

512. A. Binz und G. Schroeter: Ueber den Process des Färbens. II.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 11. August 1903.)

Wir haben unlängst¹⁾ in diesen Berichten einige Versuche veröffentlicht, die uns einen nicht unwesentlichen Beitrag zur Theorie des Färbens zu liefern schienen. Wir wurden zu diesen Versuchen durch die Erwägung veranlasst, dass einerseits die bisher geltende chemische Theorie, welche das Färben nur als Salzbildung zwischen Faser- und Farb-Stoff auffasst, unzulänglich ist, und dass andererseits weder diese chemische, noch eine der mechanischen Theorien des Färbens dem gemeinsamen Structurcharakter der überwiegenden Mehrzahl der substantiven Farbstoffe Rechnung trägt, nämlich dem Umstande, dass sie desmotropiefähige Abkömmlinge der Chinone sind oder ohne Zwang als solche aufgefasst werden können. Wir zeigten an der Gruppe der Azokörper, dass bei Einführung von sauren oder basischen Resten, die eine chinoide Structurumlagerung ausschliessen, aus dem Azobenzol Körper entstehen, die sich mit Wolle und Seide thatsächlich nur durch Salzbildung vereinigen, dass dagegen die chinoïder Structurumlagerung fähigen, eigentlichen Azofarbstoffe weder durch einen sehr grossen Ueberschuss an Salzsäure, noch auch bis zum gewissen Grade durch Ueberschuss von Alkali im Färbebade am Färben gehindert werden. Die Bindung dieser letzteren Farbstoffe erscheint also nicht als Typus der Salzbildung; wir haben für diese Bindung vorerst den Ausdruck »Kerncondensation« gebraucht, indem wir uns eine Vereinigung des chinoïden aromatischen Kerns mit dem Faserstoff vorstellten.

In der »Zeitschrift für Farben- und Textil-Chemie«²⁾ hat nun G. v. Georgievics unsere Arbeit kritisirt und nicht nur unsere theoretischen Schlussfolgerungen, sondern auch deren experimentelle Grundlagen zum grossen Theil als irrhümlich hingestellt. Wir sahen uns dadurch veranlasst, unsere Versuche theilweise zu wiederholen, zu ergänzen und zu erweitern. Das Ergebniss dieser neuen Versuche ist ein solches, dass wir in unserer Auffassung bestärkt wurden und die Kritik des Hrn. v. Georgievics als unberechtigt zurückweisen müssen. Wir werden im Folgenden auf die Einwände des Hrn. Georgievics eingehen und dabei die neueren, von uns gewonnenen Resultate einfügen.

¹⁾ Diese Berichte 35, 4225 [1902].

²⁾ 2. Jahrgang S. 215: Ueber die neuen Färbeversuche von Ed. Knecht, sowie Binz und G. Schroeter.

1. Azobenzolsulfosäuren und Azobenzol-*p*-carbonsäure.

Wir hatten in unserer ersten Mittheilung angegeben, dass die *p*-Azobenzolsulfosäure und die *m,m'*-Azobenzoldisulfosäure von Wolle und Seide aus saurem Bade stark absorbiert werden, dass dagegen die Salze dieser Säuren in neutraler oder alkalischer Lösung die Faser vollkommen farblos lassen. v. Georgievics giebt dagegen an, dass nach seinen »quantitativen« Versuchen: »3.3 g Wolle aus einer Flotte von 0.2358 g *p*-Azobenzolsulfosäure + 1 Mol. Natronlauge in 180 ccm Wasser 0.0286 g Farbstoff aufnehmen.« Wir wollen an dem realen Befund des Hrn. v. Georgievics nicht zweifeln, aber doch Hrn. v. Georgievics fragen, ob er seine Wolle auf einen etwaigen Gehalt an freier Schwefelsäure geprüft hat?¹⁾ Nach unseren Versuchen müssen wir unbedingt an dem Satz festhalten: Reine, d. h. neutral reagierende Wolle und Seide werden von *p*-Azobenzolsulfosäure und *m,m'*-Azobenzoldisulfosäure in neutralem oder alkalischem Bade nicht angefärbt, während die freien Säuren dem Bade grösstentheils entzogen werden. Dass die Färbung auch bei Gegenwart von überschüssiger Schwefelsäure noch stattfindet, lässt sich daraus erklären, dass die Azobenzolsulfosäuren sehr starke Säuren sind, die beim Kampf um die Base mit der Schwefelsäure wohl in Concurrrenz treten können²⁾. Wir werden gleich sehen, dass dies bei der schwächeren Azobenzol-*p*-carbonsäure nicht mehr der Fall ist.

