

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

71. Jahrg. Nr. 4. — Abteilung B (Abhandlungen), S. 707–922 — 6. April.

114. Deodata Krüger und Herta Rudow: Spektrographische Untersuchungen an substantiven Färbungen von Cellulosefolien (Heliozell und Cuprophan)¹⁾.

[Aus Berlin eingegangen am 25. Januar 1938.]

Die Aufnahme substantiver Farbstoffe durch Cellulose wird wohl heute allgemein als Adsorptionsvorgang unter Betätigung von Nebervalenzen aufgefaßt. Nachdem in den letzten Jahren Messungen der Lichtabsorption von verschiedener Seite, insbesondere von de Boer, Scheibe und Mitarbeitern, zur Erforschung von Adsorptionsvorgängen sowie zum Nachweis von Solvations- und Polymerisationsvorgängen in Farbstofflösungen herangezogen worden sind, erschien es von Interesse, auch den Veränderungen des Absorptionsspektrums substantiver Farbstoffe bei ihrer intracellulären Einlagerung in Cellulose nachzugehen.

Es wurden folgende Farbstoffe eingehender untersucht²⁾: Congo-corinth G, Diaminblau AZ, Erica B konz., Benzochtscharlach 8 BS, Dianilblau G, Benzoazurin G, Columbiablau G, Brillant-azurin B, Chicagoblau B. Die Auswahl der Farbstoffe erfolgte vorwiegend unter dem Gesichtspunkte, den Arbeiten von Neale³⁾ eine weitere Charakterisierung der Farbstoffe entnehmen zu können. Die Farbstoffe wurden nach dem Verfahren von C. Robinson und H. A. T. Mills⁴⁾ gereinigt; sie liegen dann in Form der Na-Salze vor.

Die benutzten Heliozell-Folien⁵⁾ hatten ein Quadratmetergewicht von 30 g und eine Stärke von 0.02 mm. Sie wurden teils nur mit destilliertem Wasser gewaschen, teils durch Behandlung mit verd. Salzsäure und gründliches Waschen mit destilliertem Wasser von den an Carboxylgruppen der Cellulose gebundenen Kationen befreit⁶⁾.

¹⁾ Die Absorptionsmessungen wurden in der Abteilung für Glasforschung am Kaiser-Wilhelm-Institut für Silikatforschung ausgeführt.

²⁾ Den Firmen (I.-G. Farbenindustrie A.-G., Werk Leverkusen; Chem. Fabrik vorm. Sandoz, Basel), die die Farbstoffe in liebenswürdiger Weise zur Verfügung stellten, sei an dieser Stelle bestens gedankt.

³⁾ vergl. die Zusammenstellung bei Neale, Journ. Soc. Dyers Colourists **52**, 252 [1936]. ⁴⁾ Proceed. Roy. Soc. London, Ser. A **131**, 576 [1931].

⁵⁾ Zellglas der Feldmühle A.-G., Stettin.

⁶⁾ vergl. Lüdtkke, Technol. u. Chem. d. Papier- u. Zellstoff-Fabrikat., Beil. zu Wbl. Papierfabrikat., **31**, 37 [1934].

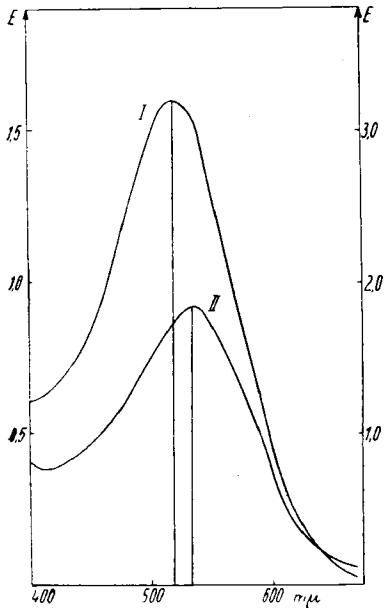


Fig. 1. Kongocorinth G.

