, wie zwischen Gase und Säure. Dabei dachte man vor allem an die sauren und basischen Eigenschaften der animalischen Faser, Wolle und Seide.

Die zweite Theorie versucht jede chemische Reaktion und behauptet, der Färbeprozess sei ein rein physikalischer.

Die dritte Theorie nimmt eine vermittelnde Stellung ein. Nach Witt ist die Färbung der Faser als eine scharfe Lösung anzufassen, etwa wie die Lösung eines Metalloxydes in Wasser, erstarrter Ölsäure. Die Entfärbung einer Färbelösung durch einen sich färbenden Wellstrahl wird mit dem Ausschleichen einer in Wasser gelösten Substanz durch Äther verglichen.

Inhaltsverzeichnis

Die folgenden Abschnitte sind in drei Haupt-
theile gegliedert: I. Die allgemeine Einleitung,
II. Die Besondere Einleitung, III. Die Besondere
Einleitung.

Inhalts-Verzeichnis

I. Die allgemeine Einleitung	1-11
II. Die Besondere Einleitung	12-23
III. Die Besondere Einleitung	24-33
IV. Die Besondere Einleitung	34-41

Die allgemeine Einleitung enthält die
allgemeinen Grundsätze der
Einleitung.

Die Besondere Einleitung enthält die
Besonderen Grundsätze der
Einleitung.

Die Besondere Einleitung enthält die
Besonderen Grundsätze der
Einleitung.

Die Besondere Einleitung enthält die
Besonderen Grundsätze der
Einleitung.

Die Besondere Einleitung enthält die
Besonderen Grundsätze der
Einleitung.



I. Einleitung.

Die folgenden Versuche sollen einen Beitrag zu der Theorie des Färbeprozesses liefern, und die fraglichen Probleme auf einem bis jetzt unbeachteten Wege ihrer Lösung entgegenführen.

Da Rötheli in seiner Dissertation (Zürich 1898) die wichtigsten Literatur-Angaben über diese Frage in sehr übersichtlicher Weise bereits zusammengestellt hat, so beschränke ich mich darauf, die seither erschienenen Arbeiten anzugeben.

Es gibt hauptsächlich drei Theorien, die den Färbeprozess zu erklären versuchen, nämlich:

1. die chemische Theorie von Knecht, Vignon etc.
2. die physikalische Adsorptionstheorie von Georgievics;
3. die Lösungstheorie von Otto Witt.

Nach der ersteren findet eine chemische Reaktion zwischen der Faser und dem Farbstoff etwa in der Weise statt, wie zwischen Base und Säure. Dabei dachte man vor allem an die sauren und basischen Eigenschaften der animalischen Faser, Wolle und Seide.

Die zweite Theorie verneint jede chemische Reaktion und behauptet, der Färbeprozess sei ein rein physikalischer.

Die dritte Theorie nimmt eine vermittelnde Stellung ein. Nach Witt ist die Färbung der Faser als eine starre Lösung aufzufassen, etwa wie die Lösung eines Metalloxydes in einem erstarrten Glasfluß. Die Entfärbung einer Farbstofflösung durch einen sich färbenden Wollstrang wird mit dem Ausschütteln einer in Wasser gelösten Substanz durch Äther verglichen.

Außerdem wurde besonders von Gnehm und vielen anderen die Ansicht vertreten, der Färbeprozess sei überhaupt kein einheitlicher, was in Bezug auf das verschiedene Verhalten von Baumwolle und Wolle sicherlich zutrifft.

Von den neuern Arbeiten wäre zunächst die von Krafft¹⁾ zu erwähnen. Er schließt aus seinen Versuchen, die mit Baumwolle und Farbstoffen angestellt wurden, daß das Färben in der Mehrzahl der Fälle eine Ausscheidung colloïdaler (klebender und widerstandsfähiger) Salze auf oder in der Faser ist. Indem er seine Resultate auf Seide und Wolle überträgt, bemerkt er, daß auch hier die Ausscheidung colloïdaler oder membranöser Salze stattfindet, an deren Bildung sich jedoch hier — im Gegensatz zur Baumwolle — die Faser selbst beteiligt.

Dann erschien eine Abhandlung von Knecht,²⁾ worin er seine schon früher ausgesprochenen Ansichten weiter begründet. Er färbt einen Seidenstrang mit Nachtblau und zieht nach dem Waschen und Trocknen mit Alkohol aus.

Hierauf engt er den alkoholischen Auszug ein, und gießt ihn langsam in eine warme Lösung von Barythydrat. Die von dem unlösl. Nachtblau abfiltrirte Lösung wird dann mit Kohlensäure behandelt, gekocht, abfiltrirt und auf dem Wasserbade eingeengt.

Diese Lösung gibt wieder mit Nachtblau, sowie mit Fuchsin, intensiv gefärbte Niederschläge, die in Alkohol lösl. sind. Wolle verhält sich ebenso. Demnach hat sich also beim Färben ein Lack (die Verbindung einer Seidenbez. Woll-Säure mit dem Farbstoff) gebildet, der in Alkohol leicht, in Wasser dagegen nur sehr wenig löslich ist.

Kurz hierauf veröffentlichten Bintz und Schroeter³⁾ ihre ersten Versuche über den Färbeprozess. Die Versuchsergebnisse waren:

1) Ber. 32, 1608.

2) Ber. 35, 1022.

3) Ber. 35, 4225.

1. p-Azobenzolsulfosäure wird in neutralem oder alkalischem Bade nicht, in saurem Bade dagegen vollständig von Wolle aufgenommen;

2. p-Oxyazobenzol färbt Wolle in saurer, sowie alkalischer und neutraler Lösung intensiv gelb;

3. p-Amido- und p-Dimethylamido-Azobenzol in alkoholischer Lösung ohne Säurezusatz färbt Wolle kaum, dagegen genügte schon sehr wenig Säure, um eine intensiv gelbe Färbung hervorzurufen, welche letztere durch Konzentrierung der Säure nicht erhöht wird;

4. m, m'-Diamidoazobenzol und Tetramethyl- m, m'-Diamidoazobenzol färben (Wolle) als Hydrochloride in wässriger Lösung. Durch Säure, 6–10 mol. auf 1 mol. Amin, wurde die Wolle vollkommen entfärbt.

In ihrer zweiten Abhandlung¹⁾ führen sie folgende Versuche an:

1. p-Azobenzolsulfosäure und m, m'-Azobenzoldisulfosäure werden von Wolle und Seide aus saurem Bade stark absorbiert, nicht aber aus neutralem oder alkalischem Bade. Die Sulfosäuren sind stark genug, um mit der Schwefelsäure in Konkurrenz zu treten.

2. Azobenzol-p-Carbonsäure färbt Wolle durch Salzbildung mit der Faser. Sowohl durch geringe Mengen von Natronlauge, als auch durch Schwefelsäure wird die Färbung gelindert.

Außerdem bestätigen sie die Beobachtungen Vorländer's²⁾, wonach p-Azobenzoltrimethyl-Ammoniumhydroxyd als starke Base färbt, aber nicht wenn man die äquivalente Menge Salzsäure zusetzt.

Sie ziehen aus ihren Versuchen folgende Schlüsse:

1. Färbungen mit Azobenzolsulfosäuren, Azobenzol-carbonsäuren, sowie meta-amidierten Azobenzolen und

1) Ber. 36, 3008.

2) Zeitschr. f. angew. Chem. 1903 Heft 35.

quaternären Ammonium Basen der Azoreihe charakterisieren sich als normale Salzbildungen.

2. Dagegen beruhen die Färbungen mit o- und p-amidierten Azobenzolen sowie mit den meisten o- und p-Azokörpern nicht oder nicht allein auf Salzbildung.

3. Es liegt nahe, die Vereinigung der eigentlichen substantiven Farbstoffe mit der Wolle und Seide als eine Condensation des Fasermoleküls mit dem in fast allen diesen Farbstoffen enthaltenen, desmotropchinoiden Kern aufzufassen.

Zu diesen Mitteilungen bemerkt Georgievics¹⁾, daß sie teils Unwahrheit verkünden; und führt dann folgenden Versuch an:

5 g Garn werden zunächst mit Wasser ausgekocht, dann getrocknet und hierauf in einer Lösung von 0,3146 g Azobenzol-p-sulfosäure in 200 ccm Wasser, welche die zur Bindung der Farbsäure nötige Menge Natronlauge enthält (1 mol. NaOH auf 1 mol. Farbsäure), während einer Stunde am Rückflußkühler gekocht. Das Garn wird im abkühlenden Bade belassen und am nächsten Tage die Menge des im Bade verbliebenen Farbstoffes im Colorimeter von Wolff bestimmt. Er findet so im Bade 0,28 g Farbstoff, deshalb wurde von der Wolle 0,0346 g Farbstoff aufgenommen.

