

Über das Wesen des Färbeprocesses.

Vertheilung von Methylenblau zwischen Wasser und mercerisirter Cellulose

von

G. v. Georgievics und E. Löwy.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Staats-Gewerbeschule in Bielitz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. März 1895.)

Wie der Eine von uns kürzlich mitgetheilt hat,¹ kann man aus der Thatsache, dass beim Färben der Gespinnstfasern aus verdünnten Lösungen relativ mehr Farbstoff als aus concentrirten aufgenommen wird — mit andern Worten, aus dem allmäligen Kleinerwerden des Theilungscoëfficienten mit steigender Concentration des Farbbades den Schluss ziehen, dass die Färbungen nach dem Gesetze » $\frac{\sqrt{x}CF_{\text{Flotte}}}{CF_{\text{Faser}}} = \text{constant}$ « vor sich gehen.

Die Giltigkeit dieses Gesetzes ist aber nur in einem einzigen Fall (für die Färbungen von Indigodisulfosäure auf Seide) streng nachgewiesen worden; auch bleibt die Frage unentschieden, ob die genannte Gesetzmässigkeit von der chemischen Natur der Substanzen, aus welchen die Gespinnstfasern bestehen, oder von ihrer Structur bedingt werde.

Wir haben es daher unternommen, die Vertheilung eines Farbstoffs zwischen Wasser und einem Material, welches in zwei Formen, in Faserform und als Pulver erhältlich ist, zu studiren.

Dieser Bedingung entspricht die Cellulose, welche als Baumwolle faserige Structur besitzt und anderseits durch Auf-

¹ Monatshefte für Chemie, XV. Bd., X. Heft, S. 705—717.

lösen von Baumwolle in Kupferoxydammoniak und Ausfällen mit einer Säure als Pulver erhalten werden kann.¹

Die so dargestellte Cellulose ist aber durch die Einwirkung des Kupferoxydammoniaks — in allerdings sehr geringem Masse — in Hydrocellulose umgewandelt, welche letztere für basische Farbstoffe viel mehr Affinität als die Cellulose selbst besitzt. Um nun diesen Unterschied in der chemischen Zusammensetzung der gefällten Cellulose und der — aus reiner Cellulose bestehenden — Baumwolle möglichst auszugleichen, wurden beide Materialien unter ganz gleichen Umständen einer starken Mercerisation unterworfen,² so dass schliesslich ein fast gleichartiges Gemenge von Cellulose und Hydrocellulose in zwei Formen — als Pulver und in Faserform — für die Färbversuche angewendet worden ist.

Der Wassergehalt der beiden Materialien war folgender:

Mercerisirte Baumwolle	10·08 % H ₂ O
Mercerisirte gefällte Cellulose	15·26 % H ₂ O.

Sie wurden in lufttrockenem Zustand zum Färben angewendet; die in den nachstehenden Tabellen enthaltenen Gewichtszahlen beziehen sich aber auf Trockensubstanz.

Das Färben geschah bei einer Temperatur von 14—17° C. unter den in der vorigen Abhandlung³ angegebenen Vorsichtsmassregeln. Jeder Versuch ist mindestens zweimal angestellt worden. Das Gleichgewicht trat meist nach 40^h ein.

In den nachstehenden Tabellen sind die erhaltenen Resultate übersichtlich zusammengestellt.

¹ Da die gefällte Cellulose beim Trocknen zu harten Klümpchen zusammenbackt, die nicht mehr fein gepulvert werden können, so muss man sie, nachdem durch Filtriren und Pressen der grösste Theil des Wassers entfernt worden ist, mit Alkohol verreiben und nochmals gut abpressen. Dann wird sie noch getrocknet, gerieben und gesiebt, wodurch man ein ausserordentlich feines Pulver von Cellulose erhält.

² Beide Materialien wurden mit einer Natronlauge von 30° Bé. $\frac{1}{4}$ ^h lang bei gewöhnlicher Temperatur behandelt; dann mit Wasser, Essigsäure und wieder mit Wasser vollkommen ausgewaschen. Beim Trocknen der gefällten Cellulose wurde so verfahren, wie oben beschrieben worden ist.

³ L. c. S. 716.

