

Über das Verhalten von Teerfarbstoffen gegenüber Stärke, Kieselsäure und Silikaten

von

W. Suida.

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Juni 1904.)

Den Anlaß zu den im nachfolgenden mitgeteilten Studien über das Verhalten von Teerfarbstoffen gegenüber Kieselsäure und Silikaten gaben zunächst rein färbereitechnische Probleme und ferner Beobachtungen, welche bei dem Studium der Körper der Zellulose- und Stärkegruppe gemacht wurden. Insbesondere war es das eigentümliche, der Zellulose recht unähnliche Verhalten der eiweißfreien Stärke zu Teerfarbstoffen, welches es zur Aufklärung der hier herrschenden Verhältnisse wünschenswert machte, das Verhalten anderer pulverförmiger Substanzen, besonders nicht organisierter, gegenüber Teerfarbstoffen einer eingehenden Untersuchung zu unterziehen.

Unabsichtlich wurde ich hiebei auch zu Gegenständen und Beobachtungen geführt, welche nicht unwichtige Fingerzeige zur Theorie der Färberei boten.

Obzwar die weiter angeführten Versuche Resultate ergaben, die sich nur sehr einseitig deuten lassen, bin ich trotzdem der Ansicht, daß bei den verschiedenen Vorgängen der Färberei der Textilfasern sowohl rein physikalische als auch rein chemische Vorgänge stattfinden dürften, daß indes diesen, und zwar in nicht unbedeutendem Maße Vorgänge parallel laufen, deren Deutung nur auf dem Grenzgebiete beider Wissenschaften, also einem der Physik und Chemie gemeinsamen Felde liegen muß. So wichtig es ist, eine entsprechende Theorie

der verschiedenen Färbeprozesse zu besitzen, ebenso müßig scheint es heute, ein starrer Vertreter der rein mechanischen oder rein chemischen Färbetheorie zu sein, um so mehr, als wir ja über die eigentliche Natur der gewöhnlichen Textilfasern noch recht bescheidene Kenntnisse besitzen, die Färbevorgänge bei den verschiedenen Textilfasern und mit den verschiedenen Farbstoffen jedenfalls sehr verschieden sind und, mit einigen Ausnahmen, das Studium der Vorgänge durch das Mißverhältnis der Gewichtsmengen von Faser zu Farbstoff sehr erschwert wird.

Ähnliche, wenn auch weit geringere Schwierigkeiten boten sich bei der vorliegenden Untersuchung; ja, diese Untersuchung zeigt erst recht, wie enormen Schwierigkeiten man zur Aufklärung der Färbevorgänge begegnen muß, wenn man an Stelle der faßbaren und haltbaren anorganischen Grundlagen die Textilfasern als anzufärbende Medien wählt.

Die gegenwärtige Untersuchung erwies beispielsweise, daß die kolorimetrischen Bestimmungen der im Farbbade zurückbleibenden Farbstoffmengen gänzlich unverläßlich sind. Wie viel solche kolorimetrische Bestimmungen sind doch bisher beim Studium der Färbevorgänge ausgeführt und welche Fehlschlüsse sind aus denselben gezogen worden! Und erscheinen diese Fehler nicht von vornherein als wahrscheinlich, wenn man bedenkt, wie geringe Mengen Farbstoff bei intensivstem Anfärben einer Textilfaser zur Wirkung gelangen und wie da die kleinsten Versuchsfehler zu bedeutenden Schwankungen der Resultate führen können?

Alle diese Bedenken drängten sich mir unabweislich auf, als ich im Verlaufe der weiter unten mitgeteilten Untersuchungen durch die jeweiligen gewonnenen Resultate auf das Studium des Verhaltens der Silikate zu Teerfarbstoffen verwiesen wurde.

Die folgenden Mitteilungen über meine Untersuchungen und ihre Resultate sind so angeordnet, wie sich die Versuche im Verlaufe dieser Studien von selbst ergaben.

Ich unterlasse es hier absichtlich, die von so vielen hervorragenden Fachgenossen für oder gegen eine der sich gegenüberstehenden Ansichten über die Vorgänge beim Färbeprozess vorgebrachten Gründe näher zu beleuchten. Sie sind

allbekannt und überdies in einer Publikation von v. Georgievics¹ und in der Inauguraldissertation von Emil Rötheli² zusammengestellt.

