

Deutschland nicht angängig ist, so soll sie es wenigstens für die Mosel thun. Der geringe Gehalt an Mineralstoffen ist für die Moselweine charakteristisch, und diese charakteristische Eigenthümlichkeit wird ihnen durch die gesetzlich festgelegte Grenzzahl zu ihrem Nachtheil abgesprochen.

Über die Erzeugung und Umwandlung von Azofarbstoffen auf der Faser.

Von

Dr. Max Philip.

Die Bedeutung der grossen Klasse der Azofarbstoffe lag bis vor Kurzem fast ausschliesslich auf dem Gebiet der Wollfärberei und Seidenfärberei, da bei Weitem die meisten dieser Producte, besonders in Form ihrer sulfonsauren Salze, wohl zur thierischen Faser eine hervorragende Verwandtschaft zeigten, sich aber auf der pflanzlichen Faser direct ohne Beize nicht waschecht und in tiefen Tönen anfärben liessen. Man bemühte sich deswegen schon früh, diese Farbstoffe, statt sie aus ihren Lösungen auf Baumwolle zu bringen, auf der Faser selbst in unlöslicher Form zu erzeugen. Zu den ersten Versuchen in dieser Richtung gehören diejenigen von Fr. Graessler in Cannstatt, durch Erhitzen eines aufgedruckten Gemenges von primärem Amin, einem Phenol und Ammoniumnitrit Azofarben auf der Faser zu erzeugen. Aber weder dieses Verfahren noch das etwa gleichzeitig (1880) veröffentlichte Holliday'sche, nach welchem die Baumwolle zuerst mit einer heissen wässrigen Lösung von Naphtol imprägnirt, nach dem Erkalten in die Diazolösung und sodann in verdünnte Natronlauge gebracht wurde, haben sich praktisch bewährt. In den letzten Jahren aber hat man, auf dieser Bahn fortschreitend, ganz bedeutende Erfolge erzielt, und heutzutage werden mit solchen auf der Faser erzeugten Azofarben, für die passend der Name Fibrasfarben vorgeschlagen worden ist, sehr grosse Quantitäten Baumwolle in loser Form wie als Garn oder im Stück gefärbt und noch grössere Mengen von Kattun, Barchent und Baumwoll-Flanell bedruckt. (Vgl. S. 372.)

Aber diese Erzeugung der Fibrasfarben blieb nicht der einzige Weg, um die Azofarben für die Baumwollfärberei nutzbar zu machen. Mit der Entdeckung der Congo- oder Benzidinfarbstoffe im Jahre 1884 durch Böttiger wurde eine neue Reihe von Azo-

farben in die Technik eingeführt, welche Baumwolle direct ohne Beizen färben. Sie leiten sich fast alle vom Benzidin, seinen Homologen und ähnlichen Diaminen ab, welche die Amidogruppen in den Para-Stellen zur gemeinschaftlichen Bindung enthalten. Diese substantiven Baumwollfarbstoffe wurden in bedeutender Menge angewendet, obwohl sie fast alle den Übelstand, auf benachbarte Fasern abzufärben, zu „bluten“, und nur eine mangelhafte Säure- und Lichtechtheit besaßen. Ein bedeutender Fortschritt der neueren Zeit war es, als es gelang, diese so leicht zu fixirenden Farbstoffe auf der Faser in Producte umzuwandeln, welche eine grössere Echtheit und zugleich tiefere Nuancen zeigten. Manche dieser Farbstoffe enthalten nämlich noch intacte Amidogruppen, und diese können nun auf der Faser diazotirt und mit beliebigen Aminen und Phenolen oder deren Derivaten gekuppelt und dadurch in neue Farbstoffe von werthvollen Eigenschaften umgewandelt werden. Diese Producte werden als Diazotirfarbstoffe bezeichnet.

Ein ganz analoges Verhalten wie diese substantiven Baumwollfarbstoffe zeigen nun einige amidirte Thiazolderivate, welche direct ohne Beize auf die Pflanzenfaser ziehen und sich, so befestigt, in Folge ihrer Amidogruppe diazotiren und mit Aminen und Phenolen zu den verschiedensten Farbtönen combiniren lassen. Diese sogenannten Ingrain- oder Primulinfarben werden uns in dritter Linie zu beschäftigen haben.

Wir wenden uns zunächst zu den Fibrasfarben.