Wenn man nun die sämtlichen Versuche betrachtet, die bis jetzt über den Prozess des Färbens angestellt worden sind, dann sieht man sofort ein, daß sie fast durchweg mit Farbstoffen bez. gefärbten Stoffen ausgeführt worden sind. Weiter muß man sagen, daß nur wenige quantitativ ausgeführte Versuche vorliegen.

Es sind hier nur zu erwähnen die Angaben von Hummel-Knecht²⁾ und Stepanor³⁾.

¹⁾ Ber. 36, 3787.

²⁾ Hummel-Knecht, „Färberei und Bleicherei der Gespinnstfasern“, S. 24-27 d. 2. Auflage 1891.

³⁾ Jahrb. d. Chem. 1900, S. 510; u. Rev. gén. mat. color. 1900, p. 246.

Von diesen führen erstere folgendes an:

1. Wolle in einer verdünnten Lösung von Salzsäure und Schwefelsäure gekocht, nimmt eine beträchtliche Menge der Säure auf, die sie hartnäckig zurück hält. So hatte z. B. Wolle, die mit 5 Prozent Schwefelsäure während einer Stunde gekocht wurde, 3,6 Prozent aufgenommen.

2. Schweflige Säure wird von der Wolle hartnäckig zurückgehalten.

Stepanor bestimmte die Absorptionsfähigkeit der Wollfaser gegenüber Kalilauge und Schwefelsäure von verschiedener Concentration.

Um endgültig zu entscheiden, ob irgend eine besondere chinoïde Struktur den Farbstoffen ihren Charakter verleiht, habe ich auf Veranlassung von Herrn Prof. Vorländer eine Reihe quantitativer Versuche angestellt mit Substanzen, welche farblos sind und größtenteils sicherlich keine chinoïde Struktur besitzen.

Auch einige gefärbte Substanzen wurden auf ihr Aufnahmevermögen gegen Wolle geprüft (wie z. B. Pikrinsäure und p-Azobenzoltrimethylammoniumhydroxyd), jedoch ist dies bloß geschehen zum Vergleich mit den farblosen Substanzen.

Dann sollte gezeigt werden, daß die Färbung der Wolle auf relativ einfachen chemischen Vorgängen beruht, welche bei farblosen Stoffen ebenso zu beobachten sind wie bei Farbstoffen.

Daß für den weiteren Verlauf der Reaktion noch viele andere Faktoren in Betracht kommen, kann bei einem so kompliziert zusammengesetzten Körper wie Wolle und bei der verschiedenen Natur der Farbstoffe nicht auffallen.

Auch ist nicht ausgeschlossen, daß außer dem chemischen Vorgang noch andere Möglichkeiten bestehen, z. B. Reaktionen zwischen colloïdalen Körpern, um einen Farbstoff an der Wolle zu befestigen.

II. Versuchsanordnung.

A.

Zu all meinen Versuchen habe ich reines Kammgarn von ein und demselben Muster und von ein und derselben Fabrik genommen. Jedesmal habe ich dann ca. 40 g Wolle dreimal mit heißem, destilliertem Wasser gewaschen, so weit möglich von Wasser befreit, dann 4–6 Stunden im Dampfkasten getrocknet und im Exsikkator erkalten lassen. Von dieser Wolle (sie hatte 0,42 % Aschengehalt, meist K_2CO_3) wurde bei jedem Versuch eine gewogene Menge (in der ersten Hälfte der Versuche ungefähr und in der letzten Hälfte genau 10,0 g) in einen vorher mit Alkohol und Aether getrockneten Erlenmeyer gebracht. Dann setzte ich die berechnete Menge (in ccm) der betreffenden Lösung zu, und so viel Wasser, daß die Flotte (= Flüssigkeit im Versuchskolben) 300 ccm betrug, bez. daß das Verhältnis,

$$\frac{\text{Flotte in ccm}}{\text{Wolle in g}} = \frac{300}{10}$$

bestand. Ich stellte die Versuche mit äquivalenten Mengen der Substanzen an. So sind z. B. die aliphatischen Amine alle auf 3 bez. 6 Prozent Anilin bezogen, die Säuren alle auf 2 bez. 4 Prozent Essigsäure, und die Basen auf 3 bez. 6 Prozent Anilin.

Bei den Säuren wurden Schweflige Säure, Borsäure und Phosphorsäure alle als einbasisch gerechnet.

Nachdem nun der Versuchskolben so beschickt war, wurde auf demselben ein Gummistopfen mit Steigrohr aufgesetzt. Das Rohr hatte eine Länge von ca. 40 cm,

war oben umgebogen und in eine Spitze ausgezogen. Der Kolben wurde jetzt geschüttelt, um die Wolle zu benetzen und eine gleichmäßige Verteilung der einzuwirkenden Substanz zu erzielen.

Jetzt wurde er drei Stunden auf einem kochenden Wasserbade erhitzt, während dieser Zeit oft geschüttelt, und dann bis auf Zimmertemperatur abgekühlt. In einem aliquoten Teil der Flotte wurde nun die zu untersuchende Substanz bestimmt, und auf das ganze umgerechnet.

Ich nahm hierbei an, daß das Volumen der Flotte sich während der Reaktion nicht geändert hat, wozu ich aus folgenden Umständen völlig berechtigt zu sein meine: —

a) Es hat sich in den unteren Teilen des engen Steigrohres (5 mm Durchmesser) nur wenig Wasser niedergeschlagen, und oben gar nichts; selbst nicht in der ausgezogenen Spitze, wo man das doch eigentlich erwarten mußte, falls etwas entwich. Es sei nebenbei bemerkt, daß die Temperatur des oberen Teiles des Steigrohres nicht merklich über die des Zimmers hinaus stieg.

b) In denjenigen Fällen, wo keine Aufnahme von Substanz stattfand, ergab die Analyse der Flotte mit hinreichender Genauigkeit die Menge der ursprünglich zugesetzten Substanz. Falls ein erheblicher Verlust von Wasser stattgefunden hätte, mußte ich natürlich mehr Substanz in der Flotte zurückfinden, als anfangs überhaupt zugesetzt war. Nun habe ich dies allerdings in gewissen Fällen auch tatsächlich gefunden; es konnte jedoch dann nachgewiesen werden, daß aus der Wolle Zersetzungsprodukte entstanden, welche die Analyse beeinflussten.

B.

Was die in jedem einzelnen Falle befolgten analytischen Methoden anbelangt, die ja für die ganze Frage von prinzipieller Bedeutung sind, so werde ich sie für jede untersuchte Substanz jetzt kurz andeuten.

a) Amine.

1. Anilin, o-, m-, p-Chloranilin, Dichloranilin (1 : 2 : 4) und deren Verbindungen mit Säuren.

Die hier befolgte Methode war überall dieselbe; sie ist von H. Reinhardt¹⁾ beschrieben für Anilin, ist jedoch — wie ich fand — ebenso brauchbar für die drei Chloraniline und das untersuchte Dichloranilin. Nur muß man sich hier vergegenwärtigen, daß bei der Bromierung von Anilin ein Tribromanilin entsteht, bei o-, u. p-Chloranilin ein Monochlordibromanilin, und m-Chloranilin ein Monochlortribromanilin, bei Dichloranilin ein Monobromdichloranilin.

Meine Bromierungslauge ($f = 0,6170$) habe ich aus Brom, festem Kaliumhydroxyd und destilliertem Wasser dargestellt, und auf reines Anilin (dreimal rektifiziert und in dunkler Flasche aufbewahrt) eingestellt. Sie hielt sich sehr gut. So war der Faktor am 1. Dezember 1903 gleich 0,6170, und am 22. Januar 1904 gleich 0,6207.

Die Versuchslösungen wurden hergestellt durch Abwiegen der ungefähren Menge Amin, Auflösen in Wasser und Salzsäure bez. Essigsäure — und zwar in bekannten Mengen —, und durch Titrieren in ziemlich stark saurer Lösung (Bromkalium und Schwefelsäure und Wasser) mit der fünffach verdünnten Bromierungslauge ($= \frac{1}{5}$ Br.-lauge).

Aus dem erforderlichen Gewicht Amin (so z. B. für 10 g Wolle und 2 pCt. Amin auf Wolle bezogen 0,2 g Amin) läßt sich dann leicht berechnen, wieviel Kubikcentimeter dieser jetzt eingestellten Lösung für jeden Versuch nötig sind.