Das sich infolge der vorliegenden Studien eröffnende Untersuchungsgebiet ist groß. Ich habe mich deshalb vorläufig nur auf das Studium des Verhaltens der basischen Teerfarbstoffe gegenüber Stärke, pulverigen Substanzen und Kieselsäureverbindungen beschränkt und nur vereinzelte Versuche mit anderen Materialien eingefügt. Aber selbst dieses beschränkte Gebiet ist keineswegs erschöpft. Das Anwachsen des Beobachtungsmaterials zwingt mich jedoch, mit den wichtigsten bisher gewonnenen Resultaten hervorzutreten.

Versuche mit Stärke.

Trotzdem die Stärke als Verdickungsmittel für Teerfarbstoffe und deren Druckfarben in der Kattundruckerei seit Beginn der Teerfarbenindustrie benützt wurde und gewiß zahlreiche Einzelbeobachtungen über das Verhalten der Teerfarbstoffe zu Stärke gemacht worden sind, trotzdem ferner auch das Anfärben von Stärke mit Teerfarbstoffen zur Erzielung gefärbter Stärkepräparate nachweislich seit langer Zeit geübt wurde, ist meines Wissens keine eingehendere Untersuchung über die Beziehungen von Teerfarbstoffen zu Stärke ausgeführt worden.

Ich beabsichtigte daher, mich mit diesem Gegenstande zu beschäftigen und versuchte zunächst, das Verhalten der verschiedenen Klassen von Teerfarbstoffen zu nachweislich reiner, eiweißfreier Kartoffelstärke festzustellen.

Zu diesem Behufe wurden gleiche Mengen der fein pulverisierten Stärke mit den wässrigen, filtrierten, kalten Lösungen der Farbstoffe durchgeschüttelt, nach etwa einer Viertelstunde die über der abgesetzten Stärke befindliche Lösung abgegossen und nun erstere so lange unter jedesmaligem Durchschütteln und Absetzenlassen mit kaltem destilliertem Wasser gewaschen, bis das überstehende Wasser nicht mehr gefärbt erschien.

¹ Mitteilungen des k. k. Technologischen Gewerbemuseums, 1894.

² Zürich, 1898.

Hiebei ergab sich schon ein ganz verschiedenes Verhalten der verschiedenen Farbstoffklassen beziehungsweise der verschieden konstituierten Farbstoffgruppen bezüglich des Anfärbens der Kartoffelstärke.

Wenn die Intensitäten der erzielten Färbungen mit »stark«, »mittel« und »schwach« bezeichnet werden, so ergaben sich in dieser Versuchreihe folgende Resultate:

Es färben nicht oder doch nur sehr schwach an:

Pikrinsäure,	Diaminbordeaux <i>S</i> ,
Naphtholgelb <i>S</i> ,	Diaminbraun <i>R</i> ,
Direktgelb <i>G</i> ,	Diamintiefschwarz <i>OO</i> ,
Direktorange <i>2R</i> ,	Benzopurpurin <i>10B</i> ,
Ponceau <i>4GB</i> ,	Hessischpurpur <i>NR</i> ,
Echtsäurefuchsin <i>B</i> ,	Kolumbiaschwarz,
Alizarin gelb <i>R</i> ,	Guineagrün <i>B</i> ,
Azofuchsin <i>B</i> ,	Patentblau <i>A</i> ,
Azobordeaux,	Fuchsin <i>S</i> ,
Tartrazin,	Rosindulin <i>2G</i> ,
Chrysoin,	Primulin,
Resorcingelb,	Chinolingelb,
Orange <i>II</i> ,	Bordeaux <i>S</i> ,
Chrombraun <i>RO</i> ,	Diaminbraun <i>V</i> ,
Baumwollgelb,	Diaminbraun <i>B</i> ,
Echtbraun,	Eosin <i>A</i> ,
Brillanterocein <i>3B</i> ,	Säureviolett <i>6B</i> ,
Nyanzaschwarz,	Erythrosin extra,
Salmrot,	Säureviolett <i>5BN</i> .
Diaminscharlach <i>B</i> ,	

Es färben »mittel«stark an:

Hessischgelb,	Alkaliblau,
Hessischbrillantpurpur,	Alkaliviolett.
Tuchorange,	

Es färben »stark« an:

Janusblau <i>R</i> ,	Janusgelb <i>G</i> ,
Janusblau <i>B</i> ,	Phosphin <i>N</i> ,

