

## 111. J. Traube: Zur Theorie der Färbung.

(Eingegangen am 12. Mai 1915.)

In einer Arbeit von Traube und Köhler: Über Farbstoffe, welche sich im wesentlichen mit biologischen Problemen beschäftigt, und welche etwa gleichzeitig in der von mir herausgegebenen Intern. Ztschr. f. phys.-chem. Biol. erscheinen wird, bin ich zu Feststellungen gelangt, die mir für die Theorie der Färbung und vielleicht auch für die Färbungstechnik nicht unwichtig erscheinen und an dieser Stelle veröffentlicht werden mögen.

Bei der Untersuchung von 65 Farbstoffen hat sich ergeben, daß basische Farbstoffe fast allgemein eutquellend auf ein Gelatinegel wirken, während saure Farbstoffe meist quellend wirken. Hiermit ist ein neuer Faktor gefunden worden, der sicherlich in den Theorien der Färbung nicht vernachlässigt werden darf, denn aus einer vorangehenden Arbeit von mir und Köhler in der obigen Zeitschrift: Über die Bildungs- und Lösungsgeschwindigkeit sowie Quellung von Gelen<sup>1)</sup>, folgt, daß das, was für Gelatine gefunden wurde, auch ohne weiteres auf andere Gele, also auch auf die gequollenen Fasern, übertragen werden darf.

Der Quellungsgrad der Gelatine wurde in der Weise bestimmt, daß man die Geschwindigkeit feststellte, mit welcher ein Gelatinegel bei bestimmter Temperatur in den Hydrosolzustand übergeht. Dieser Punkt konnte mit Hilfe kleiner Glaskügelchen, welche beim Schmelzen des Geles untersanken, leicht festgestellt werden. Wie schon aus früheren Arbeiten von Pauli und anderen<sup>2)</sup> sowie von mir und Köhler l. c. geschlossen werden kann, ist die Lösungsgeschwindigkeit eines Gels als ein Quellungsvorgang aufzufassen. Je mehr ein Stoff die Lösungsgeschwindigkeit eines Gels beschleunigt oder verzögert, um so größer sind seine quellenden oder entquellenden Eigenschaften diesen und vielen anderen Gelen gegenüber.

Indem ich auf die ausführliche Tabelle in der oben genannten Arbeit verweise, seien hier nur einige wenige Beispiele veröffentlicht.

Als zunächst ein 2,4-proz. Gelatinegel (aus neutraler recht reiner Nelson-Gelatine) in Reagensgläsern in einem Thermostaten bei 26° geschmolzen wurde, wurden die folgenden Schmelzzeiten nach den in Stunden angegebenen Herstellungszeiten der Gele gefunden:

	nach 1 Stde.	nach 2 Stdn.	nach 24 Stdn.	nach 48 Stdn.	nach 75 Stdn.	nach 120 Stdn.
Minuten	4,5	10	15	20	29	95

<sup>1)</sup> Traube und Köhler, Intern. Ztschr. f. phys.-chem. Biol. 2, 42 [1915].

<sup>2)</sup> Vergl. l. c. S. 75.

Bei der Instabilität kolloidaler Gel-Systeme haben diese Zahlen keine absolute Bedeutung, aber sie zeigen, daß die bekannte — Hysterese — eines Gelatine-Gels und anderer Gele einem Entquellungs-  
vorgange entspricht, der sicherlich mit strukturellen Änderungen der Gele zusammenhängt.