Da ich bei meinen ersten Versuchen mit Anilin in saurer Lösung stets etwas mehr Anilin in der Flotte fand, wie anfangs zugesetzt, mußte ich schließen, daß irgend etwas aus der Wolle herausgezogen wurde, was Brom

¹⁾ Zeitschr. für analyt. Chem. 33. 89.

verbrauchte. Durch blinde Versuche habe ich dann auch folgendes konstatiert:

a) Wolle mit verdünnter Säure (z. B. Salzsäure) und Wasser auf dem Wasserbad erhitzt, gibt einen Auszug, der etwas Brom aufnimmt;

b) destilliert man aber diesen Auszug mit Kalilauge aus einer Retorte, so erhält man ein Destillat, das kein Brom bindet.

Damit war mir der Weg für meine weiteren Untersuchungen gezeigt. Ich habe deshalb bei all meinen Versuchen mit Anilin und substituierten Anilinen immer einen aliquoten Teil des Auszuges mit Sodalösung aus einer großen Retorte destilliert, welche einen Tubus mit Tropftrichter hatte, aus welchem während der Destillation immer Wasser zutropfte. Das Destillat wurde auf ein bestimmtes Volumen gebracht und analysiert. Zur Erkennung, wann die Destillation beendet war, habe ich sowohl die Färbung mit Chlorkalklösung, wie eine Trübung mit Bromierungslauge beim Ansäuern benutzt. Von der Genauigkeit dieses Verfahrens habe ich mich überzeugt:

a) 100 cc salzsaure Anilin-Lösung [Gehalt 100 cc = 79 cc $\frac{1}{5}$ Br.-lauge] mit Kalilauge stark alkalisch gemacht und wie oben destilliert. Das Destillat wurde auf 500 cc verdünnt, und hiervon verbrauchten

100 cc genau 15,8 cc $\frac{1}{5}$ Br.-lauge,

∴ 500 cc genau 79 cc $\frac{1}{5}$ Br.-lauge.

Das Anilin ist also alles quantitativ im Destillat enthalten.

b) 100 cc essigsaures Orthochlor-Anilin = 0,3481 g $\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)\text{Cl}$ mit Sodalösung stark alkalisch gemacht und wie oben destilliert; Destillat auf 500 cc verdünnt und in demselben gefunden 0,3469 g $\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)\text{Cl}$, was ein Verlust von 0,0012 g Amin und somit $\frac{1}{3}$ Prozent bedeutet, und deshalb hier ruhig vernachlässigt werden kann.

Die Verbindungen obiger Amine mit Salzsäure habe ich wie folgt dargestellt:

Amin in Äther gelöst, durch Einleiten von trockenem

Chlorwasserstoff ausgefällt, abgesaugt, mit Alkohol und Äther ausgewaschen und im Exsiccator getrocknet. Proben wurden dann roh abgewogen, in Wasser gelöst und mit Bromierungslauge bez. Baryt (für die Säure) eingestellt.

2. Benzidin.

Das käufliche Produkt wurde auf Benzidinsulfat verarbeitet, dieses durch Schütteln mit Ammoniak zerlegt, und das so erhaltene Benzidin aus Wasser umkristallisiert. Ein Teil wurde in Essigsäure und Wasser gelöst, und mit dieser Lösung gearbeitet. Der andere Teil wurde auf Salzsäuresbenzidin verarbeitet, und etwas hiervon für die betreffenden Versuche benutzt.

Zur Bestimmung des Benzidins verfuhr ich wie folgt:

Die Benzidinsalzlösung (saure) wurde mit überschüssigem Glaubersalz in conc. Lösung versetzt, 5—10 Minuten stehen gelassen, dann auf einem möglichst kleinen Filter abgesaugt und mit wenig Glaubersalzlösung nachgespült. Jetzt wurde Filter und Benzidinsulfat in einen kleinen Erlenmeyer gebracht, ca. 20 ccm Wasser zugesetzt, ein Gummistopfen aufgesetzt, und geschüttelt, bis das Papier völlig zergangen war. Nun wurde mit Baryt titriert — Phenolphthaleïn als Indicator — und gegen Ende der Titration einmal aufgeköcht um den störenden Einfluß der Kohlensäure zu eliminieren.

Diese Methode ist eine Umkehrung der Methode von Raschig¹⁾ zur Bestimmung von Schwefelsäure in der Kälte.

Die Benzidinlösungen wurden so eingestellt und auch die Auszüge nach der Reaktion analysiert.

3. Ammoniak, Aethylamin, Diaethylamin, Triaethylamin.

Da diese Amine sehr leicht flüchtig sind, wurden die Versuche mit ihnen in gut schließenden Selterwasser-

¹⁾ Zeitschr. für angew. Chem. 1903, 818 auch Müller, Ber. 35: 1587.

flaschen, die 43 Stunden bei Zimmertemperatur im Schüttelapparat geschüttelt wurden, ausgeführt. Die Aminlösungen wurden direkt vor dem Gebrauch eingestellt durch Titration mit $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure und Rosolsäure als Indicator.

Sie waren ungefähr $\frac{1}{20}$ - $\frac{1}{25}$ normal. Nach 43 Stunden wurden die Amine wieder in aliquoten Teilen der Auszüge bestimmt.

b) Basen.

Tetramethylammoniumhydroxyd und p-Azobenzol-trimethylammoniumhydroxyd.

Im Anschluß an das Triäthylamin habe ich nun auch diese beiden starken Basen untersucht. Über erstere brauche ich bloß zu sagen, daß die hiermit angestellten Versuche genau wie bei Ammoniak ausgeführt wurden.

Bei letzterer wurde Base und Wolle in einen kleinen Erlenmeyer gebracht, mit Gummistopfen verschlossen, 4 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen, und in der Zeit oft geschüttelt. Die Wolle färbt sich gelb-orange.

Die Bestimmung geschah durch Titration mit Baryt und gereinigtem Lackmus als Indicator. Der Umschlag von rötlich-violett in oliven-grün ist ganz scharf. Die Auszüge wurden nach dem Färben auch colorimetrisch verglichen.

Die Darstellung der Base erfolgte aus dem Jodid durch Schütteln mit feuchtem Silberoxyd. Da es mir jedoch bekannt war, daß Logothetis (Dissertation, Halle a. S. 1904) sozusagen zwei Modificationen des Jodids erhielt (nämlich einmal, wenn er aus Weingeist umkristallisierte, ein bräunlich-oranges Jodid, was bei 173° schmolz, nach vorhergehendem Sintern, und dann wieder, wenn er aus Wasser umkristallisierte ein oranges Jodid von Smp. 182°), so unterwarf ich diese beiden Modificationen (?) des Jodids und ihrer Abkömmlinge einer weiteren Untersuchung, da die Basen aus den beiden

Modificationen dargestellt sich gegen Wolle eventuell verschieden verhalten könnten.

Mein Ausgangsmaterial war ein Jodid, was bei 183° schmolz. Ich teilte es in zwei Hälften, die nun aus Wasser bez. Weingeist bei 80° umkristallisiert wurden. Die Schmelzpunkte wurden nun mit einem Normal-Thermometer genommen, und zwar jedesmal mit den zwei Schmelzpunktröhrchen gleichzeitig an demselben Thermometer. Ich fand:

	Jodid aus Weingeist	Jodid aus Wasser
unkorrigiert	Smp. 183°	Smp. 175°
korrigiert	„ 186	„ 178

Aus diesen beiden Jodiden, die ich von jetzt an als Alkohol-Jodid und Wasser-Jodid bezeichnen will, habe ich dann die Alkohol-Base und Wasser-Base dargestellt. Obwohl hier zu dem Alkohol-Jodid etwas Wasser mit dem Silberoxyd kam, so machte dies nichts aus, da Vorländer und Tubandt schon nachgewiesen hatten, daß eine Umwandlung bei Zimmertemperatur nicht stattfindet.

Da die beiden Basen von Wolle gleich stark aufgenommen wurden, untersuchte ich die Jodide und die aus ihnen hergestellten Bromide weiter. Zunächst analysierte ich die beiden Jodide auf Jod durch Fällung mit Silbernitrat Bestimmung des Jodsilbers durch Gewichtszunahme eines bei 110° getrockneten Filters.

	Wasser-Jodid	Alkohol-Jodid
Substanz =	0,2608 g	0,2570 g
Ag J =	0,1670 „	0,1691 „
% Jod. =	34,62	35,41

Für $C_6H_5N = N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2I$ berechnet 34,60% Jod.

Hier liegt also ein kleiner Unterschied vor. Kristallographisch waren die beiden Jodide doch nicht zu

unterscheiden. Sie bildeten beide vorwiegend dünne Rhomben mit Winkeln von 75° und 105° und mit symmetrischer Auslöschung. Ein undeutliches Achsenbild war zu sehen.