Chrysoidin <i>A</i> ,	Neutralblau,
Bismarckbraun extra,	Neutralrot,
Auramin <i>O</i> ,	Neutralviolett,
Fuchsin,	Rhodulinviolett,
Parafuchsin,	Rhodulinrot,
Brillantgrün,	Indazin <i>M</i> .
Kristallviolett,	Diaminblau <i>BB</i> ,
Methylenblau,	Echtblau <i>R</i> .
Pyronin <i>G</i> ,	

Aus dieser Zusammenstellung ist zunächst zu ersehen, daß vornehmlich die basischen Farbstoffe die Stärke unter den gegebenen Verhältnissen wasserecht anfärben. Etwas geringer ist die Energie des Anfärbens bei den durch Einführung von Sulfoxygruppen zu Säurefarbstoffen umgewandelten basischen Farbstoffen, und zwar hat es den Anschein, daß das Färbvermögen dieser Farbstoffe gegenüber Stärke mit Zunahme der Sulfoxygruppen abnimmt. So färben die Monosulfosäuren noch mittelstark an, während die Trisulfosäure des Rosanilins (Fuchsin *S*) kaum mehr im stande ist, Stärke wasserecht anzufärben. Eine Ausnahme bildet auch Diaminblau *BB*, welches, entgegen dem Verhalten der anderen geprüften Benzinazofarbstoffe die Stärke kräftig anfärbt.

Die angefärbten Stärkeproben erscheinen lebhaft und, unter dem Mikroskop betrachtet, vollkommen gleichmäßig durchgefärbt. Sie geben an Wasser keinen Farbstoff mehr ab. Alkohol indessen zieht den Farbstoff langsam, verdünnte Salzsäure rascher ab; auch Aceton entzieht den Proben rascher den Farbstoff. Eine mit Fuchsin angefärbte Stärkeprobe, vollständig mit Wasser ausgewaschen, dann getrocknet, konnte im Soxhletapparate mehrere Tage mit Alkohol extrahiert werden, ohne auch nur ein Drittel der Farbintensität zu verlieren. Andererseits kann man unter Anwendung genügender Mengen Kartoffelstärke die Lösungen basischer Farbstoffe vollständig entfärben.

Immerhin ist die Menge des aufgenommenen Farbstoffes trotz hoher Intensität des gefärbten Produktes außerordentlich gering, wie folgende Versuchsreihe ergab.

Je 5 g Kartoffelstärke wurden mit steigenden Mengen einer kalten Fuchsinlösung versetzt (1·14 g Fuchsin in 250 cm^3 der Lösung) und die Flüssigkeit durch Auffüllen mit destilliertem Wasser auf je 14 cm^3 ergänzt, gut durchgeschüttelt und absetzen gelassen. Die überstehende Flüssigkeit war erst bei jener Probe farblos, bei welcher 0·000114 g Fuchsin den 5 g Stärke geboten worden waren. Es vermögen also 100 Teile Kartoffelstärke 0·00228 Teile Fuchsin, beziehungsweise von dieser Menge die Farbbase aufzunehmen. Alle anderen Proben mit mehr gebotenen Fuchsin zeigten gradatim eine immer größere Farbintensität der gefärbten Stärke bis zu der Probe, welche 0·0456 g Fuchsin geboten erhielt; noch größere Zusätze von Fuchsin erhöhen die Farbintensität der gefärbten Stärke nicht. Die Beurteilung der Farbintensität konnte vorgenommen werden durch Dekantieren der Proben mit destilliertem kaltem Wasser bis zum Farbloswerden der überstehenden Flüssigkeit. Es gibt also für basische Farbstoffe bezüglich der Kartoffelstärke eine obere und eine untere Grenze der Aufnahmefähigkeit.

Um nun über den Vorgang der Färbung der Kartoffelstärke mit basischen Farbstoffen Aufschluß zu erlangen, wurde reine chlorfreie Kartoffelstärke (die indes noch Aschenbestandteile aufwies) in größerer Menge mit Fuchsinlösung kalt so behandelt, daß die Fuchsinlösung völlig entfärbt wurde. Das Filtrat gab eine kräftige Chlorreaktion; es wurde, da es vollständig neutral reagierte, am Wasserbad eingeeengt und ein Teil mit einem Tropfen von Günzburger's Reagenz (Vanillin+Phloroglucin) zur Trockene verdampft, wobei keine Rotfärbung eintrat, also keine Spur freier Chlorwasserstoffsäure nachgewiesen werden konnte. Ein anderer Teil gab mit Fehling'scher Lösung weder sofort, noch nach dem vorangegangenen Kochen mit verdünnter Säure eine Ausscheidung von Kupferoxydul und wurde auch durch Jodlösung in keiner Weise gefärbt. Ein dritter Teil des konzentrierten Filtrates wurde endlich zur Trockene gebracht, etwas organische Substanz durch schwaches Glühen entfernt und die zurückbleibende Asche geprüft; letztere enthielt außer etwas Kalk und Magnesia viel Kali und sehr viel Chlor und löste sich in Wasser fast völlig auf. Demnach hat sich die beim Färben von Kartoffelstärke

mit Fuchsin aus letzterem frei werdende Salzsäure mit den Aschenbestandteilen der Stärke abgesättigt.