Wie die Kurven erkennen lassen, zeigen alle [Farbstoffe in der Heliozellfolie eine Verschiebung des Absorptionsmaximums gegenüber der wäßrigen Lösung nach der langwelligen Seite, d. h. der Übergang in den angeregten Zustand erfolgt bei Adsorption in der Folie leichter als in wäßriger Lösung. Die Verschiebung war für die einzelnen Farbstoffe merklich verschieden; sie schwankte zwischen etwa 30 μ bei Columbiablau G und Chicagoblau B und etwa 7–8 μ bei Erica B konz. und Benzoechtscharlach 8 BS. Ob die Folie nur gewässert oder mit verd. HCl „gereinigt“ war, beeinflusste die Lage des Absorptionsmaximums der Foliendfärbung nur bei Diaminblau AZ, dessen Absorptionskurve überhaupt gegen eine Reihe von Faktoren sehr empfindlich ist, und zwar lag in wäßriger Lösung das Maximum bei 548 μ , bei ungereinigter Heliozellfolie bei 575 μ und bei gereinigter Heliozellfolie bei 560 μ .

Die Färbungen wurden zunächst bei 80° (Wasserbad) mit 0.025 g/l Farbstoff und 5 g/l NaCl bei einem Flottenverhältnis von 100 cm auf etwa 100 mg Folie hergestellt. Die Dauer der Färbeversuche (etwa 5–20 Min.) wurde so gewählt, daß eine für die Absorptionsmessung geeignete Farbtiefe erreicht wurde; es wurde also ebenso wie in der praktischen Färberei nicht bis zur Einstellung eines Gleichgewichtes der Farbstoffaufnahme gefärbt. Die Tiefe der erzielten Färbung (Höhe des Absorptionsmaximums), d. h. die mittlere Farbstoffkonzentration in der Folie, war innerhalb des untersuchten Bereiches auf das Wesentliche der unten beschriebenen Erscheinungen ohne Einfluß. Das ging u. a. aus Vergleichsversuchen hervor, bei denen entweder eine tiefer gefärbte Folie in einfacher Lage oder eine schwächer gefärbte Folie in doppelter Lage gemessen wurde.

Einige typische Ergebnisse dieser Versuche sind in Fig. 1–5 dargestellt. Die mit I bezeichneten Kurven (kleinerer Maßstab) stellen die Absorption der Farbstofflösung, die Kurven II die Absorption der Heliozellfärbung bei 80° dar.

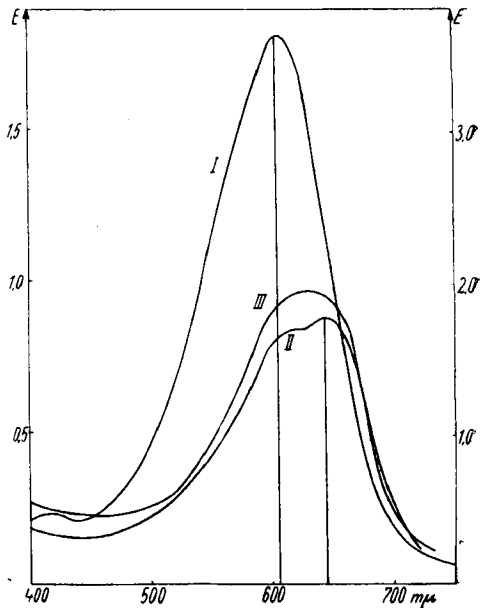


Fig. 2. Dianilblau G.