Die Bromide.

Aus den reinen Jodiden stellte ich die Bromide dar durch Schütteln mit frischgefälltem, ausgewaschenem Bromsilber. Das wässrige bez. alkoholische Filtrat wurde auf dem Wasserbade konzentriert, bis sich beim Abkühlen der größte Teil der Bromide ausgeschieden hat. Diese wurden nun aus Wasser bez. Alkohol umkristallisiert bei 80° . Zwei Proben wurden auf Tonteller abgepreßt und ihre Schmelzpunkte genommen, wie oben bei den Jodiden.

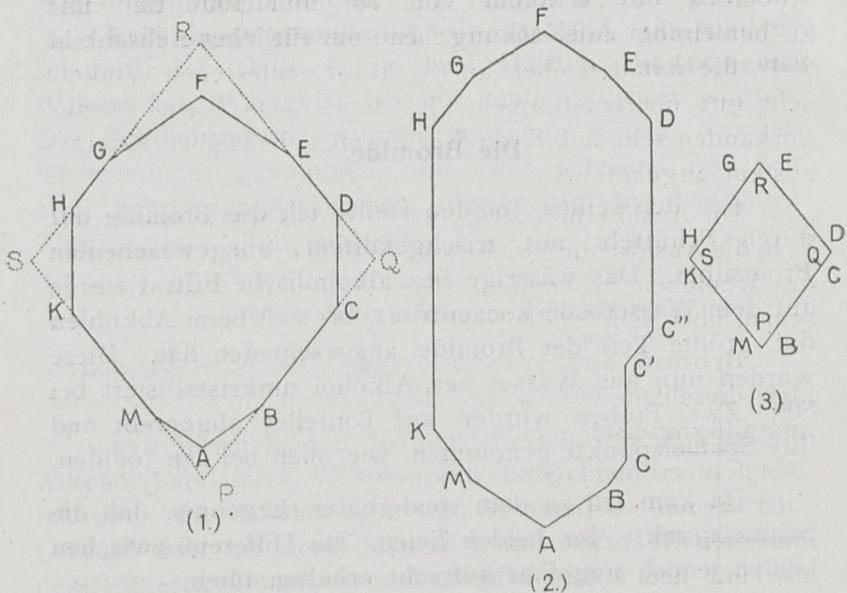
Da kam ich zu dem sonderbaren Ergebnis, daß die Schmelzpunkte der beiden fielen, die Differenz zwischen beiden jedoch ungefähr aufrecht erhalten blieb.

Wasser-Bromid	Alkohol-Bromid
Smp. 196	Smp. 191,5
196	190
195,5	188
187,5	183,5
186	183
183	178

Diese Bestimmungen wurden alle von denselben beiden abgepreßten Proben im Laufe einer Viertelstunde genommen.

Ich unterwarf die beiden Bromide nun zum Schluß noch einer kristallographischen Untersuchung, welche hier kurz mitgeteilt sei.

Bromid aus Alkohol-Jodid.



Die drei abgebildeten Formen kamen am meisten vor. An Kristall (2) habe ich nun die zehn Winkel gemessen.

$\angle ABC = 160^\circ$	$\angle FGH = 160^\circ,5$
$\angle BCD = 142^\circ$	$\angle GHK = 141^\circ$
$\angle CDE = 142^\circ$	$\angle HKM = 142^\circ,5$
$\angle DEF = 162^\circ$	$\angle KMA = 162^\circ,5$
$\angle EFG = 113^\circ$	$\angle MAB = 113^\circ,5$

Zusammen 1439° statt 1440° .

$$\begin{aligned} \therefore \angle ABC &= \angle DEF = \angle FGH = \angle KMA = 161^\circ,3. \\ \angle BCD &= \angle CDE = \angle GHK = \angle HKM = 142^\circ. \\ \angle EFG &= \angle MAB = 113^\circ. \end{aligned}$$

An (1) wurden dieselben Resultate erzielt. An (3) fand ich folgendes:

$$\begin{aligned} \angle PQR &= \angle PSR [= 105^\circ; = 104^\circ,5; = 104^\circ] = 104^\circ,5. \\ \angle QRS &= \angle QPS [= 74^\circ,5; = 75^\circ,0; = 75^\circ; = 76^\circ;] = 75^\circ,5. \end{aligned}$$

Denkt man sich nun die Seiten BC, DE, GH und KM in (1) und (2) allein entwickelt, so entsteht ein Rhombus, dessen Winkel aus obigen Messungen leicht zu berechnen sind. Es ergeben sich die Werte $75^{\circ},6$ und 104° , die mit den oben an (3) direkt gemessenen Winkeln sehr gut übereinstimmen. Es kann also kein Zweifel vorhanden sein, daß diese drei Formen demselben Kristallsystem angehören.

Die Auslöschung zwischen \pm nicols war symmetrisch, d. h. die Auslöschungsrichtungen fielen mit den Diagonalen des Rhomben zusammen. Ein Achsenbild war zwar zu sehen, aber sehr undeutlich.

Bromid aus Wasser-Jodid. Die Kristalle waren hier dieselben wie vorhin beschrieben, und beide sind kristallographisch nicht voneinander zu unterscheiden.

Ich erinnere jetzt daran, daß ich bei den Jodiden auch keinen Unterschied finden konnte. Die da gemessenen Rhomben hatten Winkel von 75° und 105° , was also mit denen der Bromide übereinstimmt; und zeigten gleichfalls eine symmetrische Auslöschung und ein undeutliches Achsenbild.

Auf die eben angeführten Daten gestützt, halte ich alle diese Kristalle für rhombisch.

c) Säuren.

1. Salzsäure, Schwefelsäure, Essigsäure, Glykolsäure, Phenylelessigsäure, Bernsteinsäure, Brenzweinsäure, Aepfelsäure, Weinsäure, Oxalsäure, Sulfanilsäure, Benzoësäure, o-, m-, p-Amidobenzoësäure, o-, m-Nitrobenzoësäure.

Diese Säuren wurden mit Baryt titriert — Phenolphthaleïn als Indicator. Bloß die Salzsäure und Schwefelsäure habe ich auch noch gravimetrisch bestimmt.

2. Phosphorsäure, Borsäure, Schwefligesäure, Phenol und Pikrinsäure (Trinitrophenol).

Von diesen wurde die Phosphorsäure als $Mg_2P_2O_7$ bestimmt. Die Borsäure wurde titriert¹⁾ mit Baryt — Phenolphthaleïn als Indicator — in Gegenwart von Mannit unter Erwärmung.

Phenol wurde durch Bromierung ebenso wie Anilin bestimmt. Selbstverständlich wurden die Auszüge auch hier in großen Retorten destilliert, und Phenol im Destillat bestimmt. Die Destillation wurde für beendet betrachtet, sobald das Destillat mit Bromierungslauge beim Ansäuern keine Trübung mehr gab; was allerdings erst nach 18 Stunden der Fall war. Pikrinsäure wurde sowohl titrimetrisch (Baryt und gereinigter Lackmus) als colorimetrisch bestimmt. Wegen der intensiv gelben Farbe kann man erst bei sehr starker Verdünnung brauchbare Resultate colorimetrisch bekommen. Die Titration geht jedoch glatt. Es wurde auf olivengrün titriert.

Die Schwefligesäure wurde dargestellt durch Einleiten von Schwefeldioxyd in Wasser, und die so erhaltene Lösung direkt durch Titration mit Jodlösung und Thiosulfat nach Volhard²⁾ eingestellt, und die so eingestellte Lösung sofort zu den Versuchen benutzt. Wegen der grossen Flüchtigkeit der Schwefligesäure (ca. $\frac{1}{20}$ N.) führte ich alle diese Versuche in gut schließenden Seltenerwasserflaschen aus. Nachdem diese mit Wolle und Säure (und Wasser) beschickt waren, wurden sie in Tücher gewickelt und in einen großen Topf mit kaltem Wasser gestellt, der dann erhitzt wurde und drei Stunden im Kochen blieb. Darauf wurden die Flammen ausgemacht, und die Flaschen an der Luft stehen gelassen. Nachdem sie die Zimmertemperatur erreicht hatten, wurde eine nach der andern geöffnet und im Auszuge die Schwefeligesäure in einem aliquoten Teil desselben bestimmt.

Da auch beim sorgfältigsten Arbeiten Verluste nicht zu vermeiden sind, führte ich jeden Versuch doppelt aus,

¹⁾ s. Hertz, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 33:353.