Die Kartoffelstärke verhält sich also gegenüber den basischen Teerfarbstoffen ganz analog wie die animalischen Fasern und wie Hydro- beziehungsweise Oxyzellulose und nicht so wie die Zellulose. Auch bezüglich des Verhaltens gegenüber den direkt färbenden Baumwollfarbstoffen besteht (mit einer Ausnahme) ein scharfer Unterschied zwischen Kartoffelstärke einerseits und Zellulose oder animalischer Faser andererseits, indem die Kartoffelstärke von den meisten Diaminfarben nicht angefärbt wird. Eine Ausnahme hievon scheinen nur die Azofarben zu machen, welche sich vom Diamidostilben (Hessischfarben) ableiten. Nur gegenüber den übrigen sauren Farben existiert Analogie zwischen Baumwolle und Kartoffelstärke, denn beide werden von diesen Farbstoffen in neutraler Lösung nicht angefärbt.

Ich betone hier nochmals, daß ich zu den Versuchen eiweißfreie reine Kartoffelstärke verwendete. Die eiweißhaltige Weizenstärke verhält sich naturgemäß der animalischen Faser ähnlicher und wird auch von sauren Farbstoffen angefärbt. Dagegen verhält sich reines Inulin wieder grundverschieden; diese Stärke wird von basischen Farbstoffen absolut nicht angefärbt.

Das im vorstehenden geschilderte eigentümliche Verhalten der Kartoffelstärke erzeugte in mir den Wunsch, andere feinpulverige Substanzen auf ihr Verhalten gegenüber Teerfarbstoffen zu untersuchen, um festzustellen, ob die physikalische Beschaffenheit oder die organisierte Struktur bei diesen Färbvorgängen eine Rolle spiele.

Trotzdem das diesbezügliche Studium der verschiedenen Stärkesorten noch ein recht unvollständiges war und ich mir vorbehalten muß, teils schon gemachte, teils noch auszuführende Versuche später mitzuteilen, wandte ich mich zunächst dem Studium des Verhaltens anorganischer feinpulveriger Substanzen gegenüber Teerfarbstoffen zu.

Verhalten verschiedener feinpulveriger anorganischer Substanzen gegen Teerfarbstofflösungen.

Die mir bekannt gewordenen Angaben über das Verhalten verschiedener feinpulveriger Substanzen gegen Teerfarbstofflösungen finden sich in dem Werke »Die Teerfarbstoffe der Farbwerke vormals Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M.« (A. Allgemeiner Teil. Die Teerfarbstoffe, ihre Eigenschaften und Reaktionen und die Methoden ihrer Anwendung, 1896) und in dem Buche »Die Herstellung von Farblacken aus künstlichen Farbstoffen« von Francis H. Jennison (Autorisierte Übersetzung aus dem Englischen von Dr. Robert Rüben camp, Dresden 1901, Steinkopff und Springer).

Im letzteren Werke ist p. 83 angegeben, daß Stärke, Ton, grüne Erde u. s. w. aus der Lösung eines Farbstoffes, besonders eines solchen basischer Natur, einen gewissen Teil des Farbstoffes fixiert, daß diese Fixation indes keineswegs auf einer chemischen Anziehung der in Wechselwirkung gebrachten Substanzen beruhe.

Dagegen ist in der erstangeführten ausgezeichneten Publikation der Höchster Farbwerke auf p. 58 ausdrücklich angegeben, daß Grünerden, Tonerden, Kaolin, Chinaclay, Kieselgur, Ocker und Bolus basische Farbstoffe fixieren. Es ist dort weiter angeführt, daß bei diesen Vorgängen der Kieselsäuregehalt die Hauptrolle zu spielen scheint, und zwar durch Bildung unlöslicher Silikate der Farbstoffbasen oder Anlagerung der Farbstoffe an unlösliche Silikate und Bildung von Doppelsilikaten. Weiters ist dort noch angeführt, daß die Fixation durch die genannten Silikate meist vollständig und schon bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt, daß ein Gehalt der Silikate an Calcium- und Magnesiumcarbonat nicht vorteilhaft wirkt, daß endlich Kreide, Leichtspat und Kalkspat bis zu einem gewissen Grade auch einige Säurefarbstoffe und Azofarbstoffe, doch nur meist in hellen Färbungen, fixieren, da die fixierende Kraft dieser Substanzen ziemlich gering ist.

