

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1902. Heft 15.

Beiträge zur Theorie des Färbeprocesses.

Von R. Gnehm und F. Kaufler.

Die in den letzten Jahren erschienenen Publicationen über den Färbevorgang geben die Veranlassung, eine s. Z. von Gnehm und Rötheli¹⁾ begonnene Untersuchung von Neuem aufzunehmen.

Nachdem sich die Überzeugung immer mehr Geltung verschafft hat, dass sich all die verschiedenen Färbeprocesse nicht nach einer einzigen Schablone vollziehen²⁾ und dass zur Klärung der Verhältnisse die nächste Aufgabe die Durcharbeitung der Specialfälle ist, wurden in der vorliegenden Arbeit nur einzelne directziehende Baumwollfarbstoffe: Chrysophenin, Benzopurpurin 4 B und Benzoazurin in Betracht gezogen.

Ferner wurde im Anschlusse an die Arbeit von E. Knecht und I. R. Appleyard³⁾ die von Champion⁴⁾ entdeckte, von ihnen näher beschriebene Lanuginsäure dargestellt und untersucht, inwieweit dieser Substanz zur Aufklärung der Färbevorgänge eine Bedeutung zukommt.

I. Versuche mit directziehenden Baumwollfarbstoffen.

A.. Barytsalze.

In Bestätigung der Ansicht von C. O. Weber⁵⁾ hatten Gnehm und Rötheli festgestellt, dass die Barytsalze des Benzopurpurins und Benzoazurins mit dem vollen Metallgehalt auf die Faser gehen.

Zur weiteren Ergänzung wurde von uns noch das Baryumsalz des Chrysophenins herangezogen.

Die Darstellung desselben geschieht durch Kochen der Farbsäure mit Chlorbaryum; zum Absättigen der freiwerdenden Salzsäure wird vortheilhaft Natriumacetat hinzugefügt.

Braunes Pulver, das auf keine Weise in den krystallisirten Zustand übergeführt werden konnte:

¹⁾ Ztschr. f. angew. Ch. 1898, 482, 501.

²⁾ Von der Färbethorie des Hrn. P. D. Zacharias (Färberztg. 1901, 149, 165) kann abgesehen werden, da die mathematische Begründung falsch ist, wie inzwischen von Georgievics (Ch.-Ztg. 1902, 131) hervorgehoben wurde.

³⁾ B. B. XXII (1889), 1120.

⁴⁾ C. R. 72, 330.

⁵⁾ Färberztg. 1894, 202.

0,3538 g gaben 0,1034 g Ba SO₄, Ba gefunden 17,2, berechnet für C₂₈H₂₂N₄O₈S₂ Ba 18,4. Das Baryumsalz ist in Wasser sehr wenig löslich. Bei Siedehitze lösten 20,68 g Wasser 0,0198 g Salz, entsprechend 0,095 Proc.

Bei dieser Gelegenheit wurde auch für das Baryumsalz des Benzopurpurins, das bereits von Rötheli untersucht war, die Löslichkeit festgestellt.

17,60 g Wasser lösen bei Siedehitze 0,0079 g, entsprechend 0,045 Proc.

Es wurden 0,5022 g Chrysophenin-Baryum in 6 l Wasser gelöst und in dieser Lösung 50 g Baumwolle während 8 Tagen gekocht. Selbst nach dieser Zeit war das Bad nur zum kleineren Theile ausgezogen. Die Baumwolle wurde mit heissem und kaltem Wasser gründlich ausgespült, die Waschwässer mit der Flotte vereinigt und in beiden Theilen (Faser und Flüssigkeit) der Baryumgehalt bestimmt:

20 g Garn gaben 0,0230 g Ba SO₄, somit 50 g 0,0575 g Ba, entsprechend 6,74 Proc. Ba, auf den Farbstoff bezogen. Das Bad ergab 0,934 g BaSO₄ entsprechend 10,93 Proc. Ba. Somit zusammen 17,67 Proc. Ba, was mit dem oben angegebenen Werthe hinlänglich übereinstimmt.

Der Farbstoff zieht also auch hier in Form des Salzes auf.

Es wurde versucht, durch Anwendung anderer Metalle von hohem Atomgewicht zu gut geeigneten Versuchssubstanzen zu gelangen, jedoch waren die Quecksilbersalze — sowohl Oxyd als Oxydul — nur in Form von schleimigen, zersetlichen Massen zu erhalten und die Bleisalze zeigten etwa die gleiche Löslichkeit, wie die Baryumsalze, und waren ebenfalls auf keine Weise krystallisiert zu erhalten. Von der Anwendung derselben für weitere Versuche wurde deshalb Umgang genommen.