²⁾ Volhard, Annalen 242:93.

indem eine Flasche mit und eine ohne Wolle beschickt wurde. Aus der Differenz der beiden Abnahmen kann man sich dann wohl ein Bild von der wirklichen Aufnahme der Säure durch die Wolle machen.

d) Neutrale Salze.

Ammoniumsalze, sulfanilsaures Natrium, o-nitrobenzoësaures Natrium, Chlornatrium und Kaliumsulfat.

Von diesen wurden die Ammoniumsalze durch Destillation mit reiner Kalilauge und Bestimmen des Amins mittelst vorgelegter $\frac{1}{10}$ N. Salzsäure bestimmt.

Diese Versuche sind alle sehr ungenau, da die Auszüge beim alkalisch Machen und Destillieren immer im Destillat zu viel Amin enthalten.

Aus blinden Versuchen ergab sich, daß, wenn man Wolle mit Wasser oder mit Wasser und einigen Tropfen einer Säure erwärmt und die Auszüge destilliert mit Kalilauge, man im Destillate ein Amin bekommt, welches ich durch Abscheidung mit Platinchlorid als Ammoniak erkannt habe. Die Kristalle waren nämlich Octaeder, zwischen + nicols ganz dunkel. Ein Teil dieser Kristalle wurde mit reiner Kalilauge versetzt. Man konnte nun sowohl durch Nebelbildung mit einem Tropfen Essigsäure wie durch den Geruch das Ammoniak identifizieren.

Sulfanilsaures Natrium und o-nitrobenzoësaures Natrium wurden in einer Alkalischale als $\text{Na}_2 \text{SO}_4$ bestimmt.

Die beiden nächsten wurden als AgCl und BaSO_4 bestimmt. Bloß das Chlornatrium wurde noch nach Volhard¹⁾ mittelst Silbernitrat und Rhodanammonium bestimmt.

¹⁾ Ann. 190:23.

III. Versuchsergebnisse.

A.

Erläuterung zu den Tabellen:

Substanz = die Substanz, deren Verhalten gegen Wolle untersucht wird.

Wolle in g = Gewicht der Wolle in g für den Versuch angewandt.

Menge der Substanz in g = die für den Versuch angewandte Menge der Substanz.

Prozent Concentration = $\frac{\text{Menge der Substanz} \times 100}{\text{Gew. Wolle.}}$

Abnahme in g = Differenz zwischen der anfangs zugesetzten und der in der Flotte zurückgefundenen Substanz d. i. gleich Aufnahme für Wolle.

Aufnahme pro Mille = diese Aufnahme für 1000 g Wolle berechnet.

Prozent Verlust der Substanz

$$= \frac{\text{Abnahme} \times 100}{\text{Menge der Substanz}} = \frac{\text{Aufnahme } \text{‰} \times 10}{\text{‰ Conc. } \text{‰}}$$

Flotte in ccm = Gesamtflüssigkeit im Versuchskolben in cc.

Zeit in Stunden = Versuchsdauer in Stunden.

Substanz	Wolle in Gr.	Menge der Substanz in Gr.	% Conc. n.	Abnahme in Gr.	Aufnahme ‰	% Verlust der Substanz	Flotte in cc.	Zeit in Stunden
I. Amine.								
1. Anilin (in salzsaurer Lösg.)	20,9	0,3778	1,8	0,0121	0,6	3	250	2 ¹ / ₄
" " " " "	31,1	0,5289	1,7	0,0583	1,9	11	350	3
" " " " " (in essigsaur. Lösg.)	9,3	0,2353	2,5	0,0161	1,7	7	350	2
" " " " "	16,5	0,3921	2,4	0,0418	2,5	11	350	2
" " " " " + 3 g Na A	9,9	0,2353	2,4	0,0288	2,9	12	300	3
Anilin (in essigsaur. Lösg.) + 3 g Na A	10,1	0,2353	2,4	0,0302	3,0	13	300	3
*) Fest. salzsaur. Anilin in Wass.	11,3	0,3386	3,0	0,0330	2,9	10	300	3
" " " " " "	11,9	0,2376	2,0	0,0300	2,5	13	300	3
" " " " " "	11,3	0,2416	2,1	0,0286	2,5	12	300	3
" " " " " "	11,9	0,1700	1,4	0,0162	1,4	10	300	3
" schwefels. " " "	11,2	0,3350	3,0	0,0311	2,8	9	300	3
" " " " " "	10,9	0,2171	2,0	0,0208	1,9	10	300	3
2. ortho-chloranilin (i. salzsaur. Lösg.)	11,1	0,5172	4,7	0,0124	1,1	2	350	3
ortho-chloranilin (i. salzsaurer Lösg.)	12,1	0,5172	4,3	0,0146	1,2	3	350	3
ortho-chloranil. (i. essigsaurer Lösg.)	12,6	0,3829	3,0	0,1264	10,1	33	300	3
ortho-chloranil. (i. essigsaurer Lösg.)	13,4	0,4177	3,1	0,1344	10,0	33	300	3
ortho-chloranil. (i. essigsaurer Lösg.) + 10 g Na A	22,6	0,6963	3,1	0,2950	13,1	42	400	3
ortho-chloranil. (i. essigsaurer Lösg.) + 10 g Na A	22,2	0,6963	3,1	0,2911	13,1	42	400	3
ortho-chloranil. (i. essigsaurer Lösg.)	8,7	0,1746	2,0	0,0497	5,7	28	300	3
ortho-chloranil. (i. essigsaurer Lösg.)	9,0	0,0873	1,0	0,0306	3,4	34	300	3

*) Bei allen Salzen der Amine geben obige Zahlen die Menge Amin an und nicht die des Salzes.

Substanz	Wolle in Gr.		Menge der Substanz in Gr.	0/0 Conc. n.	Abnahme in Gr.	Aufnahme 0/00			Zeit in Stunden
						0/0	Verlust der Substanz	Flotte in cc.	
Festes salzsaures ortho-Chloranilin (in Wasser) . . .	13,1	0,3934	3,0	0,2940	22,4	75	300	3	
	13,5	0,2698	2,0	0,2022	15,0	75	300	3	
3. meta-Chloranilin (in essigsaurer Lösg.)	10,0	0,1993	2,0	0,0630	6,3	32	300	3	
	10,0	0,2989	3,0	0,0869	8,7	29	300	3	
	10,0	0,1993	2,0	0,0775	7,8	39	300	3	
	10,0	0,2989	3,0	0,1092	10,9	36	300	3	
	10,0	0,1989	2,0	0,0745	7,5	38	300	3	
	10,0	0,3009	3,0	0,0990	9,9	33	300	3	
4. para-Chloranilin (in essigsaurer Lösg.)	14,4	0,2924	2,0	0,0475	3,3	17	300	3	
	14,3	0,4295	3,0	0,0496	3,5	12	300	3	
	12,2	0,2430	2,0	0,0799	6,6	33	300	3	
	11,1	0,3346	3,0	0,1015	9,1	30	300	3	
	8,8	0,1736	2,0	0,0779	8,9	45	265	3	
	8,8	0,2623	3,0	0,0783	9,0	30	265	3	
5. Dichloranilin (1 : 2 : 4) (in essigsaur. Lösg.) . . .	9,4	0,1851	2,0	0,0865	9,2	46	300	3	
	8,0	0,2400	3,0	0,0982	12,3	41	300	3	
	5,4	0,1063	2,0	0,0514	9,6	48	300	3	
	5,2	0,1520	3,0	0,0710	13,8	46	300	3	
	10,2	0,2560	2,5	0,1856	18,2	73	300	3	
	10,1	0,3872	3,8	0,2077	20,6	54	300	3	