Ebenso wenig wie die beiden anfangs erwähnten Verfahren von Graessler und Holliday haben sich einige andere, zum Patent angemeldete, Bedeutung zu verschaffen gewusst. Die erste Fabrik, welche ein rationelles, leicht und sicher ausführbares Verfahren zur Fixirung unlöslicher Azofarben auf der Faser bei der Färberei einfarbiger Stoffe ausbildete, war die Firma J. J. Weber in Winterthur. Unabhängig von derselben ist es bald darauf auch einigen grossen elsässischen Häusern gelungen, sowohl in der Färberei wie beim Zeugdruck äusserst zufriedenstellende Resultate zu erzielen. Heute sind diese Methoden Gemeingut Aller und werden von den Farbenfabriken, welche die Rohproducte liefern, in umfassender Weise den Interessenten klargelegt.

Diesen Verfahren liegt dieselbe Reaction, welche zur Bildung von löslichen Mono- und Disazofarbstoffen führt, zu Grunde, die Einwirkung eines Phenols oder Amins auf ein diazotirtes Mono- oder Diamin, nur

sollen in diesem Falle die Producte unlösliche Verbindungen sein, weswegen von der Verwendung sulfonirter Componenten im Allgemeinen abzusehen ist. Je unlöslicher die resultirenden Farbstoffe in Wasser und Alkali sind, je besser werden sie der Einwirkung des Wassers und der Wäsche widerstehen, je weniger werden sie in andere Farben auslaufen. In hervorragender Weise zeigen die vom β -Naphthol sich ableitenden unsulfonirten Azofarbstoffe diese Eigenschaft, da diese Producte nicht den Charakter von Phenolen sondern vielmehr von Ketonen aufweisen. Deswegen findet in erster Linie das β -Naphthol als Componente für solche unlösliche Azofarbstoffe Verwendung. Man tränkt die Faser zuerst mit der alkalischen Lösung des Naphthols oder eines anderen Phenols und entwickelt dann in der sauren Diazolösung des betreffenden Amins. Es scheint sich hierbei eine lose Verbindung der Baumwolle mit dem Phenole zu bilden, ähnlich wie bei dem Beizen mit Tannin, denn nimmt man den Process in umgekehrter Reihenfolge vor, d. h. bringt zunächst die Diazolösung und dann das Phenol auf die Faser, so erhält man keine brauchbaren Färbungen. Beim Grundiren mit der alkalischen Phenollösung fügt man gewöhnlich Türkischrothöl hinzu, um eine feurigere Nüance und besseres Haften des Farbstoffs zu erzielen. Die in Reaction tretenden Mengen der Phenol- und Diazolösung, des Alkalis und der Säure müssen natürlich möglichst genau den durch die Umsetzungsgleichung geforderten Mengen entsprechen, worauf bei der Grundirung und Entwicklung Rücksicht zu nehmen ist. Die mit der Phenollösung imprägnirten Gewebe dürfen im Allgemeinen nicht lange dem Licht und der Luft ausgesetzt werden, sondern müssen möglichst rasch bei nicht zu hoher Temperatur getrocknet und dann nach dem Abkühlen sofort entwickelt werden. Das Diazotirungsbad muss vollständig klar und mit Eis gekühlt sein. Die Einführung von Eis in die Färberei und Druckerei hat anfangs grosse Schwierigkeiten bereitet, aber allmählich haben die Färber und Drucker sich doch mit diesen „Eisfarben“ befreundet. Die Diazolösungen sind nun ferner nur in saurer Lösung beständig, die Phenole aber lassen sich nicht in saurer Lösung kuppeln. Nach dem Verfahren der Höchster Farbwerke versetzt man deswegen die Diazolösung unmittelbar vor dem Gebrauch mit Natriumacetat, wodurch die Mineralsäure abgestumpft wird, während die freiwerdende Essigsäure die Bildung des Azofarbstoffs nicht hindert.

Die Hauptverwendung finden diese Fibrasozfarben zum Färben und besonders zum

Drucken von baumwollener Stückwaare, in neuerer Zeit aber auch zum Färben von Garn und von loser Baumwolle. Die so erzeugten Farben sind zum Theil von hervorragender Schönheit, übertreffen die meisten substantiven Baumwollfarbstoffe an Lichtechtheit und besonders an Waschechtheit, bluten nicht in weisses Garn und zeichnen sich durch grosse Billigkeit aus, indem sich sehr schöne Farben auf nur 6 Pfennige Materialkosten, die theuersten auf 12 bis 15 Pfennige per Kilo Baumwolle stellen.