Azobenzol-*p*-carbonsäure, $C_6H_5.N:N.C_6H_4[4]COOH$, dargestellt durch Oxydation des Benzolazo *p*-toluols nach der von Jacobson und Steinbrenk angegebenen Methode³⁾, ist als freie Säure ebenfalls ein schwacher Farbstoff.

1 g lose Wolle wurde mit je 50 ccm einer wässrig-alkoholischen Auflösung von Azobenzol-*p*-carbonsäure, die im Liter 1.66 g Substanz enthielt, $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflusskühler gekocht.

- a) ohne Zusatz: Wolle gelb gefärbt;
- b) unter Zusatz von 0.016 g Natronlauge: Wolle farblos;
- c) unter Zusatz von 0.028 g Schwefelsäure: Wolle farblos.

Benzolazo-*p*-carbonsäure färbt also die Wolle durch Salzbildung mit der Faser; die Färbung wird durch geringe Mengen Natronlauge sowohl als Schwefelsäure gehindert.

¹⁾ Wir untersuchten aus hiesigen Geschäften bezogenes »Zephyrgarn« und fanden bei einer Portion, dass 10 g Wolle an 500 ccm heisses, destillirtes Wasser in einer halben Stunde so viel Säure abgaben, als 9 ccm $\frac{1}{10}$ -Natronlauge entsprechen; das von der Wolle ablaufende Wasser gab Schwefelsäure-reaction.

²⁾ Vgl. die Versuche Sisley's über Oxyazosulfosäuren: Bull. Soc. chim. [3] 25, 862 u. a. O.

³⁾ Ann. d. Chem. 303, 385.

2. *p*-Oxyazobenzol und *o,p*-Dioxyazobenzol.

Vergleicht man das färberische Verhalten der Azobenzolsulfosäuren und besonders auch der Azobenzolcarbonsäure mit dem des *p*-Oxy- und *o,p*-Dioxy-Azobenzols, so kommt man zu der Ueberzeugung, dass Letztere nicht durch Salzbildung auf der Faser fixirt sind; denn sie färben Wolle sowohl in neutraler Lösung, als bei Ueberschuss von Säure oder Natronlauge; wir bemerkten indessen schon früher (l. c. S. 4227 Anmerk.), dass man mit dem Alkalizusatz nicht zu weit gehen dürfe, da die Wolle von heisser, verdünnter Natronlauge stark angegriffen wird.

1 g lose Wolle, 0.05 g *p*-Oxyazobenzol, gelöst in 20 ccm Alkohol + 40 ccm Wasser; $\frac{3}{4}$ Stdn. bei 60–70° digerirt.

Versuch	1	2	3	4	5	6
Zusatz	—	0.95 SO ₄ H ₂	0.01 NaOH	0.02 NaOH	0.04 NaOH	0.06 NaOH
Färbung	normal	normal	normal	normal	abgeschwächt	abgeschwächt

Bei Versuch 6 war die Wolle sehr stark corrodirt. Uebrigens ist die Abschwächung der Färbung des *p*-Oxyazobenzols durch grösseren Natronlaugeüberschuss eine ziemlich beträchtliche, sodass nach dieser Richtung der genannte Farbstoff kein günstig gewähltes Beispiel für unsere Theorie ist.

Geeigneter erweist sich hierfür schon das 2.4-Dioxyazobenzol oder Benzolazoresorcin, welches Wolle und Seide röthlich gelb färbt.

4 g lose Wolle, 0.1 g Farbstoff in 200 ccm Flotte; bei Versuch 1 und 2 wurde mit 40-procentigem Alkohol $\frac{3}{4}$ Stdn. auf 60–70° erwärmt, bei den übrigen Versuchen mit Wasser $\frac{1}{2}$ Std. bei 100° digerirt.

