

639. G. v. Georgievics: Bemerkungen zu der Abhandlung von Binz und Schröter: Ueber die Theorie des Färbeprocesses¹⁾.

(Eingegangen am 5. November 1903)

In einer vor kurzem veröffentlichten Abhandlung²⁾ hatte ich eine von Binz und Schröter publicirte Arbeit über den Process des Färbens³⁾ einer kritischen Prüfung unterworfen, zu welcher ich durch die Wiederholung der Versuche von Binz und Schröter veranlasst worden war.

Die theilweise quantitative Durchführung dieser Versuche hatte nämlich ergeben, dass die diesbezüglichen Angaben der HHrn. Binz und Schröter nicht ganz der Wahrheit entsprechen, und dass mithin die daraus gezogenen Schlüsse der experimentellen Grundlage entbehren.

Binz und Schröter weisen nun meine Kritik als unberechtigt zurück, indem sie die Zuverlässigkeit und Genauigkeit der colorimetrischen Methode, welche mir zur Prüfung ihrer Versuche gedient hatte, anzweifeln.

Ich habe mich schon wiederholt über diese Methode geäußert und kann hier nur nochmals betonen, dass sie für das Studium von Färbeprocessen ganz unentbehrlich ist, da sie bei richtiger Ausführung ausgezeichnete Resultate liefert und besonders bei kleinen Farbstoffmengen, um die es sich ja hier handelt, durch keine andere Methode ersetzt werden kann. — Der Einwand, dass eine beim kochenden Färben eventuell eintretende Nuancenänderung des Farbbades die Bestimmung der in demselben enthaltenen Farbstoffmenge nachtheilig beeinflussen dürfte, ist vollkommen berechtigt. Ich kann aber auf Grund einer vieljährigen Erfahrung versichern, dass dieser Fall nicht häufig vorkommt, und dass auch dann die colorimetrische Methode, ausgeführt im Wolff'schen Apparat, viel genauere Resultate als irgend eine andere ergiebt. Der Fehler aber, welcher bei unveränderter Nuance des Farbbades gemacht wird, ist sehr klein und kann auf folgende Art ermittelt werden.

Man hätte eine Farblösung, die in ihrer Nuance mit der Vergleichslösung genau übereinstimmt. In diesem Falle kann man die Einstellung auf gleiche Farbtiefe in den Maasscylindern des Colorimeters auf 0.5 cem genau ausführen. Angenommen, es wäre bei der Durchführung der Bestimmung statt des richtigen Verhältnisses 50:50⁴⁾

¹⁾ Diese Berichte 36, 3008 [1903].

²⁾ Zeitschr. f. Farben- und Textil-Chemie, II. Jahrg., 215.

³⁾ Diese Berichte 35, 4225 [1902]. ⁴⁾ Als Beispiel angenommen.

etwa 50:51 ermittelt worden, so ergibt dies bei einem Gehalt von 0.05 g Farbstoff in 300 ccm einen Fehler in der fünften Decimalstelle.

Einen Belag für die Genauigkeit solcher Bestimmungen hatte ich schon im Jahre 1894 angegeben¹⁾; ich fand damals in einer Lösung von Indigodisulfosäure statt 0.001 g, 0.00099 g Farbstoff in 100 ccm.

Es war daher von den HHrn. Binz und Schröter, welche die colorimetrische Methode offenbar noch garnicht ernstlich geprüft haben, nicht berechtigt, die Genauigkeit und Zuverlässigkeit derselben in Zweifel zu ziehen, und wäre daher auch die etwas spöttisch klingende Bemerkung, dass »die quantitativen Versuche des Hrn. v. Georgievics so genau sind, dass seine Zahlenangaben bis in die 4. Decimale gehen«, besser unterblieben.

Ihr Bedenken, dass »die Menge des Farbstoffs, welcher sich mechanisch (1) auf der Faser niederschlägt und bei dem üblichen Spülen wieder abgelöst wird, daher für die Faserfärbung, aber auch für die Färbung der Flotte verloren geht, bei verschiedenem Säurezusatz zu den Bädern verschieden gross sein wird«, ist grundlos, denn jeder, der den Process des Färbens der Wolle im sauren Bad gut kennt, weiss, dass hier, wo man immer in klaren, verhältnissmässig sehr verdünnten Lösungen arbeitet, eine mechanische Ablagerung des Farbstoffs auf der Wolle im Sinne von Binz und Schröter nicht stattfindet. Ebenso bekannt ist es, dass beim Spülen saurer Färbungen gerade im Anfange (so lange die ganze, von der Wolle absorbirte Säure in ihr noch enthalten ist) weniger Farbstoff, als im weiteren Verlaufe des Spürens von der Faser abgewaschen wird²⁾.

Die Genauigkeit und Zuverlässigkeit der colorimetrischen Farbstoffbestimmung im Wolff'schen Apparat ist also wohl nicht zu bezweifeln; ungenaue Resultate giebt sie nur bei unrichtiger Ausführung.

Bei der Prüfung der Färbeversuche der HHrn. Binz und Schröter war nun aber dieser Umstand, ich meine die Genauigkeit der colorimetrischen Bestimmungsmethode, von geringem Belang! Die Versuche mit Oxyazobenzol habe auch ich nur qualitativ durchgeführt, denn die Unrichtigkeit der Angaben von Binz und Schröter war hier schon durch ein blosses Spülen der Färbungen mit Wasser constatarbar! Andererseits ist bei den Färbungen von *p*-Amidoazobenzol, welche ich quantitativ verfolgt habe, die Abnahme der Farbstoffaufnahme bei Vergrösserung der Acidität des Farbbades so bedeutend, dass eine, auch noch so ungeschickt durchgeführte colorimetrische Bestimmung die HH.