B. Färbungen mit Natronsalzen.

Dagegen gelang es, auch für die gewöhnlich angewendete Form des Benzopurpurins, das Natronsalz, den Beweis zu führen, dass das Alkali ebenfalls auf die Faser geht. Zu diesem Zwecke wurde reines Natronsalz durch Zusatz der berechneten Menge halbnormaler Natronlauge zur gereinigten Benzopurpurinsäure dargestellt. Um ferner von der Asche der Faser nicht gestört zu werden, wurde als

Fasermaterial eine gereinigte Watte benutzt, die einen Aschengehalt von 0,04 Proc., vorwiegend Kieselsäure, enthielt.

Es wurden 0,181 g Farbstoff, entsprechend 0,0154 g Na₂O, in 150 ccm Wasser gelöst und 5 g Baumwolle darin 8 Stunden gekocht. Nach dieser Zeit war die Ausfärbung beendet, indem beim weiteren Kochen eine Probe der Lösung keine weitere Abnahme des Farbstoffgehaltes zeigte. Die Baumwolle wurde mit heissem und kaltem Wasser gewaschen, bis das ablaufende Waschwasser farblos war, und dann ihr Aschengehalt bestimmt.

Asche der Baumwolle nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 0,0102 g, hiervon ab Asche der Faser 0,0020 g, Na₂SO₄ 0,0082 g, entsprechend 0,0036 g Na₂O, was einer 0,8 -proc. Färbung (bezogen auf das Gewicht der Faser) entspricht.

Zur Controle wurde der Rückstand des filtrirten Bades gewogen. Derselbe betrug 0,1645 g Farbstoff, entsprechend 0,0140 g Na₂O, somit: 0,0140 g Na₂O im Bad, 0,0036 g Na₂O auf der Faser, 0,0176 g Na₂O, was mit den angewendeten 0,0154 g Na₂O in Anbetracht der Alkaliaufnahme aus den Gefässen bei den erheblichen Mengen der Waschwässer in hinlänglicher Übereinstimmung steht.

Ein zweiter Versuch, bei dem die Concentration des Bades die Hälfte der vorgeschriebenen war, ergab in 5 g Baumwolle einen Gehalt von 0,0031 g Na₂O; bei geringerer Concentration wurden noch kleinere Mengen von Na₂O auf der Faser gefunden; jedoch fallen Versuchsfehler hier schon so stark ins Gewicht, dass die Aufstellung eines Vertheilungsgesetzes ganz unsicher wäre.

C. Färbungen mit freier Säure.

Wenn auch die vorstehend beschriebenen Ergebnisse die Weber'schen Ansichten bestätigen, so geht aus den folgenden Versuchen hervor, dass die Annahme Weber's bei den substantiven Tetrazofarben werde die Färbung nur durch die Salze erzielt, insofern einer Erweiterung bedarf, als auch die freien Säuren genau dieselben färbenden Eigenschaften haben, und dass dies sowohl mit den freien Säuren für sich oder in Gegenwart freier Mineralsäure der Fall ist.

Der Grund für die Nichtbeachtung dieser Thatsache liegt wohl einerseits in der geringen Löslichkeit der Säuren, so dass das Bad nahezu farblos erscheint und demgemäß die Aufnahme des Farbstoffes nur sehr langsam vor sich geht, andererseits in dem Umstände, dass man überhaupt den freien Säuren auf den ersten Blick eine andere Färbung als den Salzen zuzuschreiben geneigt ist, z. B. die blaue Färbung, die beim Betupfen einer Benzo-

purpurinfärbung mit Säure entsteht, als von freier Benzopurpurinsäure herrührend betrachtet, während thatsächlich ein durch Wasser zerlegbares HCl- bez. H₂SO₄-Additionsproduct vorliegt.

Zur unzweifelhaften Feststellung dieser Verhältnisse war es zunächst nothwendig, den Farbstoff ganz aschefrei zu erhalten. Auf die gewöhnliche Art der Fällung mit Salzsäure gelingt dies nicht; trotz anhaltenden Auswaschens bleiben immer noch etwa 0,2 Proc. Asche zurück. Eine vollkommene Befreiung ist aber dadurch leicht herbeizuführen, dass feingepulverte, durch Fällung erhaltene Farbsäure in concentrirte H₂SO₄ eingetragen wird, wobei sich das blaue (beim Benzopurpurin) Additionsproduct in Klumpen ausscheidet; wird die Schwefelsäure mitsamt dem Niederschlage in viel Wasser eingetragen, so wird das Additionsproduct zersetzt und die erhaltene Farbsäure ist nach dem Waschen mit Wasser und Alkohol ganz aschenfrei.