Ein Übelstand des Verfahrens bestand bisher darin, dass die grundirte Waare nicht haltbar war, sondern sogleich entwickelt werden musste; durch Anwendung einer Antimonbeize haben Lauber und Caberti diesem Mangel abgeholfen; die Antimon-Naphthol-Natrium-Verbindung lässt an Haltbarkeit nichts zu wünschen übrig.

Ein weiterhin zu berücksichtigender Umstand ist die nicht immer genügende Lichtechtheit, wenn sie auch grösser ist als die der meisten substantiven Baumwollfarbstoffe. Durch Behandeln mit Metall-, speciell mit Kupfersalzen hat man versucht, die Lichtechtheit zu erhöhen, aber häufig tritt hierbei eine Veränderung der Nüance ein, so wird z. B. das gleich zu besprechende Paratranilinroth in sehr echte catechubraune Töne umgewandelt.

Die Ausführung des Verfahrens ist nun natürlich, je nachdem ob lose Baumwolle, Garn oder Stoff vorliegt, ob letzterer gefärbt oder gedruckt werden soll, eine verschiedene.

Die Hauptverwendung finden, wie schon oben erwähnt, die Fibrasozfarben zum Drucken. Das Gewebe wird zuerst auf der Klotzmaschine mit der Grundirungsflüssigkeit imprägnirt, sogleich, am besten auf der Hotflue, bei nicht zu hoher Temperatur getrocknet und dann sofort nach dem Erkalten mit der verdickten, eisgekühlten Diazolösung bedruckt, wobei sich die Farbe augenblicklich entwickelt; dann trocknet, wäscht und seift man. Bei Verwendung der Lauber'schen Antimonbeize kann zwischen dem Grundiren und Entwickeln beliebig lange Zeit verstreichen. Um den immerhin unbequemen Gebrauch von Eis zu umgehen, hält man nach der Vorschrift der Höchster Farbwerke die Druckfarbe in zwei sich unverändert haltenden Stammfarben vorrätig, von denen die eine aus dem Amin, Natriumnitrit und Traganthverdickung, die zweite aus Salzsäure und Traganthverdickung besteht, die man dann erst direct vor der Verwendung in dem berechneten Verhältniss mischt und mit Natriumacetat versetzt. Man kann nach

licht-, seifen- und schweissechtes Blau von etwas rötherer Nüance.

Wir wenden uns nunmehr zu den Diazotirfarben.

Die Baumwolle direct färbenden Azofarbstoffe zeichnen sich durch grössere Billigkeit und Einfachheit des Färbens vor den vermittels Beizen auf der Pflanzenfaser zu befestigenden adjectiven Farbstoffen aus. Leider war die Wasch-, Säure- und Lichtechtheit dieser substantiven Farbstoffe in vielen Fällen nicht genügend. Diesem Übelstand wurde durch das sogenannte Diazotirverfahren abgeholfen, das zuerst beim später zu besprechenden Primulin von A. Green Anwendung fand, bald auf verschiedene Diaminschwarzmarken und dann weiter auf eine ganze Zahl anderer Diaminfarbstoffe ausgedehnt wurde. Beständig nimmt die Zahl dieser Diazotirfarbstoffe zu, denn der Erfolg war ein vorzüglicher nach dreifacher Richtung hin: Erstens können aus hellen Tönen durch sehr billige Mittel tiefe, ja sogar schwarze Nüancen erzeugt werden, zweitens sind diese Färbungen von meist vollständiger Waschechtheit, sehr grosser Schweiss- und Reibechtheit und guter Lichtechtheit, und drittens bleibt die Faser vollkommen erhalten, ja wird sogar eher gestärkt als geschwächt. Bei diesen Vortheilen, welche die Diazotirfarbstoffe bieten, kann es nicht Wunder nehmen, dass sie sich in fast allen Zweigen der Baumwollfärberei schnell eingebürgert haben und z. B. für Strumpfgarne und Tricotagen, für die Färbung von loser Baumwolle und Cops in mechanischen Apparaten sogar von ganz hervorragender Bedeutung geworden sind. Hinzu kommt noch die Einfachheit des Verfahrens. Die ganze Ausführung besteht in 3 einfachen Operationen, nämlich:

1. Färben in heissem Bade während etwa 1 Stunde,
2. kurze Passage durch das kalte Nitritbad,
3. kurze Passage durch das kalte Entwicklungsbad.

