

228. Edmund Knecht und J. R. Appleyard: Zur Theorie des Färbens.

(Eingegangen am 17. April.)

In einer vorläufigen Mittheilung ¹⁾ beschrieb der Eine von uns das von ihm zuerst beobachtete Verhalten der sauren substantiven Theerfarben gegen eine Auflösung von Wolle in Schwefelsäure, wobei dieselben alle als intensiv gefärbte Farblacke niedergeschlagen werden. Inzwischen sind die Resultate von Breinl in einer im December letzten Jahres erschienenen, äusserst interessanten Veröffentlichung ²⁾ bestätigt worden.

Durch sorgfältiges Neutralisiren der schwefelsauren Lösung hatte der Eine von uns eine kleine Menge einer braunen, amorphen Substanz erhalten, welche, wieder in Säure aufgelöst, der ursprünglichen Lösung ähnliche Eigenschaften besass, und sprach damals die Hoffnung aus, über deren Zusammensetzung bald weiter berichten zu können. Es ist uns indessen nicht gelungen, diesen Körper zu reinigen; beim Stehen an der Luft scheint sich derselbe zu verändern, denn er verliert theilweise seine Löslichkeit in Alkalien. Ueberdies war die Ausbeute so klein (weniger als 1 pCt. der angewandten Wolle), dass wir uns nach einer besseren Methode umsehen mussten, um die vermuthliche lackbildende Substanz zu isoliren.

Durch Auflösen von Wolle in Alkalien und nachheriges Ansäuern erhält man eine Lösung, die Eigenschaften besitzt, welche mit denen der zuerst erhaltenen schwefelsauren Lösung fast identisch sind. Daraus ist von Champion ³⁾ ein Körper isolirt worden, den er mit dem Namen »Lanuginsäure« bezeichnete. Seit der ersten Veröffentlichung scheint der Körper nicht näher untersucht worden zu sein. Es stellte sich nun heraus, dass die charakteristische Eigenschaft unserer Lösungen, Farbstoffe zu fällen, durch die Gegenwart dieser Lanuginsäure bedingt war, und wir stellten daher behufs weiterer Untersuchung eine grössere Quantität davon dar.

Zu diesem Zwecke wurden 500 g sorgfältig gereinigter australischer Wolle in einer kochenden, ziemlich starken Lösung von Barythydrat aufgelöst. Der Barytüberschuss wurde nun durch Kohlensäure gefällt und aus dem Filtrate die Lanuginsäure mittelst Bleiacetat. Nach Entfernung jedes Ueberschusses an Bleiacetat durch wiederholtes Waschen mit lauwarmem Wasser wurde das suspendirte Bleisalz mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die vom Schwefelblei abfiltrirte,

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2804.

²⁾ Zeitschr. für angew. Chemie, im December 1888.

³⁾ Compt. rend. 72, 330.

schwach gelblich gefärbte Lösung zuerst auf freiem Feuer, schliesslich auf dem Wasserbade zur Trockniss verdampft. Auf diese Weise erhielten wir ungefähr 30 g einer bräunlich gefärbten porösen Masse, die sich im Mörser zu einem feinen, schwach schmutzig-gelb gefärbten, an der Luft beständigen Pulver zerreiben liess. Hier zeigte sich schon ein erheblicher Unterschied zwischen unserem und dem von Champion beschriebenen Producte. Er beschreibt dasselbe als eine schwach gelb gefärbte, zerfliessliche Masse, während das unsrige nicht im Geringsten zerfliesslich war. Indem wir aber genau nach seiner Vorschrift arbeiteten, nämlich: Auflösen in Barythydrat, Fällen mit Kohlensäure, dann mit Bleinitrat (anstatt Bleiacetat), und Zersetzen des (vielleicht nicht vom Bleinitrat vollständig befreiten) Niederschlages mit Schwefelwasserstoff erhielten wir beim Eindampfen ein Product, das genau seiner Beschreibung entsprach; es enthielt aber Salpetersäure, und es scheint uns höchst wahrscheinlich, dass sein Product ebenfalls salpetersäurehaltig war.

Auf Grund seiner Analysen der Blei- und Barytsalze schreibt Champion der Lanuginsäure die Zusammensetzung $C_{19}H_{30}N_5O_{10}$ zu. Die Analysen stimmten zwar sehr gut mit dieser Formel überein, es ist aber ganz ausser Betracht gelassen, dass die Substanz etwa 3 pCt. Schwefel enthält, und die Formel kann daher nicht als richtig angenommen werden.