Außer der Verschiebung des Absorptionsmaximums in der Folie gegenüber der wäßrigen Lösung zeigen die Absorptionskurven in Heliozell bei einem Teil der Farbstoffe eine zweite interessante Erscheinung, nämlich das Auftreten eines „Buckels“, im allgemeinen an der langwelligen Seite des Hauptmaximums. Bei Dianilblau G und Columbiablau G (Fig. 2 u. 3) bilden sich sogar in der Absorptionskurve für die Folienfärbung deutlich 2 Maxima aus, deren relative Höhe u. a. von der Salzkonzentration abhängig ist (s. w. u.). Es liegt nahe, das Auftreten des „Buckels“ mit der Gegenwart orientiert eingelagerter Farbstoff-Aggregate in der Folie in Zusammenhang zu bringen, in Übereinstimmung mit Beobachtungen von Zocher und Mitarbeitern⁷⁾ über die orientierte

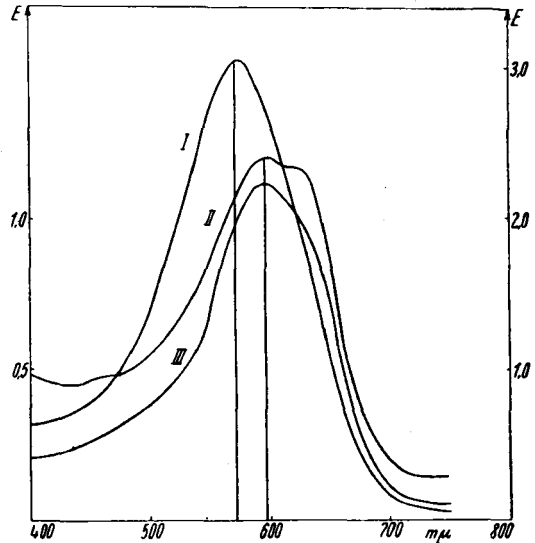


Fig. 3. Columbiablau G.

Absorption von Farbstoffen an Grenzflächen.

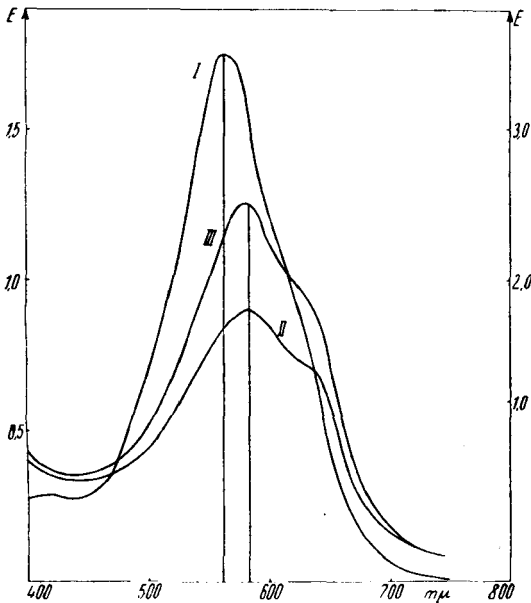


Fig. 4. Brillantazurin B.

Um die Möglichkeit auszuschließen, daß der „Buckel“ in der Absorptionskurve der gefärbten Folien auf einer Uneinheitlichkeit des Farbstoffes beruht, d. h. auf der Gegenwart einer farbigen Verunreinigung, die vorzugsweise absorbiert wird (eine Annahme, die allerdings bei der Form der Absorptionskurve der wäßrigen Lösungen der Farbstoffe wenig wahrscheinlich ist), wurden in derselben Flotte eine Reihe von Folien nacheinander bis zu etwa gleicher Tiefe gefärbt. Mit Ausnahme von Diaminblau AZ, das allgemein gegenüber den verschiedensten Einflüssen sehr empfindlich ist (s. oben), bestand zwischen den

⁷⁾ H. Zocher u. K. Coper, *Ztschr. physik. Chem.* **182**, 295 [1928]; S. Berkman u. H. Zocher, *Kolloid-Beih. Ambrohn-Festschr.* **28**, 292 [1926].

Absorptionskurven der Ausfärbungen mit frischer und fortschreitend erschöpfter Flotte kein Unterschied.