Die folgende Tabelle enthält die Schmelzzeiten einiger Farbstoff-  
Gele. 4 ccm einer 6-proz. Gelatinelösung wurden mit 6 ccm 0.1-proz. Farbstofflösung<sup>1)</sup> bezw. Wasser vermischt.

	nach 24 Stdn.	nach 72 Stdn.
Nachtblau . . . . .	22 Minuten	47 Minuten
Rhodamin B . . . . .	13 »	30 »
Rose bengale AT . . . . .	14.5 »	35 »
Benzopurpurin B . . . . .	13 »	26 »
Anthrachinongrün GXN . . . . .	13.5 »	21 »
Wasser . . . . .	15 »	29 »

Man erkennt, daß das basische hochkolloidale Nachtblau stark entquellend wirkt, ebenso nach längerer Zeit das saure Rose bengale, daß dagegen die sauren Farbstoffe Benzopurpurin und Anthrachinongrün stark quellende Wirkung haben, während das sehr schwach basische Rhodamin B eine sehr geringe Wirkung ausübt. Nach etwa 100 Stunden sind die entquellenden Wirkungen von Nachtblau und Rose bengale noch weitaus stärker. In derselben Weise wirken mehr oder weniger entquellend die basischen Farbstoffe Indazin M, Malachitgrün BX, Nilblau, Krystallviolett, Chrysanilin S, Gentianaviolett BR, Diamantphosphin R, Safranin G, Fuchsin, Thioninblau, Methylgrün, Methylengrün BX, Bismarckbraun, Tanninheliotrop, Neutralrot, Neublau R, Toluidinblau, Naphthindon 2B, Isaminblau, Viktoriablauf B, sowie die sauren Farbstoffe: Erythrosin, Rose bengale, Echtrot, Azoblauf, Thiocarmin R, Brillantwalkblau.

Mehr oder weniger quellend wirken die sauren Farbstoffe: Krystallponceau, Kongorot, Orange I, Methylorange, Wollviolett S, Eosin, Säureviolett 6BS, Trypanrot, Indigocarmin, Naphtholgrün B, Anthrachinongrün GXN, Benzopurpurin B, Diaminblau 3B, Naphtholgelb S, Säuregrün, Martiusgelb, Chinolingelb, Azorubin S, Bordeaux R, und keine erheblichere Wirkung wurde gefunden für die Farbstoffe: Methylenblau, Rhodamin B, Chrysoidin S, Tetracyanol SF, Formylviolett, Patentblau V, Cyanolgrün 6G, Cyanol FF, Guinea-grün B, Brillantkongo, Pikrisäure, Echtbraun G, Lichtgrün S, Alizarinsaphiol, Wasserblau und Heliotrop 2B.

<sup>1)</sup> Die Farbstoffe verdanke ich, soweit sie nicht von der Firma Kahlbaum bezogen wurden, der Badischen Anilin- und Sodafabrik sowie der Firma Leopold Cassella & Co.

Durch besondere Versuche wurde festgestellt, daß die in manchen Farbstoffen vorhandenen Unreinheiten, wie Dextrin in basischen Farbstoffen, sowie Natriumsalze in den sauren Farbstoffen nicht als Ursache dieser Ergebnisse in Betracht kommen. Selbst 1% Dextrin beeinflußt die Lösungsgeschwindigkeit des Gelatine-Gels kaum nachweisbar und ebenso nicht die in Betracht kommenden Mengen von Natriumsulfat usw.

Die quellenden und entquellenden Eigenschaften der Farbstoffe kann man auch erkennen, wenn man die Farbstoff-Gele längere Zeit, etwa 8 Tage lang, an der Luft stehen läßt. Die basischen Farbstoffe, sowie Farbstoffe wie Phloxin, Erythrosin, Rose bengale und Azoblau verflüssigen sich nicht, während die quellenden Farbstoff-Gele sich mehr oder weniger durch Aufnahme von Feuchtigkeit an der Oberfläche verflüssigen, wobei naturgemäß auch bacilläre Wirkungen zu berücksichtigen sind.

Der Grad der entquellenden bzw. quellenden Wirkungen der Farbstoffe ist natürlich sehr verschieden. Vielfach kann man sagen, daß hochkolloidale Farbstoffe (wie Nachtblau, Viktoriablau, Naphthindon, Neublau usw.) stark entquellend wirken, während stark disperse Farbstoffe (wie Methylenblau usw.) kaum entquellende Eigenschaften besitzen.