Die Lanuginsäure besitzt ausser den oben beschriebenen folgende weitere Eigenschaften. Sie löst sich langsam in kaltem, schnell in heissem Wasser; in Alkohol ist sie schwer-, in Aether unlöslich. Die wässerige, schwach angesäuerte oder neutrale Lösung schlägt alle substantiven Farbstoffe unter Bildung intensiv gefärbter Lacke nieder. Auch werden davon Gerbsäure und Chromsäure, sowie die meisten schweren Metalloxyde (erstere aus schwefelsaurer, letztere aus essigsaurer Lösung) niedergeschlagen.

Beim Erhitzen auf 100° wird die Lanuginsäure weich und plastisch; diese Eigenschaft zeigt sich noch deutlicher in den Farblacken, von denen die meisten bei Kochhitze schmelzen. Beim weiteren Erhitzen quillt sie stark auf, wird braun und entwickelt einen starken Geruch nach brennender Wolle. Die Asche enthält eine nicht unerhebliche Menge Baryum, die durch Kohlensäure nicht entfernt werden konnte. Indem wir vermutheten, dass die beschriebenen Reactionen möglicherweise durch die Gegenwart des Baryums verursacht sein könnten, stellten wir aus einer Lösung von Wolle in Natronlauge eine frische Quantität Lanuginsäure dar. Das erhaltene Product zeigte aber genau dieselben Eigenschaften wie das zuerst dargestellte. Die Isolirung der Lanuginsäure aus einem der Farblacke ist uns ebenfalls gelungen und zwar auf folgende Weise: Wolle wurde in Natronlauge aufgelöst, die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert und vom

gebildeten Niederschläge abfiltrirt. Nun wurde eine starke Lösung von Nachtblau (B. A. S. F) zugefügt, wobei sich ein reichlicher voluminöser Niederschlag bildete. Dieser wurde gewaschen und mit Barytlösung gekocht, wobei die Lanuginsäure als Baryumsalz in Lösung ging, während die Farbbase des Nachtblaus als unlöslicher Niederschlag zurückblieb. Aus dem Filtrate wurde das Baryum mittelst Kohlensäure abgeschieden und das Filtrat vom kohlensauren Baryt zur Trockniss verdampft. Die auf diese Weise erhaltene Substanz zeigt alle charakteristischen Eigenschaften des zuerst erhaltenen Products und ist ohne Zweifel damit identisch.

Die Lanuginsäure zeigt die Reactionen eines Proteids; sie ist bei jeder Temperatur in Wasser löslich und die Lösungen gerinnen nicht. Mit Millon's Reagenz und mit Phosphorwolframsäure zeigen sich die charakteristischen Eiweissreactionen.

Die Bestimmung der verschiedenen Bestandtheile der Lanuginsäure ergab Folgendes:

I. 0.1240 g Substanz gaben 0.0820 g Wasser und 0.1894 g Kohlensäure.

II. 0.1640 g Substanz gaben 0.1071 g Wasser und 0.2494 g Kohlensäure.

III. 0.1958 g Substanz gaben 0.1278 g Wasser und 0.2983 g Kohlensäure.

IV. 1 g Substanz brauchte nach Kjeldahl's Methode 10.6 ccm Normal-schwefelsäure.

V. 1 g Substanz brauchte nach derselben Methode 10.7 ccm Normal-schwefelsäure.

VI. 0.4360 g Substanz gaben 0.1060 g Baryumsulfat.

VII. 0.8713 g Substanz gaben 0.2118 g Baryumsulfat.

In jedem Falle ist die Asche vom Gewichte der angewandten Substanz in Abzug genommen.

Der Schwefel¹⁾ wurde durch Schmelzen mit Soda und Salpeter im Tiegel und Füllen mit Chlorbaryum bestimmt.

Zusammenstellung:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	Mittel
H	7.34	7.44	7.25	—	—	—	—	7.31 >
N	—	—	—	16.22	16.33	—	—	16.26 >
S	—	—	—	—	—	3.34	3.35	3.35 >
O	—	—	—	—	—	—	—	31.44 >
C	41.71	41.61	41.52	—	—	—	—	41.63 pCt.