Zur Beurteilung sowohl der Verschiebung des Hauptmaximums als auch der Ausbildung des „Buckels“ erschien es notwendig, zu untersuchen, ob bzw. in welcher Weise beide Erscheinungen von der Feinstruktur der Cellulosefolie und von solchen Faktoren abhängen, die nach den gegenwärtigen Kenntnissen auf diesem Gebiete den Dispersitätsgrad der Farbstofflösungen, aber auch — infolge der veränderten Aggregation der Farbstofflösung oder infolge elektrostatischer Wirkungen — die Wechselbeziehungen zwischen Farbstoff und Cellulose beeinflussen. Es wurden daher Vergleichsversuche mit Cuprophanfolien angestellt; ferner wurde der Einfluß der Färbetemperatur und der Salzkonzentration in der Flotte geprüft.

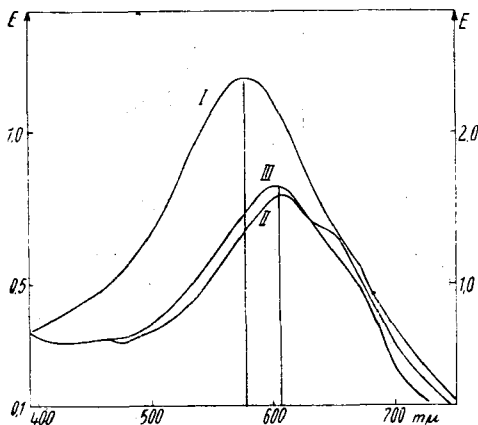


Fig. 5. Chicago blau B.

Die Größe der Verschiebung des Absorptionsmaximums der Farbstoffe durch die Adsorption an regenerierte Cellulose ist also unabhängig von der „Feinstruktur“ der Folie, die für Heliozell und Cuprophan (auch schon für Viscosefolien verschiedener Herkunft) verschieden ist, was sich bekanntlich u. a. in Unterschieden der Farbstoffaufnahmegewindigkeit der verschiedenen Folienarten äußert. Die Größe der Verschiebung ist weiterhin im allgemeinen unabhängig von Spuren etwaiger Verunreinigungen aus dem Viscose- oder Kupferprozeß (Spuren von Schwefelverbindungen in der Viscosefolie, geringe Kupfermengen in den Cuprophanfolien), sowie von der Gegenwart aktiver Gruppen (COOH-Gruppen), die je nach Ausgangsmaterial und Herstellungsbedingungen in regenerierter Cellulose in verschiedener Menge vorhanden sind⁶⁾, und erscheint somit für die Anlagerung der Farbstoffmoleküle an die OH-Gruppen der Cellulose bzw. für die intermicellare Einlagerung des Farbstoffes in die Cellulosestruktur charakteristisch. Im Gesamtverlauf bestehen allerdings zwischen den Absorptionskurven der Farbstoffe in Heliozell und Cuprophan gewisse Unterschiede. Insbesondere ist bei Columbiablau G, dessen Absorptionskurven in den Folien deutlich 2 Maxima aufweisen, (vergl. Fig. 6 u. 7) die relative Höhe der beiden Maxima

Die benutzten Cuprophanfolien⁹⁾ hatten ein Quadratmetergewicht von 15 g und eine Stärke von 0.01 mm. Sie wurden in gleicher Weise behandelt wie die Heliozellfolien.

Die Färberversuche bei gewöhnlicher Temperatur wurden unter gleichen Konzentrations- und Flottenverhältnissen wie die Versuche bei 80° angestellt. Einige typische Ergebnisse sind in den Kurven III, Fig. 2—5, dargestellt.

Die Aufnahme der Absorptionskurven ergab, daß die Lage des Hauptmaximums und — soweit sich dies beurteilen läßt — auch die Lage des „Buckels“ in allen Fällen für die Heliozell- und Cuprophanfolie übereinstimmte.