Die verwendete Faser enthielt 0,04 Proc. Asche, wesentlich SiO₂. Die Ausfärbung wurde in Porzellanbechern vorgenommen; Glasgefässe dürfen wegen der Alkaliabgabe nicht benutzt werden. Es wurden 0,025 g Farbsäure und 0,02 g Benzopurpurinnatrium mit je $\frac{1}{2}$ l Wasser und 5 g Baumwolle gekocht. Nach drei Wochen war noch nicht alle Farbsäure vom Boden des Gefäßes verschwunden. Die Färbung der Baumwolle hatte dieselbe Intensität erreicht wie jene mit dem Natronsalz, von dem die Hauptmenge an die Faser übergegangen war. Die Flotte war die ganze Zeit nur wenig gefärbt gewesen und die geringe Löslichkeit der Säure, die jedenfalls geringer als 0,001 Proc. ist, erklärt das lange Aufziehen vollständig.

Die Vorsichtsmaassregel der Beschaffung aschefreier Baumwolle ist bei derartigen Versuchen nothwendig, denn gewöhnliches Garn (Aschengehalt 0,28 Proc.) wird durch die Farbsäure momentan angefärbt; dass dies nur den in der Faser enthaltenen Oxyden zuzuschreiben ist, erhellt daraus, dass aschefreie Baumwolle, die durch Behandlung mit MgSO₄ und NH₃ mit Magnesiumhydroxyd vorgebeizt war, nach gründlichem Auswaschen und Trocknen in der fast farblosen Flüssigkeit, in der die Farbsäure suspendirt war, sehr schnell angefärbt wurde.

Für den färbenden Charakter der freien Säure konnte noch folgender Beweis erbracht werden. Wenn die mit Natronsalz erzeugte Färbung mit concentrirter Salzsäure übergossen wird, so tritt intensive Blaufärbung ein, deren Ursache bereits besprochen wurde; durch Behandlung mit grossen Mengen destillirten Wassers lässt sich wieder die rothe Farbe

herstellen; durch mehrfache Wiederholung lässt sich so alles Natron ausziehen, wie aus einer Aschenbestimmung hervorging. Nach vollständigem Auswaschen der Salzsäure und Trocknen ist die Farbe der so behandelten Faser genau dieselbe wie die ursprüngliche Färbung mit Natronsalz.

Diese Thatsachen erklären auch den merkwürdigen Verlauf der Färbungen mit Anilin- oder Benzidinsalzen der Farbsäuren, bei denen sehr rasche Anfärbung eintritt, ohne dass auf der Faser eine Base nachgewiesen werden kann. Der Grund hierfür liegt darin, dass diese Salze schwacher Basen mit eben solchen Säuren theilweise hydrolytisch gespalten sind, also freie Säure und, wie durch den Geruch erkennbar, freie Base vorhanden ist.

Die Säure färbt die Faser an; falls auch die Base auf die Faser geht, wird beim Waschen durch den Wasserüberschuss die hydrolytische Spaltung beendet und die Base weggewaschen. Die grössere Geschwindigkeit der Anfärbung erklärt sich aus der besseren Löslichkeit der betreffenden Salze, bei der ein schneller Ersatz für den an die Faser abgegebenen Farbstoff stattfindet. Die so erhaltenen Farbenintensitäten sind bedeutend stärker als jene mit freier Säure erhaltenen, eben weil man hier aus concentrirterem Bade anfärbaren kann.

Genau dieselben Resultate werden bei Färbungen mit den Säuren des Chrysophenins und des Benzoazurins erhalten. Besonders das letztere ist bemerkenswerth, da der Körper keine Amidogruppe enthält, also nicht — nach der chemischen Theorie — mit der Cellulose unter Salzbildung reagiren könnte.

Übrigens ist ja auch die Benzopurpurinsäure ein Körper von ausgesprochen sauren Eigenschaften, und bei der Unbeständigkeit der Salzsäureverbindung ist es wohl kaum thunlich, die Bildung eines Salzes mit der Cellulose anzunehmen.

D. Abzugsversuche.

Zur weiteren Untersuchung der erzielten Färbungen wurden Abzugsversuche angestellt.