¹⁾ Nach Chevreul (vergl. Schützenberger's Farbstoffe, Uebersetzung von Schröder, 2. Aufl., S. 138) existirt der Schwefel in der Wolle in zwei verschiedenen Modificationen, von denen die eine, die er als »activ« bezeichnet, sich durch wiederholte Behandlung mit Kalkmilch entfernen lässt. Diesen sogen. activen Schwefel haben wir in zwei verschiedenen Wollsorten auf folgende Weise bestimmt: Eine genau abgewogene Quantität Wolle wurde in Natron-lauge aufgelöst, die Lösung mit Schwefelsäure angesäuert und der sich

Farblacke. Von diesen wurde eine grössere Anzahl dargestellt. Sie bilden alle voluminöse, intensiv gefärbte Niederschläge, die beim Trocknen auf dem Wasserbade schmelzen und beim Abkühlen hornartig erstarren.

Von den Farblacken wurde nur das Pikrat näher untersucht und analysirt. Es bildet dasselbe einen orange-gefärbten Niederschlag, der abfiltrirt und getrocknet sich zu einem hellgelben Pulver zerreiben lässt. Die zur Analyse bestimmte Substanz wurde durch Auflösen in Natronlauge, Ausfällen mit verdünnter Salzsäure und längeres Waschen mit Wasser gereinigt und bei 100° getrocknet.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zusammensetzung:

- I. 0.2360 g Substanz gaben 0.0979 g Wasser und 0.3720 g Kohlensäure.
 II. 0.2410 g Substanz gaben 0.1000 g Wasser und 0.3800 g Kohlensäure.
 III. Stickstoffbestimmung nach Dumas:
 Substanz 0.1190 g, $v = 13.9$ Ccm,
 Barom. = 752.6, $t = 21^{\circ}$.
 IV. 0.3410 g Substanz gaben 0.0320 g Baryumsulfat.

Zusammenstellung.

	I.	II.	III.	IV.	Mittel.
C	41.70	42.07	—	—	41.88 pCt.
H	4.62	4.01	—	—	4.61 «
N	—	—	15.57	—	15.57 «
S	—	—	—	1.46	1.46 «
O	—	—	—	—	36.48 «
					100.00 pCt.

Maximalmengen der Farbstoffe, welche die Wollfaser aufzunehmen vermag. In der Färberei genügen in der Regel etwa 2 pCt. (vom Gewicht des Materials) eines substantiven Farbstoffs um auf Wolle eine volle Farbe zu erzielen und diese Farbstoffmenge wird in der Praxis nur ausnahmsweise überschritten. Die Wollfaser vermag aber viel mehr Farbstoff aufzunehmen und es schien uns daher von Interesse, die Grenze zu bestimmen, bei der die Verbindung mit Farbstoff aufhört, in anderen Worten, die Maximalmenge des Farbstoffs zu bestimmen, die man unter geeigneten Bedingungen auf die Faser bringen kann.

Zu diesem Zwecke wurden abgewogene Wollmengen unter genau gleichen Umständen mit grösseren Ueberschüssen an Pikrinsäure, Naphtolgelb S, und Tartrazin ausgefärbt. Die nach dem Färben in der Lösung zurückbleibende Farbstoffmenge wurde durch Titration

entwickelnde Schwefelwasserstoff in eine zehntelnormale Jodlösung geleitet. In den zwei untersuchten Fällen wurden 70 pCt. des Gesamtschwefels als Schwefelwasserstoff abgegeben.

mittelt Nachtblau¹⁾ quantitativ bestimmt. Aus der Differenz ergibt sich die von der Wolle aufgenommene Farbstoffmenge.

Die angewandte Farbstoffmenge betrug 50 pCt. des Gewichts der Wolle und das Färbebad wurde mit 50 pCt. Schwefelsäure angesäuert. Bei der Pikrinsäure wurde bei Anwendung von 10 pCt. Schwefelsäure genau so viel Farbstoff aufgenommen wie bei Anwendung von 50 pCt.; das Maximum des Farbstoffs ist schon in der ersten Stunde aufgenommen.

Von den basischen Farbstoffen ist nur das Verhalten des Krystallviolett untersucht worden.