¹⁾ Monatsh. f. Chem. 1894, 706.

²⁾ Beim Färben in einem stark schwefelsauren Bad wird beim Spülen der Färbung im Anfange gar kein Farbstoff von der Faser abgelöst.

Binz und Schröter von der Unrichtigkeit ihrer gegentheiligen Angabe überzeugt hätte.

Aehnlich verhält es sich mit der von Binz und Schröter bestrittenen Aufnahme von Azobenzol-*p*-sulfosäure durch Wolle aus neutraler Lösung. Man braucht diesen Versuch nicht einmal quantitativ durchzuführen, da schon der Vergleich der gefärbten Probe mit dem ungefärbten Material sofort erkennen lässt, dass hier eine Farbstoffaufnahme stattgefunden hat.

Die von Binz und Schröter an mich gestellte Frage, ob ich die zu diesem Versuch verwendete Wolle auf Schwefelsäure geprüft habe, muss ich mit Nein beantworten. Ich habe diese Prüfung nicht vorgenommen, weil nur eine geschwefelte oder carbonisirte Wolle Schwefelsäure enthalten kann und ein solches Material für Färbversuche nicht benutzt werden darf. Zephirgarne, welche Binz und Schröter als Beispiel einer schwefelsäurehaltigen Wolle anführen, werden nun bekanntlich mit schwefliger Säure gebleicht und sind daher für derartige Versuche nicht gut geeignet. Das hätte den HHrn. Binz und Schröter bekannt sein können.

Um aber den gegen meinen Versuch gemachten Einwand ganz zu entkräften, habe ich denselben mit einem reinen Kammgarn¹⁾ wiederholt, das sich bei der Prüfung auf Reinheit als vollkommen säurefrei erwiesen hatte.

5 g Garn wurden 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 nöthige Menge Natronlauge (1 Mol. Natronlauge auf 1 Mol. der Farbsäure) enthielt, während einer Stunde am Rückflusskühler gekocht. Das Garn wurde im abkühlenden Bade belassen und am nächsten Tage die Menge des im Farbbade verbliebenen Farbstoffes im Colorimeter von Wolff bestimmt. Angewendete Lösungen: a) 1 ccm Typelösung (von der Stärke des Farbbades vor dem Färben) in 100 ccm Wasser, b) 1 ccm Farbflotte in 100 ccm. Verhältniss der Volumina in den Colorimetercylindern = 57:64.

Das Farbbad enthielt also noch 0.28 g Farbstoff; von der Wolle wurden daher 0.085 g Farbstoff aufgenommen.

Das Resultat war das erwartete: Aus einer Lösung von azobenzol-*p*-sulfosäurem Natrium nimmt die Schafwollfaser, entgegen den Angaben von Binz und Schröter, eine colorimetrisch leicht bestimmbare Menge Farbstoff auf, wovon man sich übrigens auch, wie schon gesagt, ohne eine quantitative Untersuchung der Farbflotte, durch den blossen Vergleich der gefärbten Probe mit dem ungefärbten Material leicht überzeugen kann.

¹⁾ Für diesen Versuch hatte ich früher eine feine La Plata-Wolle in loser Form verwendet.

Ich habe Hrn. Binz die betreffenden Proben eingesandt, damit er sich selbst von der Richtigkeit meiner Angabe überzeugen möge.

Schliesslich noch ein Wort über die Färbungen des *p*-Oxyazobenzols auf Wolle, welche nach Binz und Schröter aus einer chemischen Verbindung des Oxyazobenzols mit der Wollsubstanz bestehen soll.

Ich hatte früher¹⁾ nachgewiesen, dass in der Lösung, welche man beim Extrahiren einer solchen Färbung mit Alkohol erhält, das Oxyazobenzol in freier Form enthalten ist.

Eine Zerlegung der von Binz und Schröter angenommenen Verbindung von Wollsubstanz und Oxyazobenzol konnte im Hinblick auf den Umstand, dass diese Färbung gegen kochendes Wasser (das natürlich eine entsprechende Menge Oxyazobenzol enthalten muss) vollkommen widerstandsfähig ist, nicht angenommen werden, und ich glaubte hiermit den Beweis erbracht zu haben, dass das Oxyazobenzol in seinen Wollfärbungen in freiem Zustande und nicht in chemischer Bindung mit der Substanz der Wolle enthalten sei.

Binz und Schröter lassen nun aber diesen Beweis nicht gelten, indem sie es für möglich halten, dass beim Extrahiren der genannten Färbung mit Alkohol eine Zerlegung der Verbindung *p*-Oxyazobenzol-Wollsubstanz durch Alkoholyse stattgefunden haben könnte!

Als Entgegnung auf diesen kaum discutirbaren Einwurf führe ich an, dass die Wiederholung des obigen Versuchs mit Benzol als Lösungsmittel ganz dasselbe Resultat ergeben hat. Das *p*-Oxyazobenzol ist also in seinen Wollfärbungen im freien Zustande erhalten.

Oder sollte vielleicht auch Benzol die Eigenschaft haben, die von Binz und Schröter angenommene Verbindung von *p*-Oxyazobenzol und Wollsubstanz zu zerlegen?

Bielitz, K. K. Staatsgewerbeschule.

¹⁾ loc. cit.