Entquellende Farbstoffe werden im allgemeinen die Tendenz haben, sich auf der Oberfläche der gequollenen Gele niederzuschlagen, um so leichter, je kolloidaler sie sind, während quellende Farbstoffe mehr die Tendenz haben — sofern sie nicht hinreichend kolloidal sind (wie Kongorot, Benzopurpurin usw.) — in die Gele und die gequollenen Fasern einzudringen. Will man dieses Eindringen verhindern und eine bessere Färbung erzielen, so ist man genötigt, durch — Beizen — kolloidale Niederschläge zu erzeugen oder durch Zusatz von Hilfssäuren oder sauren Salzen zu sauren Farbstoffen bzw. Alkalien zu basischen Farbstoffen eine Verringerung der Dispersität herbeizuführen.

Es kam mir darauf an, von biologischen und farbtheoretischen Gesichtspunkten ausgehend, das Eindringen der Farbstoffe in gequollene Gele zu untersuchen, und es wurden für die von mir untersuchten Farbstoffe daher die Diffusionsgrößen und Diffusionsgeschwindigkeiten bestimmt, indem in gleichweiten Reagensgläsern 10-proz. erstarrte Gelatine mit 0.1-proz. Farbstofflösungen in gleicher Höhe überschichtet wurde.

Hierbei zeigte sich, daß hochkolloidale Farbstoffe, wie Nachtblau, Viktoriablau, Naphthindon, Wasserblau, Kongorot und Azoblau, überhaupt nicht eindringen, etwas mehr kolloidale Farbstoffe, wie Helio-

trop, Brillantwolkblau, Benzopurpurin, Diaminblau, Guineagrün, Bordeaux, Naphtholgrün, Neublau usw., die in 24 Stunden 2—4 mm tief eindringen, während disperse Farbstoffe, wie Methylenblau, Rhodamin B, Chrysoidin, Safranin, Martiusgelb, Naphtholgelb, Wollviolett, Cyanolgrün, Orange I usw., in das Gel sehr erheblich (10—16 mm in 24 Stunden) hineindiffundierten<sup>1)</sup>.

Man darf aber nicht ohne weiteres in allen Fällen aus der Diffusionsgröße auf die Dispersität schließen, denn für entquellende und quellende Farbstoffe ändert sich ja das Milieu allmählich in ganz verschiedener Weise, und es wird daher bei entquellenden Farbstoffen häufig ein hoher Kolloidzustand vorgetäuscht, wo derselbe in Wirklichkeit nicht vorhanden ist. Bechholds Prinzip der Ultrafiltration ist daher in diesen und anderen Fällen mit Vorsicht anzuwenden.

Bei den Diffusionsversuchen wurden stets in einem engen Reagensglase 5 ccm 10-proz. Gelatinelösung mit 1 ccm 0.1-proz. Farbstofflösung überschichtet. Sehr bemerkenswert ist nun, daß bei hochkolloidalen Farbstoffen, wie Azoblau, Naphthindon, Isaminblau, Neublau, Wasserblau, Kongoblau, Viktoriablau usw., nach einigen Tagen eine völlige oder fast völlige Entfärbung der Flüssigkeitsschicht stattfand und aller oder nahezu sämtlicher Farbstoff sich als dicke Kruste auf der Geloberfläche festgesetzt hatte. Selbst beim Schütteln gelingt es nicht, die Flüssigkeitsschicht wieder zu färben.

Hier haben wir eine vortreffliche Veranschaulichung des Färbevorganges. Die Gelatine wird — echt — gefärbt, ohne daß Farbstoff eindringt, und ohne Beize. Der kolloidale Farbstoff aggregiert sich, und man versteht, daß hier von einer Verteilung nach Henrys Gesetz zwischen zwei Phasen nicht die Rede sein kann. Die Gelatine zieht den Farbstoff zu sich heran. Parallelversuche zeigten, daß die Farblösung als solche, auch wenn sie kleine Mengen Gelatine gelöst enthielt, beliebig lange Zeit den Farbstoff in Suspension erhält.