Folgende Farbstoffmengen wurden unter obigen Bedingungen von der Wollfaser aufgenommen:

Pikrinsäure	13.3 pCt.
Naphtolgelb S	20.8 «
Tartrazin	22.6 «
Krystallviolett	8.4 «

Nimmt man nun die von der Faser absorbirte Pikrinsäuremenge als Basis an, so ergeben sich folgende Resultate:

	Ber.	Gefunden
Pikrinsäure (1 Mol.)	—	13.3 pCt.
Naphtolgelb (1 Mol.)	20.6	20.8 «
Tartrazin ($\frac{3}{4}$ Mol.)	23.1	22.6 «
Krystallviolett ($\frac{1}{3}$ Mol.)	7.94	8.4 «

Aus diesen Resultaten liesse sich wohl folgern, dass bei Anwendung eines grossen Ueberschusses an Farbstoff, letzterer sich mit der Wollfaser zu einer definitiven chemischen Verbindung vereinigt.

Schlussfolgerungen.

Der Zweck dieser Untersuchung war in erster Linie weitere Beweise zu Gunsten der chemischen Theorie der Färberei zu bringen, und in zweiter Linie eine weitere Einsicht in die Reactionen zu erlangen, die bei der Wollfärberei vor sich gehen. Aus der Wollfaser lässt sich eine in Wasser lösliche Substanz (die Lanuginsäure) isoliren, die sonst die meisten charakteristischen Eigenschaften des Keratins besitzt. Diese Substanz erhält wohl alle elementaren Bestandtheile der Wollfaser, unterscheidet sich aber davon in der chemischen Zusammensetzung.

Man könnte annehmen die Lanuginsäure sei in der Wollfaser, an einen anderen Bestandtheil der Faser in unlöslichem Zustande gebunden. Wir ziehen aber vor, dieselbe als ein einfaches Zersetzungsproduct oder als eine lösliche Modification desjenigen Antheils der Faser, der seinen Schwefel nicht an Alkalien abgiebt, anzusehen.

¹⁾ Vergl. Rawson u. Knecht, Chem.-Ztg. 52, 1888.

Nimmt man diese Hypothese als richtig an, so lassen sich dadurch alle beim Beizen oder Färben der Wolle stattfindenden Reactionen mit Leichtigkeit erklären. Bisher hat man gewöhnlich angenommen, dass beim Beizen der Wolle eine theilweise oder gänzliche Dissociation der Beize stattfand, wobei freie Säure in Lösung blieb und sich ein stark basisches Salz oder sogar ein Oxyhydrat auf der Faser fixirte. Es scheint nun viel rationeller anzunehmen, dass hier eine wirkliche Verbindung des Metalloxyds mit einem Bestandtheile der Faser stattfindet (vergl. oben das Verhalten der Lanuginsäure gegen die Salze der schweren Metalle), während die freiwerdende Säure von einem anderen Bestandtheile der Wolle neutralisirt ¹⁾ wird. Die so gebildeten Verbindungen von Metalloxyd mit einem Bestandtheile der Faser besitzen nun die Eigenschaft mit den adjectiven Farbstoffen gefärbte Lacke zu bilden. Dass solche Verbindungen wohl besser befähigt wären, mit den adjectiven Farbstoffen gefärbte Lacke zu bilden, als die Hydroxyde oder basischen Salze erhellt aus dem Verhalten der Lanuginsäure gegen eine Lösung von Alaun, Oxalsäure und Alizarin S, (Alizarinsulfosäure). Während letztere Lösung sogar nach längerem Kochen keine wahrnehmbare Veränderung erlitt, trat auf Zusatz einer kleinen Menge Lanuginsäure sehr bald eine Reaction ein; es bildete sich ein schön rother Niederschlag. Ein ähnlicheres Resultat wurde mit einer Lösung von Zinnchlorür, Oxalsäure und Cochenille erhalten.

Das Verhalten der Wollfaser gegen die substantiven Farbstoffe, bedarf wohl keiner weitläufigen Erklärung. Die aus der Lanuginsäure dargestellten Farblacke besitzen sowohl in physikalischer als in chemischer Beziehung grosse Aehnlichkeit mit der gefärbten Faser. Der beste Beweis für die chemische Theorie ist aber die Thatsache, dass Wolle beim Färben mit grossen Ueberschüssen substantiver Farbstoffe, dieselbe im Verhältniss ihrer Moleculargewichte oder einfacher Multippla derselben aufnimmt.

Wir beabsichtigten zunächst das Verhalten der anderen Textilfasern gegen Beizen und Farbstoffe zu prüfen.

Technical College, Bradford, im April 1889.

¹⁾ Vgl. Chem.-Ztg. 52, 1888.