Es wurden die gleich intensiven Färbungen mit Benzopurpurinnatrium und Benzopurpurinsäure mit Wasser gekocht und das Wasser gleichmässig erneuert. Durch anhaltende Behandlung liess sich ein fast vollständiges Abziehen erzielen; die Färbungen verhielten sich nahezu identisch, indem die der Faser verbleibende Färbung beim Versuch mit Säure etwas intensiver war als beim Natronsalz; die Differenz war übrigens kaum merklich. Der genannte Rest der Färbung

konnte in beiden Fällen auch durch mehrtägiges Kochen nicht weiter verändert werden und man kann wohl annehmen, dass der ihr entsprechende Farbstoff in anderer Weise fixirt ist als die Hauptmenge.

Ferner wurden Abzugsversuche mit Salzlösungen (NaCl , CaCl_2 , NH_4Cl), KOH , NH_3 etc. gemacht, bei denen ebenfalls das Abziehen nur bis zu derselben Grenze eintrat.

Als Consequenz dieser Versuche ergibt sich, dass die Färbung vollendet ist, wenn zwischen dem Innenraum und dem Äusseren der Zelle Gleichgewicht eingetreten ist; falls diese Argumentation richtig ist, muss dieser Gleichgewichtszustand von beiden Seiten aus erreichbar sein. Der Versuch hat diese Annahme bestätigt.

Es wurde ein mit Benzopurpurinnatrium gefärbter Strang mit einem ungefärbten zwei Tage hindurch in wenig Wasser gekocht; nach dem Trocknen erwiesen sich die Farbstärken als vollständig identisch. Dieser Versuch steht im Widerspruch zu der Krafft'schen Theorie der Colloidfällungen⁶⁾. Denn wenn die Färbung im gefärbten Strang eine Fällung ist, so ist nicht einzusehen, warum zuerst „Lösung“ und dann wieder „Niederschlagen“ eintreten soll.

Dass der colloidale Charakter der directziehenden Baumwollfarbstoffe beim Zustandekommen der Färbung ein wesentlicher Factor ist, halten wir mit Bezug auf unsere Versuche, speciell auf die Langsamkeit des Abziehens und die relativ lange Zeit bis zum Ausgleich zwischen gefärbter und ungefärbter Faser für vollkommen plausibel; die Auffassung der Färbungen hingegen als Fällungen erscheint uns als im Widerspruch stehend mit unseren Beobachtungen.

Als Ergebniss der vorbeschriebenen Versuche lässt sich somit behaupten, dass, entsprechend den Annahmen von C. O. Weber⁷⁾, die directziehenden Baumwollfarbstoffe, falls sie als Metallsalze in Lösung vorhanden sind, auch als solche an die Faser gehen; falls sie in Form der freien Säuren angewendet werden, erfolgt ebenfalls Färbung; Anilin- und Benzidinsalze bewirken, im Gegensatz zu den Salzen der Metalle, Färbung mit freier Säure.

Wir betonen ausdrücklich, dass wir die bei den untersuchten substantiven Tetrazofarben gefundenen Thatsachen nur für diese

⁶⁾ Krafft, B. B. 32, 1608.

⁷⁾ Gegenüber den Versuchen von Georgievics (Mitth. d. Technol. Gewerbe-Museums, Wien 1894) sei bemerkt, dass gefärbte Cellulose in Folge der chemischen Veränderungen, die sie erlitten hat, nicht ohne Weiteres mit unveränderter Cellulose verglichen werden kann.

Körperklasse als beweisend erachten, und dass wir uns deshalb vorerst weiterer Schlussfolgerungen enthalten.

II. Ueber die Lanuginsäure.

Champion⁶⁾, Knecht und Appleyard⁹⁾ haben aus der Schafwolle die sogenannte Lanuginsäure dargestellt, die von Knecht und hierauf von vielen Anderen zur Stütze der chemischen Theorie erhoben wurde. Die Angaben von Knecht haben uns veranlasst, Lanuginsäure darzustellen, um sie eventuell für Versuche, die sich auf die Theorie der Wollfärbung beziehen, zu benutzen. Die Beobachtungen, die wir bei der Darstellung machten, besonders aber der hohe Aschengehalt (6,5 Proc.), den wir in Übereinstimmung mit Knecht und Appleyard's Bemerkung constatiren konnten, legten es uns nahe, zunächst die Einheitlichkeit der Substanz zu prüfen. Wir haben in Folge dessen genau nach der gegebenen Vorschrift Lanugin-säure hergestellt.