Bekanntlich stehen sich in Bezug auf die Theorie der Färbung noch immer im wesentlichen zwei Theorien gegenüber:

Die chemische Schule nimmt an, daß die Färbevorgänge chemischer Art sind, daß die Fasern, je nachdem sie Farbstoff-Kationen oder -Anionen auf sich vereinen, ihre sauren bzw. basischen Radikale wirken lassen.

Weit mehr Anhänger dürfte gegenwärtig diejenige Schule haben, der auch ich angehöre, welche den Färbevorgang als einen kolloi-

<sup>1)</sup> s. die ausführliche Tabelle in der gleichzeitig in der Intern. Ztschr. f. phys.-chem. Biol. erscheinenden Abhandlung von Traube und Köhler: Über Farbstoffe.

dalen Vorgang ansieht, der nur insofern chemisch ist, als vielfach die Farbsalze bei der Fixierung durch die elektronegativ oder elektro-positiv geladenen Fasern eine Zersetzung erfahren. Die wichtigste Vorbedingung ist eine genügende Quellung der Fasern. Diese Quellung kann wesentlich erhöht werden durch Zusatz von Säuren oder Alkalien.

Ist der Farbstoff genügend kolloidal, und wirkt derselbe stark entquellend, so wird vielfach, gleichgültig ob derselbe basisch oder sauer ist, eine Adsorption unter Aggregation an der Faseroberfläche erfolgen, ohne daß man nötig hat, durch Zusatz von Salzen, Säuren oder Alkalien zum Farbbade oder Anwendung von Beizen nachzuhelfen.

Prüfen wir nun, wie die verschiedenen Zusatzstoffe wirken:

In Bezug auf die Wirkung der Beizen (Aluminiumsalze, Tannin usw.) brauchen wir ja nur auf die Erfahrung der Kolloidchemie hinzuweisen, daß dreiwertige Ionen wie Aluminium, Chrom usw. auf anionische Kolloide am stärksten flockend wirken, während Tannin — in gewissen Fällen auch Salzionen wie Rhodan usw. — auf Farbstoffkationen eine stark fällende Wirkung ausüben. In dieser Beziehung sei auf meine frühere Veröffentlichung: *Über Oberflächen-spannung und Flockung kolloider Systeme*<sup>1)</sup> hingewiesen.

Erwünscht schien es mir aber, eingehende Versuche über die Wirkung von Säuren auf saure Farbstoffe sowie Basen auf basische Farbstoffe anzustellen, denn bekanntlich setzt man vielfach sauren Farbstoffen sogenannte Hilfssäuren oder saures Natriumsulfat zu, während man gewissen basischen Farbstoffen Natriumcarbonat usw. hinzufügt.

Ich wählte zunächst das weniger kolloidale Krystallponceau (s. Tabelle I).

Wenn man von der Anfangsgeschwindigkeit absieht, so erkennt man, daß die Diffusionsfähigkeit durch den Schwefelsäurezusatz abnimmt, und zwar am meisten für die Lösungen 4—6. Gleichzeitig wird die Färbung der über dem Gelatine-Gel befindlichen Farbstofflösung in demselben Maße heller und ebenso erkennt man, daß in demselben Maße dort, wo die Diffusionsgeschwindigkeit am geringsten ist und die Färbung am hellsten, sich ein entsprechender Farbbelag an der Grenzfläche abscheidet. Man kann also durch derartige Versuche praktische Fingerzeige erhalten über den zweckmäßigsten Zusatz von Hilfssäuren usw. und ihren Wirkungsgrad.

<sup>1)</sup> Kolloidchem. Beihefte 3, 237 [1912].

Tabelle I. Krystallponceau.