Als Farbstoffe kommen hier natürlich nur solche substantive Baumwollfarbstoffe in Betracht, welche noch eine leicht diazotirbare Amidogruppe enthalten, und dieses sind vor Allem die Abkömmlinge des Benzidins und seiner Analogen, welche mit der Amidonaphtoldisulfosäure H, Cleve's α -Naphthylaminsulfosäure und der γ -Amidonaphtolsulfosäure ganz oder zum Theil gepaart sind. Die erstere findet sich namentlich als Componente der verschiedenen Diaminblau marken von Casella und den Benzo blau marken von Bayer, sowie im Azo-

Mauve von Oehler, die Cleve'sche α -Naphthylaminsulfosäure in den Diazurinmarken Bayer's, die γ -Amidonaphtolsulfosäure in den Diaminbraun- und Diaminschwarzmarken Casella's. Ferner gehören hierher: Diaminorange, Azorbordeaux, Baumwollbraun, Diamincatechu, welcher den natürlichen Catechu schon zum Theil erfolgreich ersetzt haben soll, die Diaminogene Casella's, von denen das Diaminogen extra eine sogar Indigo färbungen übertreffende Lichtechtheit und vorzügliche Wasch- und Säureechtheit zeigt, die Tabora-, Nyanza- und Columbiaschwarzmarken der Actien-Gesellschaft für Anilinfabrikation, die Sambesi-Grau-, Blau-, Schwarz- und Braun-Marken derselben Fabrik, die Oxamin-Marken der Badischen Anilin- und Sodafabrik u. a. m. Als Entwickler kommen hier und auch für die später zu beschreibenden Ingrainfarben namentlich folgende Phenole, Amine und Sulfosäuren in Betracht, von denen die phenolartigen in alkalischer, die basischen in neutraler oder saurer Lösung angewendet werden: Phenol (Gelbentwickler), Resorcin (Orangeentwickler, Entwickler F), β -Naphtol (Rothentwickler, Entwickler A), α -Naphtol (Rubinentwickler), m-Phenylendiamin (Entwickler C), Toluylendiamin (Entwickler E), Äthyl- β -Naphtylamin (Bordeauxentwickler, Entwickler B), Amidodiphenylamin (Echtblauentwickler AD), Schäffer'sche β -Naphtolmonosulfosäure S (Scharlachentwickler), sog. R-Salz (Granatentwickler), α - und β -Naphtylamin, Amidoazobenzol u. s. w.

Aus den verschiedenen Farbstoffen lassen sich nun nach dem Diazotiren mit den geeigneten Entwicklern eine grosse Reihe sehr werthvoller, meist blauer, violetter, brauner und schwarzer Nüancen erhalten; in manchen Fällen genügt es sogar, um echte Färbungen zu erzielen, wenn nach dem Diazotiren einfach durch ein warmes Sodabad gegangen wird; so liefern z. B. Diazobrantenschwarz B und R auf diese Weise ein volles und sehr waschechtes Catechubraun. Fast alle diese Diazotirfarbstoffe sind übrigens auch als direct färbende Baumwollfarbstoffe werthvoll, nur besitzen sie eben nicht die Echtheit, wie nach dem Diazotiren und Entwickeln.

Nicht nur für die Baumwollfärberei sind die eben besprochenen Farbstoffe von hervorragender Wichtigkeit geworden, auch in der Seidenfärberei scheinen diese Diazotirfarben eine grosse Bedeutung zu gewinnen, indem die Erzeugung vollkommen seifen echter Färbungen mit Leichtigkeit bei Anwendung dieser Diaminfarben, Diazotiren und Behandeln entweder mit schwacher Schwefel-

säure oder mit einem der Entwickler gelingt.

Ich komme nunmehr zu der letzten Abtheilung der hierher gehörigen Farben, den Ingrainfarben des Primulins und ähnlichen Farbstoffen. Gemeinsam ist allen diesen Farbstoffen der Thiazolring als Chromophor und die Amidogruppe als Auxochrom. Diese schwefelhaltigen Basen entstehen durch kürzeres oder längeres Schmelzen von p-Toluidin oder seiner Homologen mit Schwefel bei Gegenwart oder Abwesenheit von Schwefelwasserstoff bindenden Mitteln.