Es wurde ein hellgelbes Pulver erhalten, das die angegebenen Eigenschaften zeigte und einen Aschengehalt von 6,5 Proc. (K. und A. 8 Proc.) aufwies.

Entgegen bisheriger Annahme ist die Substanz in heissem Wasser zwar löslich, aber es gerinnt ein Theil, etwa 10 Proc., zu lichtbraunen Flocken. Mit kaltem Wasser tritt vor der Lösung Quellung ein. Um nun zu untersuchen, ob der wasserlösliche Theil (nach Filtration des coagulirten) einheitlich sei, wurden zwei Dialysirversuche durch Pergamentschlauch angestellt, und zwar mit je 2,5 g Substanz in 250 ccm Wasser.

1. Es wurde gegen destillirtes Wasser dialysirt, die ersten 15 l eingedampft.

Durchdiffundirt	30 Proc.
Aschengehalt des Diffundirten	ca. 12 -

Nach 14 Tagen, es waren im Ganzen etwa 200 l Wasser angewendet worden, wurde der Inhalt des Schlauches eingedampft.

Rückstand	30 Proc.
---------------------	----------

2. Es wurde eine Woche gegen fliessenden Wasser dialysirt, darauf 14 Tage unter oftmaligem Wechsel gegen destillirtes Wasser.

Rückstand	25 Proc.
---------------------	----------

Die Rückstände waren in beiden Fällen nicht aschefrei, sondern enthielten 2,5 Proc. Asche.

Der Rückstand zeigte in seinem Aussehen eine gewisse Ähnlichkeit mit Leim und hatte insofern Eiweissreactionen, als er mit $HgCl_2$ eine weisse Fällung gab und sich mit Salpetersäure gelb färbte.

⁶⁾ C. R. 72, 380.

⁹⁾ B. B. XXII (1889), 1120.

Die Lanuginsäure enthält somit einen beträchtlichen Anteil an colloider Substanz und durch diese ist die Eigenschaft, Farbstoffe zu fällen, als eine Reaction aller Eiweisskörper, ausreichend erklärt.

Mit Rücksicht auf diese Ergebnisse haben wir uns veranlasst gesehen, von weiteren Versuchen mit Lanuginsäure abzustehen, denn wir wissen nicht, welcher Anteil dieser anscheinend sehr complexen Substanz die Fällung der Farbstoffe veranlasst.

Zürich, technisch-chemisches Laboratorium des Eidgen. Polytechnikums. März 1902.

Neuere Forschungen auf dem Gebiete der optischen Isomerie.¹⁾

Von Privatdocent Dr. E. Wedekind-Tübingen.

Seit dem Jahre 1879 hat sich die Zahl der bekannt gewordenen optisch activen Substanzen fast verdreifacht; das experimentelle Beobachtungsmaterial in Bezug auf physikalische Constanten und chemische Umwandlungen und im Zusammenhange damit der theoretische Gesichtskreis hat sich derart erweitert, dass es sich der Mühe lohnt, die Hauptleistungen auf diesem wichtigen Gebiete kurz zu skizzieren.

Das Phänomen der optischen Drehung chemischer Substanzen ist ja nicht nur von hervorragender wissenschaftlicher Bedeutung, es spielt auch in manchen Zweigen der angewandten Chemie eine Rolle als analytisches (Zucker) bez. als diagnostisches (Terpene, Campher, Alkaloide) Hülfsmittel; und wie so oft Wissenschaft und Technik gegenseitig auf einander befriedigend gewirkt haben, so könnten auch in diesem Falle die neueren Forschungsergebnisse auf dem Gebiete der optischen Isomerie der angewandten Chemie einige Anregung bieten. Das Umgekehrte hat sich gerade hier oft genug ereignet: die Technik hat mit ihren reichen Hülfsmitteln aus dem Pflanzen- und Thiermaterial werthvolle chemische Stoffe ans Licht befördert, deren Studium der reinen Wissenschaft — auch auf dem Gebiete der optischen Erscheinungen — neue Bahnen erschlossen hat.

Auch in den letzten sieben Jahren — also nach Ablauf eines Vierteljahrhunderts seit Begründung²⁾ der Stereochemie — hat sich die Le Bel-van't Hoff'sche Theorie vom Zusammenhang zwischen Rotationsvermögen

¹⁾ Nach einem vor der Tübinger chemischen Gesellschaft (pharmaceutische Abtheilung) gehaltenen Vortrage.

²⁾ 1874. van't Hoff, Lagerung der Atome im Raume; Le Bel, Chimie dans l'espace.