Zeit in Stunden	Substanz	Wolle in Gr.	Menge der Substanz in Gr.	% Conc. n.	Abnahme in Gr.	Aufnahme %	% Verlust der Substanz	Flotte in cc.	Zeit in Stunden
3	6. Ammoniak " (i. essigr. Lösg.) " " " " " " " " + 3g NaA Ammoniak (i. essigr. Lösg.) + 6g NaA Chlorammonium in Wasser. " " " "	10,3	0,0569	0,6 = 3% Anil.	0,0093	0,9	18 300	43	
3		10,2	0,1124	1,1	0,0088	0,9	8 300	43	
3		10,2	0,0564	0,6	— 0,0060	— 0,6	— 11 300	3	
3		10,1	0,1115	1,1	— 0,0061	— 0,6	— 300	3	
3		10,2	0,0564	0,6	— 0,0068	— 0,7	— 11 300	3	
3		10,1	0,1115	1,1	— 0,0058	— 0,6	— 6 300	3	
3		10,2	0,0564	0,6	0,0002	0	0 300	3	
3		10,1	0,1115	1,1	0,0002	0	0 300	3	
3		7. Aethylamin " (i. essigr. Lösg.) " " " " " " " " neutrales Aethylaminhydrochlorid in Wasser	11,1	0,1671	1,5 = 3% Anil.	0,0504	4,5	30 300	43
3			10,3	0,3077	3,0	0,0585	5,7	19 300	43
3	10,0		0,1500	1,5	— 0,0205	— 2,1	— 14 300	3	
3	10,0		0,3000	3,0	— 0,0476	— 4,8	— 16 300	3	
3	10,0		0,1398	1,4	— 0,0218	— 2,2	— 16 300	3	
3	10,0		0,2796	2,8	— 0,0701	— 7,0	— 25 300	3	
3	10,2		0,2445	2,4 = 3% Anil.	0,0723	7,1	30 300	43	
3	10,1	0,4858	4,8	0,0892	8,8	18 300	43		
3	9. Triäethylamin "	10,3	0,3289	3,2 = 3% Anil.	0,0957	9,3	29 300	43	
3		10,3	0,6578	6,4	0,1845	17,9	28 300	43	
3	10. Benzidin (in essigr. Lösg.) " " " " " " " " + 4g NaA Benzidin (in essigr. Lösg.) + 6g NaA Festes salzsaures Benzidin in Wasser	10,0	0,1442	1,44 = 2% chloranilin	0,0256	2,6	18 300	3	
3		10,0	0,2163	2,2	0,0288	2,9	13 300	3	
3		10,0	0,1442	1,4	0,0813	8,1	56 300	3	
3		10,0	0,2163	2,2	0,1155	11,6	53 300	3	
3		10,0	0,1443	1,4	0,1289	12,9	90 300	3	
3		10,0	0,2163	2,2	0,1547	15,5	70 300	3	

Substanz	Wolle in Gr.	Menge der Substanz in Gr.	o/o Conc. n.	Abnahme in Gr.	Aufnahme o/oo	o/o Verlust der Substanz	Flotte in cc.	Zeit in Stunden
I. a) Basen.								
1. Tetramethylammoniumhydroxid	10,2	0,3063	3,0 = 3% Anil.	0,1561	15,3	51	300	43
	10,1	0,6083	6,0	0,2461	24,3	41	300	43
2. para-Trimethylammoniumazobenzolhydroxyd								
a) Base aus Wasser-Jodid dargestellt	3,0	0,2860	8,6 = 3% Anil.	0,1515	50,5	59	150	
b) Base aus Alkohol-Jodid dargestellt	3,0	0,2860	8,6	0,1557	51,9	60	150	*)
II. Säuren.								
1. Salzsäure	10,3	0,2069	2,0	0,1560	15,2	76	300	3
"	9,9	0,3958	4,0	0,2261	22,9	57	300	3
"	10,1	0,6073	6,0	0,2643	26,1	44	300	3
"	9,4	0,1139	1,2 = 2% H A	0,1000	10,6	88	283	3
"	9,2	0,2219	2,4	0,1629	17,7	74	277	3
"	9,0	0,3235	3,6	0,2150	23,9	66	270	3
"	10,0	0,2401	2,4	0,1640	16,4	68	300	3
"			**)	(titrim.)				
"			**)	0,1412	14,1	59		
"			**)	(gravim.)				
"	10,0	0,3601	3,6	0,2177	21,8	61	300	3
"			***)	(titrim.)				
"			***)	0,1879	18,8	52		
"			***)	(gravim.)				

*) 4 Tage bei Zimmertemperatur gestanden und ab und zu geschüttelt.

***) Im Auszuge wurde die Säure sowohl titrimetrisch wie auch gravimetrisch bestimmt.

Substanz	Wolle in Gr.	Menge der Substanz in Gr.	% Conc. n.	Abnahme in Gr	Aufnahme ^{0/00}	% Verlust der Substanz	Flotte in cc.	Zeit in Stunden
2. Schwefelsäure	9,5	0,1905	2,0	0,1673	17,7	89	300	3
"	9,0	0,3620	4,0	0,2868	31,8	80	300	3
"	8,9	0,5335	6,0	0,3285	36,9	62	300	3
"	9,5	0,1516	1,6 = 2% H \bar{A}	0,1444	15,1	94	300	3
"	9,5	0,3032	3,2	0,2744	28,8	90	300	3
"	7,7	0,3682	4,8	0,2847	37,1	77	241	3
"	10,0	0,3267	3,3	0,2904	29,0	88	300	3
"	10,0	0,4900	4,9	(titrim.)	25,1	76	—	—
"				*)				
"	10,0	0,4900	4,9	(titrim.)	35,1	72	—	—
"				*)				
3. Essigsäure (= H \bar{A})	10,1	0,2080	2,0	0,0480	4,7	24	300	3
"	10,1	0,4056	4,0	0,0943	9,3	23	300	3
"	10,0	0,6032	6,0	0,1026	10,0	17	300	3
4. Glykolsäure (= oxyessigsäure)	10,0	0,2530	2,5 = 2% H \bar{A}	0,1342	13,4	53	300	3
" Glykolsäure (= oxyessigsäure)	10,0	0,5060	5,1	0,1692	16,9	33	300	3
5. Phenyllessigsäure	10,0	0,4532	4,5 = 2% H \bar{A}	0,2943	29,4	65	300	3
"	10,0	0,9064	9,1	0,4418	44,2	50	300	3
6. Bernsteinsäure	10,0	0,2000	2,0 = 2% H \bar{A}	0,0963	9,6	48	300	3
"	10,0	0,4000	4,0	0,1413	14,1	35	300	3
7. Brenzweinsäure (= methyl-bernsteinsäure)	10,0	0,2200	2,2 = 2% H \bar{A}	0,1189	11,9	54	300	3
" Brenzweinsäure (= methyl-bernsteinsäure)	10,0	0,4400	4,4	0,1805	18,1	41	300	3

*) Im Auszuge wurde die Säure sowohl titrimetrisch wie auch gravimetrisch bestimmt.



Substanz	Wolle in Gr.	Menge der Substanz in Gr.	% Conc. n.	Abnahme in Gr.	Aufnahme % ₀₀	% Verlust der Substanz	Flotte in cc.	Zeit in Stunden
8. Apfelsäure (= monoxybernsteinsäure)	10,0	0,2236	2,2 = 2% HA	0,1415	14,2	63	300	3
Apfelsäure (= monoxybernsteinsäure)	10,0	0,4472	4,5	0,2237	22,4	50	300	3
9. Weinsäure (= Dioxybernsteinsäure)	10,0	0,2500	2,5 = 2% HA	0,1895	19,0	76	300	3
Weinsäure (= Dioxybernsteinsäure)	10,0	0,5000	5,0	0,2956	30,0	60	300	3
10. Oxalsäure	10,0	0,1500	1,5 = 2% HA	0,1275	12,8	85	300	3
"	10,0	0,3000	3,0	0,2282	22,8	76	300	3
11. Sulfanilsäure	10,0	0,5781	5,8 = 2% HA	0,4721	47,2	81	300	3
"	10,0	1,1562	11,6	0,6616	66,2	58	300	3
11. a) neutrales sulfanilsaures Natrium in Wasser*)	10,0	0,6504	6,5 = 2% HA	-0,0457	4,6	—	300	3
"	10,0	1,3008	13,0	-0,0414	4,1	—	300	3
12. Benzoësäure	10,0	0,3999	4,0 = 2% HA	0,2859	28,6	72	300	3
"	10,0	0,7998	8,0	0,4498	45,0	56	300	3
13. ortho-nitro-Benzoësäure	10,0	0,5568	5,6 = 2% HA	0,5137	51,4	92	300	3
"	10,0	1,1136	11,1	0,8982	89,8	81	300	3
13. a) neutrales o-nitro-benzoësaurer Natrium in Wasser	10,0	0,6300	6,3 = 2% HA	-0,0450	4,5	—	300	3
"	10,0	1,2600	12,6	-0,0492	4,9	—	300	3
14. meta-nitrobenzoësäure	10,0	0,5565	5,6	0,5027	50,3	90	300	3
"	10,0	1,1130	11,1	0,8761	87,6	79	300	3
15. ortho-Amidobenzoësäure	10,0	0,4562	4,6 = 2% HA	0,2751	27,5	60	300	3
ortho-Amidobenzoësäure	10,0	0,9124	9,1	0,4237	42,4	47	300	3

*) In Alkalischale als Na₂ SO₄ bestimmt.