Ferner muß hier erwähnt werden, daß v. Georgievics¹ Versuche mit Tonstücken und Glasperlen und basischen

¹ Mitteilungen des Technologischen Gewerbemuseums, 1894, 210 und 211.

Farbstoffen ausgeführt hat, und daß derselbe die genannten anorganischen Materialien für chemisch indifferente Substanzen ansieht, welche Anschauung übrigens auch von anderen¹ geteilt zu werden scheint, indem R. Nietzki in seinem bekannten Buche über »Chemie der organischen Farbstoffe« schreibt: »Der Umstand, daß sich manche der hier erwähnten Tatsachen, wie z. B. das Anfärben von Schwefel, Kieselgur, ungebeizte Baumwolle etc. durch die oben entwickelte chemische Färbetheorie nicht erklären lassen, veranlaßt viele, den Färbeprozess als durch rein mechanische Flächenanziehung bedingt anzusehen, ohne damit eine Erklärung einer solchen Anziehung zu geben.«

Auch R. Gnehm² und E. Rötheli³ haben Färbeversuche mit Glasperlen unternommen, Möhlau⁴ erzeugte ein waschrechtes Naphtholrot auf Quarz und Vignon⁵ gelang es, eine Zinnsäureverbindung des Safranins zu gewinnen (mit 44% Farbstoff), während Metazinnsäure den Farbstoff gar nicht fixierte.

Ich bereitete mir zunächst Lösungen reiner, aschefreier, basischer Farbstoffe, insbesondere solche von Diamantfuchsin und von Methylenblau (chlorzinkfrei) und schüttelte gleiche Volumteile derselben in der Kälte mit gleichen Gewichten folgender feinpulveriger anorganischer Substanzen:

Schwefelblumen, ⁶	Bleicarbonat,
Calciumsulfat,	Aluminiumoxyd,
Strontiumsulfat,	Aluminiumphosphat,
Baryumsulfat,	Kaolin,
Calciumcarbonat,	Talk,
Baryumcarbonat,	Bimssteinpulver,
Magnesiumcarbonat,	Zinkoxyd,
Mangancarbonat,	Kieselgur.

¹ Vergl. R. Nietzki, Chemie der organ. Farbstoffe, 1894, p. 5.

² Lehne's Färberzeitung, 1894/95, 361.

³ Inauguraldissertation, Zürich 1898.

⁴ Zeitschrift für angew. Chemie, 1893, 225.

⁵ Compt. rend., 110, 286, 909; 112, 487, 580, 623.

⁶ Präzipitierter Schwefel soll durch basische Farbstoffe angefärbt werden.

Die Sulfate, Carbonate, Oxyde und das Aluminiumphosphat waren künstliche, durch Fällung erzeugte, reine Präparate; das Aluminiumoxyd war zum Teil noch hydratisch. Der Kaolin wurde in fein geschlämtem Zustande, Talk und Bimsstein feinst gepulvert angewendet. Die Kieselgur endlich zeigte, unter dem Mikroskop betrachtet, besonders schöne Diatomeenpanzer und war rein weiß.

Sämtliche Proben wurden nach viertelstündigem Stehen so lange mit destilliertem Wasser dekantiert, bis das abgezogene Wasser nicht mehr gefärbt erschien.

Merkwürdigerweise hatten sich unter den vorbeschriebenen Umständen nur Kaolin, Talk, Bimssteinpulver und Kieselgur kräftig angefärbt, während alle anderen Materialien ohne Ausnahme beim Waschen mit Wasser vollständig weiß beziehungsweise in ursprünglicher Farbe erschienen.

Dies veranlaßte mich, den Versuch nochmals mit siedend heißen Farbstofflösungen zu wiederholen. Allein das Resultat war dasselbe, es färbten sich nur die Silikate (Kieselsäure) und diese sehr kräftig mit den Lösungen der basischen Farbstoffe an.

Nun versuchte ich, die genannten Silikate mit Lösungen zahlreicher saurer Farbstoffe anzufärben. Der Erfolg war fast durchwegs negativ. Nur einige Diaminfarben hatten mit unbedeutender Intensität die anorganischen Materialien angefärbt.