	6-prozentiges Gelatinegel	Diffusionshöhen				Farbe
		nach 24 Stdn.		nach 72 Stdn.		
		mm	mm	mm	mm	
1.	+ 1 ccm 0.1% Farbstofflös. + 1 ccm H <sub>2</sub> O.	1.5	9.5	18	rot	
2.	+ 1 » 0.1% » + 1 » 1 <i>n</i> -H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	5	7	12	fast ebenso	
3.	+ 1 » 0.1% » + 0.5 » 1 <i>n</i> -H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.5 ccm H <sub>2</sub> O.	4.5	9	11	belleres rosa	
4.	+ 1 » 0.1% » + 1 » 0.1 <i>n</i> -H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	1	5	9	» » »	
5.	+ 1 » 0.1% » + 0.8 » 0.1 <i>n</i> -H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.2 ccm H <sub>2</sub> O.	1.5	4.5	9	» » »	
6.	+ 1 » 0.1% » + 0.6 » 0.1 <i>n</i> -H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.4 » » ».	1	5	9	» » »	
7.	+ 1 » 0.1% » + 0.4 » 0.1 <i>n</i> -H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.6 » » ».	1	5.5	10	» » »	
8.	+ 1 » 0.1% » + 0.2 » 0.1 <i>n</i> -H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.8 » » ».	1	6	11	etwas dunkler	
9.	+ 1 » 0.1% » + 1 » 0.5 <i>n</i> -Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	3	12	10	» » »	
10.	+ 1 » 0.1% » + 0.8 » 0.5 <i>n</i> -Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.2 ccm 1 <i>n</i> -H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	1.5	7	10	heller	

Tabelle II.

	6-prozentiges Gelatinegel	Diffusionshöhen nach 24 Stunden					
		Naphthol-gelb S		Woll-violett S		Säuregrün Guineagrün	
		mm	mm	mm	mm	mm	mm
1.	+ 1 ccm 0.1% Farbstofflös. + 1 ccm H <sub>2</sub> O.	15	15	15	5	4	10
2.	+ 1 » 0.1% » + 1 » 1 <i>n</i> -H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	17	16	16	20	10	10
3.	+ 1 » 0.1% » + 0.5 ccm 1 <i>n</i> -H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.5 ccm H <sub>2</sub> O.	17	16	16	12	9	8
4.	+ 1 » 0.1% » + 0.25 » 1 <i>n</i> -H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.75 » » ».	15	14	14	10	8	6
5.	+ 1 » 0.1% » + 1 » 0.1 <i>n</i> -H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	14	13	13	7	6	6
6.	+ 1 » 0.1% » + 0.75 » 0.1 <i>n</i> -H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.25 ccm H <sub>2</sub> O.	11	9	9	7	6	6
7.	+ 1 » 0.1% » + 0.5 » 0.1 <i>n</i> -H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.5 » » ».	10	9	9	4	6	6
8.	+ 1 » 0.1% » + 0.25 » 0.1 <i>n</i> -H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.75 » » ».	12	11	11	4	6	6
9.	+ 1 » 0.1% » + 1 » 0.5 <i>n</i> -Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	—	—	—	—	—	—
10.	+ 1 » 0.1% » + 0.75 » 0.5 <i>n</i> -Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.25 ccm 1 <i>n</i> -H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	—	—	—	—	—	—

Wenn auch beim Krystallponceau (siehe weiter unten) keine ultramikroskopischen Messungen ausgeführt worden sind, so unterliegt es keinem Zweifel, daß durch den Schwefelsäurezusatz und den Übergang des sulfosauren Salzes in die freie Sulfosäure eine Verringerung der Dispersität stattgefunden hat, etwa ebenso, wie eine Verminderung der Dispersität stattfindet beim Übergang von Alkaloidsalzen in die freien Alkaloide durch Zusatz von Alkali<sup>1)</sup>.