⁹⁾ I. P. Bemberg A.-G., Wuppertal-Oberbarmen.

für die Kupfer- und Viscosefolie verschieden. Ähnliche Unterschiede in der Ausbildung der beiden Maxima treten bei diesem Farbstoff auch bei verschiedener Salzkonzentration der Flotte auf.

Während nämlich bei der Mehrzahl der Farbstoffe eine Veränderung der NaCl-Konzentration der Flotte in den Grenzen von 1–5 g/l den Charakter der Absorptionskurven der Folienfärbung nicht merklich beeinflusst, ist bei Columbiablau G die relative Höhe der beiden Maxima bei 5 und 1 g/l NaCl (Kurve a u. b in Fig. 6 u. 7) deutlich verschieden, in dem Sinne, daß das langwellige Maximum bei der kleineren Salzkonzentration höher ist und die Kurve im allgemeinen derart verflacht, daß bei der Kupferfolie sogar beide Maxima zu einem einzigen breiten Maximum verschmelzen. Der Einfluß der Salzkonzentration auf die Form der Absorptionskurve fügt sich der oben gemachten Annahme ein, daß das Auftreten des „Buckels“ oder eines zweiten Maximums in den Absorptionskurven für die gefärbten Folien mit Aggregations-

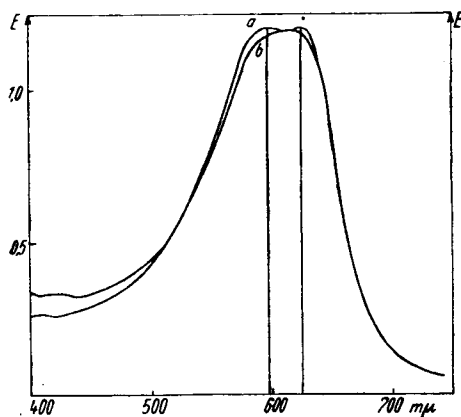


Fig. 6. Columbiablau G auf Cuprophan
a) bei 5 g/l NaCl, b) bei 1 g/l NaCl.

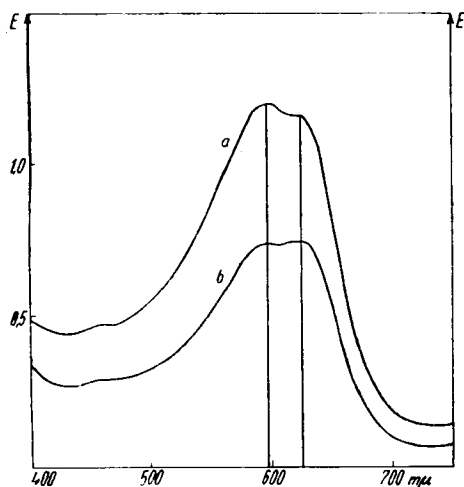


Fig. 7. Columbiablau G auf Heliozell
a) bei 5 g/l NaCl, b) bei 1 g/l NaCl.

erscheinungen des Farbstoffes in Beziehung steht. Eine nähere Diskussion ist aber zurzeit nicht möglich, da über den Einfluß der NaCl-Konzentration auf die mittlere Teilchengröße und auf die Teilchengrößenverteilung in den hier benutzten Farbstofflösungen sowie auf den Größenbereich der Teilchen, die bei den angewandten Färbetemperaturen in die Folien eindringen, nichts näheres bekannt ist. — Auf die Absorptionskurven der wäßrigen Farbstofflösungen war der Salzzusatz ohne Einfluß; auch Erhitzen der wäßrigen Lösungen in Gegenwart von NaCl, wie bei den Färberversuchen, veränderte die Absorptionskurven der Farbflotte in der Mehrzahl der Fälle, darunter auch bei Columbiablau, nicht.