A. Färbungen der mercerisirten Baumwolle mit Methylenblau.1 g Baumwolle (10·08 0/10 H₂O enthaltend), 400 cm³ Flotte.

Nummer des Versuches	Ange wandte Farbstoffmenge	Von 100 g Baumwolle aufgenommene Farbstoffmenge	In 100 cm ³ der Flotte verbliebene Farbstoffmenge	Theilungscoefficient $\frac{C_{Faser}}{C_{Flotte}}$	$\frac{\sqrt[3]{C_{Flotte}}}{C_{Faser}}$
1	0·00501 g	0·2452 g	0·000702 g	349	0·362
2	0·00752	0·30078	0·001203	250	0·356
3	0 01253	0·37769	0·002258	167	0·348
4	0·02506	0·48339	0·005177	93	0·356
5	0·0501	0·6116	0·01115	55	0·365

B. Färbungen der mercerisirten Cellulose mit Methylenblau.1 g Cellulose (15·26 0/10 H₂O enthaltend), 400 cm³ Flotte.

Nummer des Versuches	Ange wandte Farbstoffmenge	Von 100 g Cellulose aufgenommene Farbstoffmenge	In 100 cm ³ der Flotte verbliebene Farbstoffmenge	Theilungscoefficient $\frac{C_{Faser}}{C_{Flotte}}$	$\frac{\sqrt[3]{C_{Flotte}}}{C_{Faser}}$
1	0·00501 g	0·3386 g	0·0005334 g	632	0·24
2	0·00752	0·4326	0·0009626	449	0·23
3	0·01253	0·583	0·001897	307	0·212
4	0·02506	0·627	0·004935	127	0·27
5	0·0501	0·7688	0·010899	70	0·29

Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass beim Färben von mercerisirter Cellulose mit Methylenblau der Theilungscoefficient mit steigender Concentration allmählig fällt und dass der Werth $\frac{\sqrt[3]{C_{Flotte}}}{C_{Faser}}$ eine ganz befriedigende Constanz besitzt. Das Gesetz, welches der Vertheilung der Indigodisulfosäure zwischen angesäuertem Wasser und Seide zu Grunde liegt, hat daher auch für diesen unter ganz anderen Umständen und mit anderen Factoren stattfindenden Färbeporgang volle Giltigkeit.

Aus diesen Versuchen folgt weiters, dass die genannte Gesetzmässigkeit von der Structur des gefärbten Materials unabhängig ist. Die Constanz des Werthes $\frac{\sqrt[3]{C \text{ Flotte}}}{C \text{ Faser}}$ ist allerdings bei den Versuchen mit mercerisirter Cellulose in Pulverform nicht so vollkommen, wie bei jenen mit mercerisirter Baumwolle; es ist dies aber auf unvermeidliche Fehler in den colorimetrischen Bestimmungen zurückzuführen. Bei den ersteren Versuchen waren nämlich die Farbflotten immer etwas grünlicher als die entsprechenden Normallösungen gefärbt, und zwar besonders bei den verdünnteren Farbflotten. Ein Fehler von nur 1 cm^3 in der colorimetrischen Bestimmung des Werthes $\frac{\sqrt[3]{C \text{ Flotte}}}{C \text{ Faser}}$ gibt aber schon in der zweiten Decimale eine Differenz von circa 4, so dass die Resultate auch dieser Versuchsreihe als vollkommen befriedigend bezeichnet werden können.

Die Structur bedingt also keine principielle Änderung in der Art der Vertheilung eines Farbstoffes zwischen der Flotte und dem zu färbenden Material; ihr Einfluss kommt nur in der Grösse des Werthes $\frac{\sqrt{x}{C \text{ Flotte}}}{C \text{ Faser}}$ zur Geltung. Dieser ist bei den obigen Versuchen mit mercerisirter Baumwolle grösser als bei jenen mit mercerisirter Cellulose in Pulverform, d. h. die letztere hatte in allen Fällen mehr Farbstoff als die mercerisirte Baumwolle aufgenommen.