Man kann aus der Verschiebung des Meniskus im Reagensglase direkt den Grad der Quellung bestimmen und da ist es sehr merkwürdig, daß gerade bei den Konzentrationen der Schwefelsäure, welche in der Nähe des Quellungsmaximums liegen (0.02 Mol pro Liter)<sup>2)</sup>, die Dispersität am geringsten ist. Salze, wie Natriumsulfat, wirken entquellend auf das Gelatine-Gel, wie man das auch deutlich an der Verschiebung des Meniskus erkennen konnte; mit dieser entgegengesetzten Wirkung muß wohl ihre besondere Wirkung in der Färbetechnik zusammenhängen. Andererseits wirkt Natriumsulfat auch wie man hier und da in den Fällen weiter unten an den etwas helleren Färbungen der Lösungen schon feststellen kann, und wie die ultramikroskopische Untersuchung gelehrt hat, stets oder meist aggregierend auf den Farbstoff.

Pelet-Jolivet hat in seinem ausgezeichneten Buche »Über die Theorie des Färbeprozesses«, Dresden 1910, Adsorptionsversuche beschrieben von Krystallponceau an Kohle mit und ohne Zusatz von Schwefelsäure. Die Ergebnisse entsprechen vollständig dem, was hier gefunden wurde. Die Adsorption nimmt zu beim Zusatz von Schwefelsäure.

In Tabelle II finden sich für die beiden gut diffundierenden Farbstoffe Naphtholgelb S und Wollviolett S sowie die beiden wenig gut diffundierenden Farbstoffe Säuregrün und Guineagrün die Diffusionshöhen.

Auch hier geht in allen Fällen die Färbung der oberen Farbstofflösung, sowie die Abscheidung an den Phasengrenzflächen der Diffusionsgröße parallel. Bei den einzelnen Farbstoffen sind aber in dieser Beziehung Unterschiede vorhanden, die mich vermuten lassen, daß man in der praktischen Färberei durch derartige Gelatineversuche Erfahrungen sammeln kann, ob und in welchem Maße im gegebenen

<sup>1)</sup> Vergl. Traube und Onodera, Intern. Zeitschr. f. phys.-chem. Biol. 1, 35 [1914].

<sup>2)</sup> Vergl. Traube und Köhler, ebenda 2, 63 [1915].

Tabelle III.

6 prozentiges Gelatinegel		Echtrot		Diamminreinblau	
		Farbe		Farbe	
		nach 24 Stunden	nach 48 Stunden	nach 24 Stunden	nach 48 Stunden
Diffusionshöhe nach 24 Stunden mm		Diffusionshöhe nach 24 Stunden mm		Diffusionshöhe nach 24 Stunden mm	
1.	+ 1 cem 0.1% Farbstoffl. + 1 cem H <sub>2</sub> O . . . . .	4.0	dunkelrot	3	schwarzviolett
2.	+ 1 » 0.1% » + 1 » 1n-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	0.5	hellrosa	0	dunkelviolett
3.	+ 1 » 0.1% » + 0.5 » 1n-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.5 cem H <sub>2</sub> O . . . . .	0.5	» » »	0	hellviolett
4.	+ 1 » 0.1% » + 0.25 » 1n-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.75 » » . . . . .	0.5	» » »	0	» » »
5.	+ 1 » 0.1% » + 1 » 0.1n-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	0.5	» » »	0	» » »
6.	+ 1 » 0.1% » + 0.75 » 0.1n-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.25cemH <sub>2</sub> O . . . . .	0.5	» » »	0	» » »
7.	+ 1 » 0.1% » + 0.5 » 0.1n-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.5 » » . . . . .	0.5	hellrosa	0	violett
8.	+ 1 » 0.1% » + 0.25 » 0.1n-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.75 » » . . . . .	0.5	etwas dunkler dunkelrot	0	dunkelviolett
9.	+ 1 » 0.1% » + 1 » 0.5n-Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	6	rot(heller als 1)	4	dunkelviolett, aber heller als 1
10.	+ 1 » 0.1% » + 0.75 » 0.5n-Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.25 cem 1n-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	2	hellrosa	1	hellviolett

Tabelle IV. Methylenblau.