Erniedrigung der Färbetemperatur von 80° auf 20° wirkt sich bei allen untersuchten Farbstoffen dahin aus, daß der „Buckel“ in den Absorptionskurven der Heliozellaufhebungen schwächer ausgebildet ist oder praktisch vollkommen verschwindet (vergl. die Kurven II u. III in Fig. 2–5).

Die Lage des Absorptionsmaximums wird dagegen im allgemeinen — d. h. wenn sich nicht durch Verschwinden des „Buckels“ der ganze Charakter der Kurve ändert (vergl. Fig. 2) — durch die Temperaturerniedrigung nicht beeinflusst. Nach neueren physikochemischen Messungen verschiedener Autoren (Hartley, Morton, Robinson, Valkó u. a.) stehen in den verdünnten Lösungen der reinen Farbstoffe einfache Farbstoffmoleküle bzw. -Ionen mit Ionenmicellen verschiedener Größe in reversiblen Gleichgewicht, und dieses Gleichgewicht verschiebt sich mit steigender Temperatur im Sinne einer erheblichen Zunahme der Dispersität. Quantitativ ist allerdings über die (mittlere) Aggregation bei gewöhnlicher Temperatur nur für einige wenige Farbstoffe, bei höherer Temperatur kaum etwas bekannt; es herrscht auch noch keine Übereinstimmung darüber, in welchem Umfange sich bei den technisch üblichen Färbetemperaturen aggregierte Teilchen am Färbvorgange beteiligen. Die Unterschiede zwischen den Absorptionskurven der unter sonst gleichen Bedingungen bei 80° und bei 20° gefärbten Folien weisen jedenfalls darauf hin, daß die Farbstoff-Anlagerung bzw. -Einlagerung in das Cellulosegell sich bei beiden Temperaturen in verschiedener Weise vollzieht, und daß die im heißen Färbebade erfolgte Art der Einlagerung beim Spülen der Folien in kaltem Wasser nicht mehr zurückgeht. Im Sinne der oben vertretenen Auffassung über die Ursache der Ausbildung des „Buckels“ in den Absorptionskurven der Folienfärbung liegt die Vorstellung nahe, daß die Farbstofflösungen bei höheren Temperaturen zwar höher dispers sind als bei Zimmertemperatur, aber — wenigstens in Gegenwart der hier angewandten NaCl-Konzentrationen — immer noch größere Aggregate enthalten, und daß die größeren Teilchen sich bei 80° in stärkerem Umfange als bei 20° am Färbvorgange beteiligen, weil die Folien bei höherer Temperatur stärker gequollen, d. h. die für die Farbstoffeinlagerung in Betracht kommenden interkrystallinen Bereiche aufgeweitet sind. Die in die im heißen Bade gequollene Folie eingetretenen größeren Aggregate können dann wegen der eintretenden Schrumpfung bei gewöhnlicher Temperatur nicht wieder herausdiffundieren. Eine ähnliche Erklärung wurde von anderer Seite⁹⁾ auch für die bessere Waschbarkeit der in der Hitze hergestellten Färbungen herangezogen.

115. Burckhardt Helferich und Alfred Gnüchtel: Ester der Methansulfonsäure in der Zuckergruppe.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.]
(Eingegangen am 4. März 1938.)

Für eine ganze Reihe von Umsetzungen und von Identifizierungen ist die Veresterung von Hydroxylgruppen der Kohlehydrate mit *p*-Toluolsulfonsäure, in einzelnen Fällen auch mit anderen Sulfonsäuren¹⁾, von Wert gewesen. In der vorliegenden Arbeit ist die Veresterung von Zuckerhydroxylen durch die Methansulfonsäure untersucht worden in der Hoffnung, durch Verwendung dieser sehr viel kleineren Säure zu neuen Effekten zu kommen.

⁹⁾ Acharya, Patel u. Desai, Proceed. Indian Acad. Sciences, Sect. B. 4 503 [1936].

¹⁾ K. Freudenberg, O. Burkhardt u. E. Braun, B. 59, 720 [1926].