Versuch	1	2	3	4	5	6
Zusatz	—	0.95 SO ₄ H ₂	0.04 NaOH	0.08 NaOH	0.12 NaOH	0.24 NaOH
Färbung	normal	normal	normal	normal	normal	abgeschwächt

Bei Versuch 6 war die Wolle stark corrodirt und die Färbung etwas abgeschwächt.

Ferner hat auch v. Georgievics (l. c.), durch unsere Untersuchungen veranlasst, Sulfosäuren von *o*- und *p*-Oxyazokörpern auf ihr Färbevermögen in alkalischem Bade geprüft; er nennt folgende 11 Azofarbstoffe, welche auch aus alkalischem Bade mit voller Farbe auf die Wollfaser ziehen: Orange I und II, Brillantorange G und R, Ponceau GG, Naphtylaminbraun, Azoosin, Echthroth A, Tuchroth G und B, Chromotrop 10 B. Demgegenüber führt v. Georgievics

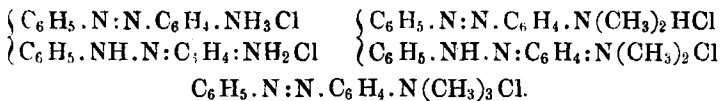
3 Oxyazosulfosäuren auf, die aus alkalischem Bade nicht färbten: Chromotrop 2 R, Cochenilleroth A, Azofuchsin B.

Der Umstand, dass einige *o*- und *p*-Oxyazokörper durch Alkali an der Verbindung mit der Wollfaser gehindert werden, kann nicht als Argument gegen unsere Theorie gelten. Denn wenngleich die Möglichkeit des Auftretens in desmotroper Chinonform Farbstoffe befähigt, sich mit der Faser anders als salzartig zu condensiren, so braucht eine derartige Verbindung doch nicht unter allen Umständen einzutreten.

Auch die von v. Georgievics als Argument gegen die chemische Theorie angeführte Ablösbarkeit des *p*-Oxyazobenzols von der Wollfaser mittels siedendem Alkohol¹⁾ im Extractionsapparat beweist nichts gegen die Annahme, dass der Farbstoff chemisch mit dem Faserstoff verbunden war. Nimmt man z. B. an, dass die Verbindung zwischen Faser- und Farb-Stoff eine »chinhydrone«-artige Addition des Fasermoleküls mit der chinoïden Form des Farbstoffmoleküls sei, so giebt es mannigfache Analogien dafür, dass derartige, durch Addition erfolgende Molekularcondensationen in einzelnen Fällen so labil sein können, dass sie durch einen Eingriff wie fortgesetztes Behandeln mit siedendem Alkohol rückläufig werden, während sie in anderen Fällen eine relativ grosse Beständigkeit aufweisen.

3. *m, m'*-Diamido- und *m, m'*-Tetramethyldiamido-Azobenzol, *p*-Azobenzoltrimethylammoniumhydroxyd.

Diese Substanzen sind wie die Azobenzol-Sulfosäuren und -Carbon-säuren zur Umlagerung in chinoïde Formen nicht befähigt: Die *m*-Amido-azokörper, weil metachinoïde Formen, soviel wir wissen, nicht existenz-fähig sind, die *p*-Azobenzoltrialkylammoniumderivate, weil die wan-derungsfähigen H-Atome sämtlich substituirt sind. Zur Erläuterung des Letzteren diene das folgende Schema, in welchem die desmotropen Formen des *p*-Amido- und *p*-Dimethylamido-Azobenzolchlorhydrates neben das *p*-Azobenzoltrimethylammoniumchlorid gestellt sind.

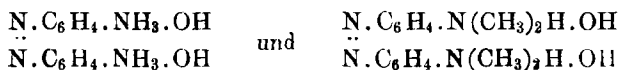


Die in der Ueberschrift genannten Substanzen färben daher nur durch Salzbildung mit der Woll- und Seiden-Faser.

¹⁾ Bekanntlich hat sich zuerst Witt durch die Beobachtung, dass ein mit Fuchsin gefärbter Seidenstrang durch Behandeln mit Alkohol entfärbt wird, veranlasst gesehen, die chemische Färbetheorie zu verlassen. Neuerdings hat v. Georgievics ähnliche Beobachtungen auch bei den Färbungen mit Pikrinsäure gemacht.