Zeit in Stunden

Substanz	Wolle in Gr.	Menge der Substanz in Gr.	% Conc. n.	Abnahme in Gr.	Aufnahme %	% Verlust der Substanz	Flotte in cc.	Zeit in Stunden
16. meta-Amidobenzoësäure	10,0	0,4568	4,6	0,2514	25,1	55	300	3
"	10,0	0,9136	9,1	0,3395	34,0	37	300	3
17. para-Amidobenzoësäure	10,0	0,4565	4,6	0,2665	26,7	58	300	3
"	10,0	0,9130	9,1	0,4081	40,8	45	300	3
18. Phenol	10,0	0,3131	3,1 = 2% HA	0,0599	6,0	20	300	3
"	10,0	0,6262	6,3	0,1309	13,1	21	300	3
19. Pikrinsäure (trinitrophenol)	10,0	0,7456	7,5 = 2% HA	0,7308	73,1	96	300	3
"				(titrim.)				
"				0,5696	57,0	76		
"				(colorim.)				
"	10,0	1,4912	14,9	1,4468	144,7	97	300	3
"				(titrim.)				
"				1,2738	127,4	86		
"				(colorim.)				
"	40,0	6,1186	15,3	5,9414	148,5	97	1200	3
"				(titrim.)				
"				5,2320	130,8	85		
"				(colorim.)				
20. Schweflige Säure (ein- basisch gerechnet)	10,0	0,2733	2,7 = 2% HA	0,2255			300	3
blinder Versuch	0	0,2733	—	0,0336	19,2	70	300	3
Schweflige Säure (ein- basisch gerechnet)	10,0	0,5469	5,5	0,5102			300	3
blinder Versuch	0	0,5465	—	0,0659	44,4	81	300	3
21. Phosphorsäure (o) (ein- basisch gerechnet)	10,0	0,3265	3,3 = 2% HA	0,1618	16,2	49	300	3
Phosphorsäure (o) (ein- basisch gerechnet)	10,0	0,6530	6,5	0,2891	28,9	44	300	3

Substanz	Wolle in Gr.	Menge der Substanz in Gr.	% Conc. n.	Abnahme in Gr.	Aufnahme ‰	% Verlust der Substanz	Flotte in cc.	Zeit in Stunden
22. Borsäure (einbas. gerechnet)	10,0	0,2067	2,1 = 2% HA	0,0118	1,2	6	300	3
„ „ „	10,0	0,4134	4,1	0,0236	2,4	6	300	3
III. Neutrale Salze.								
1. Sulfanilsaures Natrium s. II 11 a	—	—	—	—	0	—	—	—
2. O-nitrobenzoësaures - Natrium s. II 13 a	—	—	—	—	0	—	—	—
3. Chlorammonium s. I 6	—	—	—	—	0	—	—	—
4. Chlornatrium	10,0	0,1952	2,0 = 2% HA	0,0145	1,5	7	300	3
„	10,0	0,3904	3,9	0,0073	0,7	3	300	3
5. Kaliumsulfat	10,0	0,2898	2,9 = 2% HA	-0,0059	-0,6	—	300	3
„	10,0	0,5796	5,8	-0,0301	-3,0	—	300	3

B.

Verhältnis zwischen aufgenommener Säure und aufgenommenem Amin bei den Säureverbindungen der Amine (Aminhydrochloriden):

Erläuterung zu folgender Tabelle:

Substanz = die Substanz deren Verhalten gegen Wolle untersucht wird.

pCt. Concentration = Menge des Amins $\times 100 \div$ Gew. Wolle.

Menge der Substanz und Abnahme in Gr. wie in den vorigen Tabellen.

Angew. Säure = die Menge d. zu dem Versuch angew. Säure (im Hydrochlorid)

Säure entspr. angew. Amin = Säure berechnet aus der angewandten Menge Amin.

Aufnahme der Säure = die Menge der aufgenommenen Säure

Säure entspr. aufgenom. m. Amin = Säure berechnet an der aufgenommenen Menge Amin.

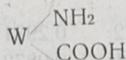
Zeit in Stunden	Substanz	% Concentration	Menge der Substanz in Gr.	angew. Säure		Abnahme in Gr.	Aufnahme d. Säure	
				Säure entspr. angew. Amin			Säure entspr. aufgen. Amin	
0 3	Anilin	3,0	0,3350	0,2921	= 1,7	0,0311	0,1483	= 9,0
0 3	Schwefelsäure		0,2921	0,1765		0,1483	0,0164	
	Anilin	2,0	0,2171	0,1902	= 1,7	0,0208	0,0892	= 8,1
	Schwefelsäure		0,1902	0,1144		0,0892	0,0110	
	Anilin	3,0	0,3386	0,1352	= 1,0	0,0330	0,0566	= 4,4
	Salzsäure		0,1352	0,1329		0,0566	0,0130	
	Anilin	2,0	0,2376	0,0947	= 1,0	0,0300	0,0340	= 2,9
	Salzsäure		0,0947	0,0932		0,0340	0,0118	
0 3	ortho-Chloranilin	3,0	0,3934	0,1209	= 1,1	0,2940	0,0995	= 1,2
0 3	Salzsäure		0,1209	0,1122		0,0995	0,0842	
0 3	ortho-Chloranilin	2,0	0,2698	0,0898	= 1,1	0,2022	0,0800	= 1,4
0 3	Salzsäure		0,0898	0,0772		0,0800	0,0579	
	Dichloranilin (1 : 2 : 4)	3,8	0,3872	0,2931	= 3,4	0,2077	0,2031	= 4,3
	Salzsäure		0,2931	0,0872		0,2031	0,0468	
	Dichloranilin (1 : 2 : 4)	2,5	0,2560	0,1939	= 3,4	0,1856	0,1527	= 3,7
	Salzsäure		0,1939	0,0577		0,1527	0,0418	

IV. Diskussion.

Die eben angeführten Zahlen zeigen, daß wir es hier mit einer chemischen Reaktion zu tun haben. Da die Wolle mit Aminen, Basen und Säuren aber nicht mit neutralen Salzen reagiert, so ist man schon aus diesen Umstände gezwungen, eine chemische Reaktion zwischen den Agentien und der Wolle als Amidosäure anzunehmen.

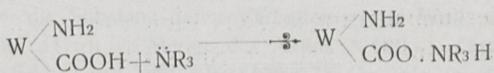
Bekanntlich ist es Knecht gelungen, aus Wolle eine Amidosäure, die Lanuginsäure, zu isolieren, welche mit allen substantiven Farbstoffen gefärbte Lacke bildet und sich ähnlich wie Wolle selbst verhält.

Nehmen wir nun mit Vorlander¹⁾ an, daß die Ammoniakderivate, als ungesättigte Verbindungen, und die Säuren von den Amidocarbonsäuren der Wolle, direkt addiert werden, und bezeichnen wir diese Säuren allgemein mit der Formel



was wir kurz Wollsäure nennen, so haben wir folgende Vorgänge zu beachten:

a) Für Aufnahme der Amine



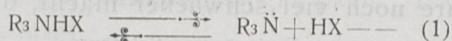
b) Für Aufnahme der Säuren:



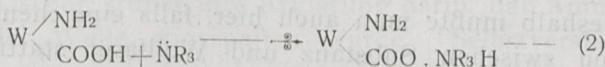
1) Zeitschrift für angew. Chemie. 1903. Heft 35.

Da ich bei meinen Versuchen über Aniline mit sauren Lösungen gearbeitet habe, so muß man sich die beiden Vorgänge hier als nebeneinander verlaufend denken. Man muß deshalb bei diesen Versuchen mit folgenden Vorgängen rechnen:

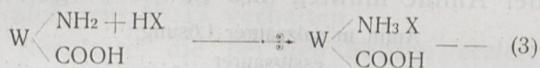
1. Addenden-Dissociation der Säureverbindungen



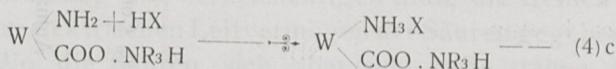
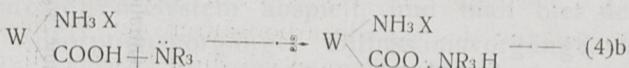
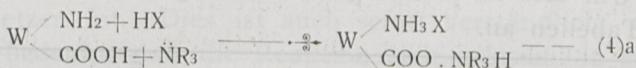
2. Aminaddition



3. Säureaddition



4. Amin- und Säureaddition



Nun ist bekannt, daß die Addendendissociation mit zunehmender Concentration abnimmt, und bei Anilin kleiner ist wie bei Monochloranilin, bei diesem kleiner als bei Dichloranilin. Deshalb mußte man, wofern alle andern Versuchsbedingungen gleich blieben, erwarten, daß der „Prozent-Verlust der Substanz“

1. bei den Versuchen am größten sein wird, wo die pCt.-Concentration am niedrigsten war;

2. in der Folgereihe Anilin, Monochloranilin, Dichloranilin steigen wird. Man sieht nun aus den Tabellen, daß diese ganz berechtigten Folgerungen im allgemeinen auch bestätigt worden sind. Bloß bei Ortho-Chloranilin

daß zwischen der untersuchten Substanz und der Wollfaser eine chemische Reaktion sich abspielt.