Dieses Resultat widerspricht zwar nicht den experimentellen Thatsachen, die der Eine von uns in einer früheren Publication¹ niedergelegt hat; es erheischt aber eine andere Formulirung der damals aufgestellten Schlussfolgerung, dass die faserige Structur nicht bloss eine grössere Farbstoffaufnahme, sondern auch eine bessere Fixation des Farbstoffs auf dem gefärbten Material bedinge. Dieser Satz ist bloss in seiner zweiten Hälfte von allgemeiner Giltigkeit; die Menge des auf-

¹ Mittheilungen des Technologischen Gewerbemuseums in Wien. Neue Folge, IV. Jahrg. (1894), S. 175.

genommenen Farbstoffs hängt aber ganz von der Temperatur ab, bei welcher die Färbung vor sich gegangen ist.

So nimmt die mercerisirte Cellulose, bei 100° C. gefärbt, in Pulverform nicht mehr Methylenblau auf als in Faserform. Allerdings auch nicht weniger, wie man nach analogen früheren Versuchen erwarten sollte. Wir müssen dies auf einen nicht zu vermeidenden Unterschied in der chemischen Beschaffenheit der beiden Materiale, auf einen schon von der Umwandlung in die Pulverform herrührenden Mehrgehalt an Hydrocellulose der structurlosen Cellulose zurückführen.

Den Einfluss der Temperatur konnten wir auch bei speciell zu diesem Zwecke angestellten Färbungen mit Cyanin *B* beobachten. Auch hier nahm das gepulverte Material bei niedriger Temperatur (30—40° C.) mehr Farbstoff auf als das gefaserte, während beim Färben in der Kochhitze bekanntlich¹ das Umgekehrte stattfindet.

Es nimmt also bei niedriger Temperatur ein feiner vertheiltes Material infolge seiner grösseren Oberfläche mehr Farbstoff auf. Bei höherer Temperatur findet wahrscheinlich ausnahmslos das Umgekehrte statt, weil die Structur des gefärbten Materials der lösenden Wirkung des Wassers einen grösseren Widerstand entgegensetzt.

Diese Beobachtungen sind eine neuerliche Stütze für die Auffassung der Färbungen als Adsorptionserscheinungen; denn wenn beim Färben eine Auflösung des Farbstoffs in dem gefärbten Material, also eine vollkommen homogene Durchdringung des letzteren stattfände, so müsste auch das Vertheilungsverhältniss des Farbstoffes von der mechanischen Beschaffenheit des gefärbten Materials unabhängig sein.

Bei der Annahme von Oberflächenwirkungen ist dieser Einfluss der Structur leichter zu erklären. Die Adsorptionserscheinungen »werden überall dort, wo die Oberflächen nicht freiliegen, sondern miteinander capillare Zwischenräume bilden, von der Grösse der letzteren stark beeinflusst werden«.² Das vollkommene Analogon für diesen Einfluss bilden die Beob-

¹ L. c.

² Ostwald, Lehrb. der allgem. Chemie, I. Aufl., I. Bd., S. 785.

achtungen W. Thomsons,¹ dass der Dampfdruck von einer capillaren Flüssigkeitsoberfläche in dem Masse geringer wird, als die Fläche stärker concav gekrümmt ist.

Das bei den Färbungen beobachtete allmälige Fallen des Theilungscoëfficienten mit zunehmender Concentration entspricht dann genau der von Saussure gefundenen Thatsache, dass die Adsorption der Gase langsamer zunimmt als der Druck.

Endlich sei noch auf eine weitere Übereinstimmung der Färbungen mit den bisher studirten Adsorptionsvorgängen von Gasen durch Kohle, Glas etc. hingewiesen. Die von Joulin gefundene Thatsache, dass, wenn eine gegebene Menge Kohle mit bestimmten Mengen verschiedener Gase zusammengebracht wird, die schliesslich adsorbirten Antheile von der Reihenfolge der Einwirkung unabhängig sind, gilt *mutatis mutandis* auch für Färbungen.

Es bildet somit die für die Vertheilung eines Farbstoffes zwischen Faser und Farbbad gefundene Gesetzmässigkeit auch einen Beitrag zur allgemeinen Erkenntniss einer Reihe von Erscheinungen, welche auf »mechanischer Affinität« beruhen.

¹ L. c.