Die *p*-Benzolazotrimethylammoniumsalze hat kürzlich Vorländer untersucht¹⁾. Hr. Vorländer hatte die Güte, uns brieflich mitzutheilen, dass diese Salze nur geringe Faseraffinität hätten. Wir fanden dies bestätigt. Das *p*-Azobenzoltrimethylammoniumjodid lässt Wolle auch bei längerem Kochen in wässriger Lösung fast farblos. Stellt man aber durch Schütteln der Lösung des Jodids mit Silberoxyd eine Lösung der freien Ammoniumbase $C_6H_5.N_2.C_6H_4.N(CH_3)_3.OH$ dar, so färbt Letztere als starke Base die Wolle röthlich gelb; die Wolle bleibt aber wieder vollkommen farblos, wenn man zu der Lösung der Base die äquimolekulare Menge Salzsäure fügt. Hr. Vorländer hat, wie er uns freundlichst mittheilte, dieselben Resultate erhalten und wird sie an anderer Stelle veröffentlichen.

Während also das *p*-Azobenzoltrimethylammoniumhydroxyd färberisch das vollkommene Gegenstück zur *p*-Azobenzolsulfosäure bildet, liegen die Verhältnisse bei dem *m,m'*-Diamido- und *m,m'*-Tetramethyldiamido-Azobenzol etwas verwickelter, wie wir bereits in unserer ersten Publication über diesen Gegenstand angaben. Diese Substanzen sind verhältnissmässig schwache Basen, deren Chlorhydrate durch Wasser stark hydrolysiert werden; die Lösungen dieser Chlorhydrate färben daher, indem die durch Hydrolyse entstehenden Ammoniumhydroxyde:



sich salzartig mit der Wolle und Seide verbinden. Die Färbung hört jedoch auf, sobald genügend Salzsäure vorhanden ist, um die Hydrolyse der Chlorhydrate zurückzudrängen, ein Punkt, welcher bei Zusatz von 6—10 Mol. Salzsäure auf je ein Molekül der Basen erreicht ist.

4. *p*-Amido- und *p*-Dimethylamido-Azobenzol, Chrysoïdin, Bismarckbraun.

Diese Substanzen verhalten sich färberisch principiell anders als die im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen, basischen Azokörper. Sie färben auch bei sehr grossem Ueberschuss von Salzsäure mit theils nicht oder wenig vermindeter, theils sogar erheblich erhöhter Intensität im Vergleich zu den normalen Färbungen aus neutralem oder schwach saurem Bade.

Wir gaben in unserer früheren Mittheilung an, dass die Färbungen, welche *p*-Amido- und *p*-Dimethylamido-Azobenzol bei Gegenwart von wenig Säure geben, in ihrer Tiefe nicht vermindert werden, wenn man die Menge der Salzsäure auf 6, 12, 20 und 120 Mol. oder noch

¹⁾ Diese Berichte 36, 1486 [1903].