Vor Allem gehören hierher das Primulin und das Chromin. Diese Farbstoffe haben die Eigenthümlichkeit, die Pflanzenfaser direct schwach gelb anzufärben und sich dann nach dem Diazotirverfahren entwickeln zu lassen. Die Mannigfaltigkeit der auf diese Weise zu erzielenden Farbtöne ist hier bemerkenswerth; so gibt das Primulin nach dem Diazotiren mit Phenol Gelb, mit Resorcin Orange, mit β -Naphtol Roth, mit α -Naphtol Rubinroth, mit β -Naphtolsulfosäure S Scharlach, mit R-Salz Granatroth, mit Äthyl- β -Naphtylamin Bordeauxroth, mit Amidoazobenzol Purpurroth, mit α -Naphtylamin und Phenylendiamin Braun. Die so erzielten Farben sind billig, meist sehr widerstandsfähig gegen Alkalien, Säuren und Schweiss, aber nicht immer genügend lichtecht. Auch für Seide finden diese Farbstoffe Anwendung.

Wenn die vorstehende Skizze versucht hat, ein Bild zu geben von der grossen Zahl jener Farben, welche durch Erzeugung oder Umwandlung von Azofarbstoffen auf der Faser hervorgerufen werden, so darf dieser Versuch gerechtfertigt erscheinen durch die Wichtigkeit, welche diese Klasse von Farben sich für die verschiedenen Zweige der Färberei, besonders der Baumwollfärberei, erungen hat. Das beste Zeugniß für die hohe Bedeutung der Fibraso-, Diazotir- und Ingrain-Farben legt der Eifer ab, mit welchem die Farbenfabriken sich bemühen, stets neue derartige Producte an den Markt zu bringen oder die einschlägigen Verfahren zu verbessern und zu vereinfachen.

Elektrochemie.

Natriumpersulfat durch Elektrolyse. Nach R. Löwenherz (D.R.P. No. 81404) wird schwefelsaures Natron als Lösung in eine poröse Zelle, z. B. Thonzelle, eingebracht, welche in einem mit Schwefel-

säure gefüllten Behälter steht. Der negative Pol der Leitung befindet sich in der Schwefelsäure, der positive Pol in der Lösung des schwefelsauren Salzes. Wird nun ein geeigneter elektrischer Strom hindurchgeführt, so bildet sich das überschwefelsaure Salz. Es kann das schwefelsaure bez. saure schwefelsaure Salz noch mit Schwefelsäure versetzt werden, doch ist dies deshalb nicht nothwendig, weil die Schwefelsäure aus dem die Thonzelle umgebenden Behälter durch die Wandung des letzteren diffundirt. Von Zeit zu Zeit wird zur Neutralisirung der in der Thonzelle nach Bildung des überschwefelsauren Salzes befindlichen Lösung kohlen-saures Natron, und zwar in festem Zustande zugesetzt.

Für die Darstellung des Natriumpersulfats ist die erste Hauptbedingung die Bereitung einer für die Elektrolyse geeigneten Flüssigkeit, die schon an Natriumpersulfat gesättigt sein muss, so dass sich das bei der Elektrolyse neu bildende Natriumpersulfat abscheidet.

Die Stromverhältnisse sind etwa derart, dass 15 Volts und 3 Amp. auf 1 qc der positiven Elektrodenfläche angewendet werden. Bestimmte Grenzen sind indessen hierfür nicht gezogen. Es wurden z. B. auch mit 6 Amp. auf 1 qc noch gute Resultate erzielt. Ein poröser Thoncyylinder wird in ein Gefäss von gleicher Höhe und etwa dreifachem Inhalt gestellt. Der äussere Raum wird mit einer Schwefelsäure angefüllt, die ungefähr 1 Vol. Schwefelsäure auf 1 Vol. Wasser enthält; zu derselben wird zweckmässig von Zeit zu Zeit neue Säure gegossen bez. die ganze Säure erneuert. Die negative Elektrode wird durch das äussere Gefäss selbst gebildet, welches von aussen her gekühlt wird. In der Thonzelle befindet sich die positive Elektrode, die zweckmässig aus einem Platindraht oder einem kleinen Platinblech besteht. Der Inhalt der Thonzelle wird ebenfalls durch Rohre gekühlt, die von kaltem Wasser durchströmt sind. In die Thonzelle wird eine gesättigte Lösung von saurem schwefelsaurem Natron bez. schwefelsaurem Natron und etwas Schwefelsäure gegossen und dann der Strom geschlossen. Von Zeit zu Zeit wird mit festem kohlen-sauren Natron neutralisirt. Man kann so die Elektrolyse 12 Stunden und länger ohne Unterbrechung gehen lassen. Ist der untere Theil der Thonzelle von abgeschiedenem Natriumpersulfat angefüllt, so filtrirt man es ab bez. giesst die überstehende Flüssigkeit in eine andere Zelle. Man verwendet diese Flüssigkeit sofort für die Fortsetzung der Elektrolyse. Die Aus-