6-prozentiges Gelatinegel		Diffusionshöhe nach		Farbe nach 24 Stunden
		24 Stunden	48 Stunden	
		1.	+ 0.5 cem 0.2-proz. Farbstoffl. + 2 cem H <sub>2</sub> O . . . . .	12 (8) mm
2.	+ 0.5 » 0.2 » + 2 » 0.5n-KOH . . . . .	8 (5) »	10 (5.5) »	durchsichtig blau
3.	+ 0.5 » 0.2 » + 1.5 » 0.5n-KOH + 0.5 cem H <sub>2</sub> O . . . . .	8 (6) »	11 (8) »	etwas heller blau
4.	+ 0.5 » 0.2 » + 1 » 0.5n-KOH + 1 » » . . . . .	8 (6) »	12 (8) »	noch heller blau
5.	+ 0.5 » 0.2 » + 0.5 » 0.5n-KOH + 1.5 » » . . . . .	10 (6) »	14 (10) »	ebenso
6.	+ 0.5 » 0.2 » + 0.25 cem 0.5n-KOH + 1.75 cem H <sub>2</sub> O . . . . .	10 (6) »	12 (7) »	ebenso



Falle ein bestimmter Zusatz einer Hilfssäure, Beize usw. angezeigt ist<sup>1)</sup>.

Besonders charakteristisch für die Wirkung der Hilfssäure sind die Versuche mit den stark kolloidalen Farbstoffen Echtrot B und Diaminreinblau 3 B (s. Tabelle III).

Man achte auf die Färbung. Ultramikroskopische Untersuchungen ergaben, daß die Diaminblau-Lösungen eine sehr große Anzahl winziger, schnell beweglicher Submikronen im Gesichtsfelde zeigten, während bei Zusatz von Schwefelsäure nur große ruhende Teilchen beobachtet wurden. Echtrot-Lösungen zeigten als solche eine größere Anzahl beweglicher Teilchen, die wesentlich größer waren als bei Diaminreinblau. Bei Schwefelsäurezusatz wurden nur ruhende Teilchen beobachtet.

Wenn man einem basischen Farbstoffe wie Methylenblau Alkali zusetzt, so wird, wie Pelet-Jolivet gezeigt hat, die Adsorption an Kohle wesentlich vergrößert. Diesem Befunde entsprechen durchaus die in Tabelle IV enthaltenen Ergebnisse. Über die in Klammern gesetzten Diffusionshöhen vergl. die ausführliche Mitteilung l. c.

Die Dispersität des Methylenblaus wird durch Alkali in derselben Weise verringert wie die Dispersität von Alkaloidsalzen.

Alles in allem haben wir danach zum mindesten im allgemeinen den Färbvorgang als einen kolloidchemischen Vorgang aufzufassen. Die Fasern haben im wesentlichen die Eigenschaften eines im allgemeinen elektronegativ geladenen Gels von verschiedenem Quellungsgrade. Die Quellung wird in erster Linie erhöht durch saure und basische Stoffe im Farbbade. Gespeichert werden am besten hochkolloidale Farbstoffe und solche, welche entquellende Eigenschaften haben. Quellende Farbstoffe von größerer Dispersität haben die Tendenz, in die gequollene Faser einzudringen und sich darin zu lösen. Jede Erhöhung der Dispersität durch Zusatz von Alkali bei basischen Farbstoffen und Säuren oder sauren Salzen bei sauren Farbstoffen wirkt auf die Speicherung günstig. Von einer Verteilung nach Henrys Gesetze kann schon deshalb nicht die Rede sein, weil der Farbstoff auf der Faseroberfläche in aggregiertem Zustande adsorbiert und nicht gelöst ist, soweit er nicht in die Faser eindringt. Die Lösungstheorie von Witt ist für die stärker kolloidalen Farbstoffe nicht zutreffend.

<sup>1)</sup> Wenn auch meine Versuche sich naturgemäß auf niedere Temperaturen beziehen, während man in der Färbpraxis es meist mit höheren Temperaturen zu tun hat, so darf man doch wohl annehmen, daß die wesentlichen Feststellungen dieser Arbeit auch für höhere Temperaturen gelten.