höhere Säureconcentrationen steigere. Hr. v. Georgievics bestreitet dies und glaubt durch seine Versuche erwiesen zu haben, dass färberisch ein principieller Unterschied zwischen *p*-Amidoazobenzol und *m,m'*-Diamidoazobenzol nicht bestehe. Die von Hrn. v. Georgievics angeführten Versuche berechtigen ihn nicht zu dieser Schlussfolgerung. Hr. v. Georgievics findet beim *p*-Amidoazobenzol schon bei Zusatz von 25 Mol. Salzsäure zum Färbebad eine Abnahme der Farbstoffaufnahme um rund 38 pCt. Die »quantitativen« Versuche des Hrn. v. Georgievics über die Menge des von der Wolle aufgenommenen Farbstoffs sind so genau, dass seine Zahlenangaben bis in die vierte Decimale gehen. Die Lectüre anderer Arbeiten des Hrn. v. Georgievics ergibt, dass er diese Resultate indirect auf colorimetrischem Wege gewinnt, indem er einen aliquoten Theil des Färbebades vor und nach der Färbung colorimetrisch vergleicht. Auch wir haben vorübergehend derartige Versuche zur quantitativen Bestimmung der aufgenommenen Farbstoffmenge angestellt; wir haben sie aufgegeben aus folgenden Ueberlegungen: 1. Der Farbstoff kann event. durch das Kochen mit verschiedenen Mengen Salzsäure zum kleinen Theil in verschiedener Weise zersetzt werden, wodurch die Nuance der Flotte beeinflusst werden kann. 2. Der Faserstoff kann in verschiedenen Beträge durch die Salzsäure hydrolysiert werden, und die sich lösenden Zersetzungsproducte können die Nuance beeinflussen. 3. Die Menge des Farbstoffs, welcher sich mechanisch auf der Faser niederschlägt und bei dem üblichen Spülen mit fließendem Wasser wieder abgelöst wird, daher für die Faserfärbung, aber auch für die Färbung der Flotte verloren geht, wird bei verschiedenem Säurezusatz zu den Bädern verschieden gross sein. Besonders dieser dritte Punkt ist nach unseren Erfahrungen von wesentlichem Einfluss. Wir haben uns daher, nachdem auch verschiedene andere analytische Methoden keine brauchbaren Resultate geliefert hatten, damit begnügt, die Nuancen der gefärbten Faserstränge nach gründlicher Spülung mit einander zu vergleichen. Es ist möglich, dass auch bei scheinbar gleich gefärbten Fasersträngen durch einwurfsfreie, quantitative Analyse noch eine Differenz der Farbstoffaufnahme nachgewiesen werden könnte; aber die Methode des Hrn. v. Georgievics ist aus den oben angeführten Gründen in diesem Falle nicht einwandfrei. Ueberdies aber sind kleine Differenzen in der aufgenommenen Farbstoffmenge für die vorliegende Frage garnicht wesentlich. Der principielle Unterschied beruht darin, dass *m,m'*-Diamido- und *m,m'*-Tetramethyldiamido-Azobenzol durch 10 Mol. Salzsäure, das *p*-Azobenzoltrimethylammoniumhydroxyd schon durch 1 Mol. Salzsäure am Färben vollkommen gehindert wird, während *p*-Amido- und *p*-Dimethylamido-Azobenzol auch in beliebig hoher Säureconcentration noch kräftig färben.

Die Untersuchung des *o,p*-Diamidoazobenzols oder Chrysoïdins und des Bismarckbrauns — bekanntlich ein Gemisch von *o,p,m'*-Triamidoazobenzol und *m*-Phenylenbis-azo-*o,p*-diamidobenzol —, hat sogar ergeben, dass die Färbung der Wolle und Seide mit diesen Farbstoffen durch hohe Säureconcentrationen erheblich vertieft wird:

4 g lose Wolle, 0.1 g Farbstoff in 200 ccm Flotte, $\frac{1}{2}$ Stunde bei Wasserbadtemperatur digerirt.

Salzsäuregehalt der Flotten			
ccm $\frac{2}{1}$ -n.-Salzsäure	0.5	10	30
Färbung der Wolle mit Chrysoïdin	hellorange	tieforange	tieforange
mit Bismarckbraun	hellbraun	tiefbraun	tiefbraun

Wir fassen unsere Ergebnisse schliesslich nochmals in folgende Sätze zusammen:

1. Die Färbungen, welche man mit Azobenzol-Sulfosäuren und -Carbonsäuren, sowie mit meta-amidirten Azobenzolen und quaternären Ammoniumbasen der Azoreihe erzielen kann, charakterisiren sich als normale Salzbildung.

2. Im Gegensatz dazu können die Färbungen mit den *o*- und *p*-amidirten Azobenzolen, sowie mit den meisten *o*- und *p*-Oxyazokörpern nicht oder nicht allein auf normaler Salzbildung beruhen.

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

Es soll im weiteren Verlauf unserer Untersuchungen das Verhalten der einfachen Abbauproducte von Wolle und Seide, also der Amidosäuren, gegen Chinon und die einfacheren Chinonabkömmlinge geprüft werden, um event. auf diesem Wege die Natur der Affinität zwischen Faser- und Farb-Stoff aufzuklären.