Wenn man mit äquivalenten Mengen von Säure und Amin arbeitet, muß die Addenden-Dissociation nach Gleichung (1) am weitesten fortschreiten, da die Menge Säure hier am niedrigsten ist. Deshalb muß man hier auch die größten Aufnahmen erwarten. Dies hat sich durchaus bestätigt.

Die negativen Werte bei Ammoniak und Aethylamin fanden schon früher ihre Erklärung darin, daß Ammoniak von der Wolle abgespalten wurde. Selbstverständlich mußte dies bei Aethylamin mehr ausmachen wie bei Ammoniak, da beide titriert wurden und ihre Aequivalentgewichte sich wie 45:17 verhalten.

Die Resultate, die bei den Säuren erzielt wurden sind sehr interessant, da sie deutlich zeigen, daß die Aufnahme nicht ohne weiteres nach der Stärke der Säure anzusetzen ist. Dies ist auch sofort verständlich, wenn man bedenkt, daß die Reaktion sich jedesmal in einem inhomogenen System abspielt, und man hier deshalb auch Adsorptionsvorgänge, Diffusionsvorgänge, Capillaritätsreibung etc. berücksichtigen muß, die freilich nicht mit dem elektrischen Leitvermögen der Säuren gegeben sind.

Wo die Säuren sich aber sehr nahe stehen, ist es nicht zu verkennen, daß die Aufnahmen für Wolle mit den Leitvermögen der Säuren für Elektrizität steigen.

So z. B. haben wir

Substanz	K ¹⁾	% Verlust der Substanz	
		Conc. n. = 2% Essigs.	=4% Essigs.
Bernsteinsäure	0,0066	48	35
Brenzweinsäure = methyl-Bernsteins.	0,0086	54	41
Apfelsäure = monoxy-Bernsteins. .	0,0395	63	50
Weinsäure = Dioxo-Bernsteinsäure	0,0976	76	60
Essigsäure	0,0018	24	23
Glykolsäure = oxy. Essigsäure .	0,0157	53	33

¹⁾ Kohlrausch und Holborn, „Leitvermögen der Elektrolyte“, 1898.

Bemerkenswert ist die Tatsache, daß die titrimetrischen Bestimmungen bei Salzsäure, Schwefelsäure und Pikrinsäure in den Auszügen regelmäßig niedriger ausfallen wie die gravimetrischen bez. colorimetrischen. Hierbei verhalten sich die Substanz-Aufnahmen natürlich gerade umgekehrt. Unzweifelhaft wird auch hier etwas Ammoniak von der Wolle abgespalten, was sich bloß bei den Titrationsen bemerkbar macht.

Alle Angaben über das Aufnahmevermögen der Wolle für Säuren enthalten, sofern diese titrimetrisch bestimmt wurden, einen kleinen Fehler. Denkbar wäre es, daß auch die Angaben bei den Anilinen mit diesem Fehler behaftet sind, wengleich es mir auch nicht gelungen ist, ihn nachzuweisen.

Nimmt man an, daß überall ungefähr gleich viel Ammoniak von der Wolle abgespalten wurde (was aus blinden Versuchen sehr wahrscheinlich gemacht wurde), so kann der Fehler nicht groß sein und er muß mit dem Äquivalentgewicht der Säure steigen.

Dieser Fehler ist wohl kaum zu vermeiden; er wird die Resultate alle in gleichem Sinne beeinflussen.

Was nun zuletzt das Ergebnis aus den Versuchen mit den neutralen Salzen betrifft, so ist zweifellos nachgewiesen, daß sie nicht von der Wolle aufgenommen werden. [Die negativen Werte bei den Ammoniumsalzen sind schon erklärt worden; die bei den andern mögen zum Teil auf Substanzen, welche von der Wolle ausgezogen wurden (z. B. Kali), beruhen und zum Teil auf analytischen Fehlern].

Eine Aufnahme ist auch nicht zu erwarten, denn die fünf untersuchten Salze waren alle solche, die keine Addenden-Dissociation erleiden und deshalb einer Additionsreaktion nicht zugänglich sind wie Amine und Säuren.

So gelangen wir am Schluß unsrer Betrachtungen zu folgenden Ergebnissen:

1. Säuren und Amine werden von der Wolle direkt chemisch gebunden.

2. Die Reaktion ist als ein Additionsvorgang zu betrachten, welcher dadurch, daß er sich in einem inhomogenen System abspielen muß, kompliziert wird.

3. Es besteht kein wesentlicher Unterschied im Aufnahmevermögen der Wolle für Farbstoffe und für farblose Substanzen. Die Chinonstruktur vieler Farbstoffe übt daher wohl einen direkten Einfluß auf die Farbe aus, aber nicht auf das Färbevermögen.

4. Es ist noch unentschieden, ob Basen, wie Kaliumhydroxyd, Tetramethylammoniumhydroxyd, p-Azobenzoltrimethylammoniumhydroxyd, ausschließlich durch Salzbildung mit dem Carboxyl der Wollsäure oder außerdem durch Addition an der Wolle haften. Da sie die Wolle zersetzen, kommen solche Basen als Farbstoffe nicht in Betracht.

Lebenslauf.

Ich, Abraham Izaak Perold, bin am 20. Oktober 1880 zu Daljosaphat, Bezirk Paarl (Capland), geboren als Sohn des Weingutsbesitzers Izaak S. Perold und seiner Ehefrau Johanna Helena geb. Brink. Ich besuchte zunächst die Gedenkschool zu Daljosaphat, dann die „Boys' Highschool“ zu Wellington und bezog dann im August 1898 das Victoria College zu Stellenbosch, welches ich im Dezember 1901 mit dem Grade 'Bachelor of Arts of the University of the Cape of Good Hope' verließ.

Seit April 1902 setzte ich mein Studium der Naturwissenschaften an hiesiger Universität fort. Am 15. Dezember 1902 bestand ich das Verbandsexamen und am 29. Oktober 1904 das Examen rigorosum.

Während meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen und praktischen Uebungen folgender Herren Professoren und Dozenten:

Aschaffenburg, Cluss, Conrad, Doebner, Dorn, Erdmann, v. Fritsch, Klebs, Köthner, Küster, Luedecke, Nachtweh, Riehl, Roloff, Schmidt, Schneidewind, Ule, Volhard, Vorländer.

Ihnen allen spreche ich an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aus.





Halle
Phil. Diss.
1904
L - Schum.

ULB Halle 3
003 149 536

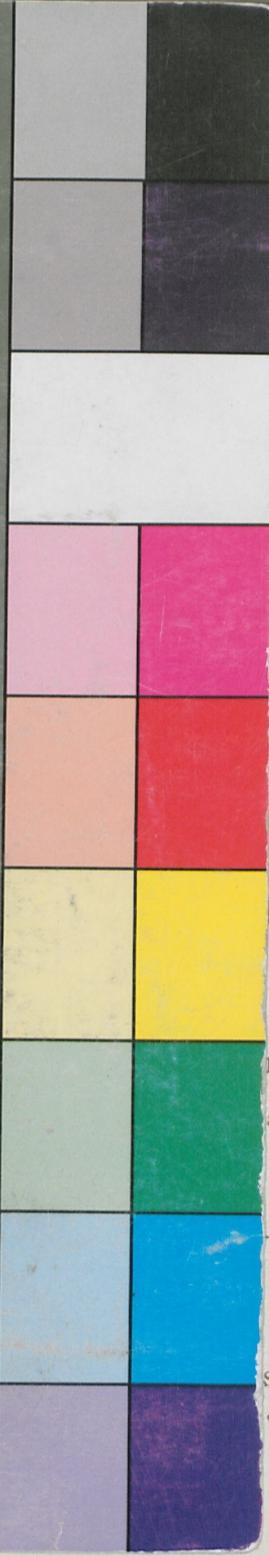

Sb.

Inches
Centimetres

Farbkarte #13

B.I.G.

Blue Cyan Green Yellow Red Magenta White 3/Color Black



15

...ngen der Wolle ...en und Säuren.

...ssertation

...ischen Doktorwürde

...hischen Fakultät

...rsität Halle-Wittenberg

...rold, B. A.

...apland).

...s.
& Burkhardt.