Naturgemäß drängte sich nun die Frage auf, ob denn alle Silikate ein gleiches Verhalten gegenüber basischen Farbstoffen zeigen oder nicht.

Zu diesem Zwecke erbat ich mir von den Herren Mineralogen Prof. Dr. F. Becke, Regierungsrat Prof. Dr. F. Berwerth und Dr. Hlawatsch aus ihren Sammlungen beziehungsweise aus der Sammlung des k. k. Naturhistorischen Hofmuseums möglichst reine, ausgesuchte Silikatspezies, welcher Bitte in liebenswürdigster Weise nachgekommen wurde. Für diese freundliche Unterstützung sage ich hiemit den genannten Herren meinen verbindlichsten Dank.

Diese Silikate wurden in üblicher Weise in der Achat- schale zu einem möglichst feinen Pulver zerrieben und dann in derselben Weise wie oben beschrieben mit ein- und denselben,

in größerer Menge bereiteten Lösungen von Diamantfuchsin und chlorzinkfreiem Methylenblau (eventuell auch noch mit Kristallviolett) kalt angefärbt und dann vollständig mit destilliertem Wasser ausgewaschen. Hierbei zeigte es sich, daß (mit zwei Ausnahmen) nur die sauren, Wasserstoff (also Hydroxylgruppen) enthaltenden Silikate sich kräftig anfärbten, während die neutralen, basischen oder Kristallwasser enthaltenden Silikate gar keinen oder nur ganz unbedeutende Mengen Farbstoff festhielten. Dieses ganz schwache Anfärben einiger Silikate kann entweder von einer geringen Oberflächenabsorption oder von einer geringen Verunreinigung der Mineralien herrühren, steht indes in Bezug auf Intensität in keinem Vergleich mit dem Anfärben der sauren Silikate.

Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die in dieser Versuchsreihe erzielten Resultate sowie über die Anfärbeversuche mit einigen anderen Mineralien.

Silikat	Formel	Färbt sich an mit			
		Fuchsin	Kristallviolett	Methylenblau	Säureviolett
Tabelle I.					
Olivin	$\text{SiO}_4(\text{Mg}, \text{Fe})_2$	schwach	—	—	sehr schwach
Wollastonit	$(\text{SiO}_3)_2 \text{Ca}_2$	schwach	—	schwach	schwach
Bronzit	$(\text{SiO}_3)_2 (\text{Mg}, \text{Fe})_2$	mittelstark	—	mittelstark	schwach
Diopsid	$(\text{SiO}_3)_2 \text{Ca}, \text{Mg}$	sehr schwach	—	sehr schwach	schwach
Salit	$(\text{SiO}_3)_2 \text{Ca}, \text{Mg}$	stark	—	stark	mittelstark
Augit	$(\text{SiO}_3)_2 (\text{Mg}, \text{Fe}) (\text{Ca}, \text{Al}, \text{Fe})$	stark	stark	—	schwach
Jadait	$(\text{SiO}_3)_2 \text{Na}, \text{Al}$	mittelstark	—	mittelstark	—
Spodumen	$(\text{SiO}_3)_2 \text{Li}, \text{Al}$	schwach	—	schwach	—
Strahlstein	$(\text{SiO}_3)_2 (\text{Mg}, \text{Fe})_3 \left\{ \begin{array}{l} \text{Ca}(\text{SiO}_3)_2 \\ \text{Al}_2(\text{AlO}_3) \\ \text{Fe}_2(\text{FeO}_3) \end{array} \right.$	sehr schwach	sehr schwach	—	—
Hornblendeasbest	$(\text{SiO}_3)_4 \text{Ca} (\text{Mg}, \text{Fe})_3$	sehr schwach	sehr schwach	—	sehr schwach

Tabelle II.

Beryll	$(\text{SiO}_3)_6 \text{Al}_2 \text{Be}_3$	schwach	schwach	---	schwach
Pyrop	$(\text{SiO}_4)_3 (\text{Al}, \text{Fe})_2 (\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Ca})_3$	sehr schwach	---	sehr schwach	---
Turmalin	$(\text{SiO}_4)_2 (\text{AlO} \cdot \text{BO}) [(\text{AlO})_2 \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Na}_3, \text{Si}_2, \text{H}_2]_3$	sehr schwach	---	---	sehr schwach

Tabelle III.

Andalusit	$\text{SiO}_4 \text{Al} (\text{AlO})$	schwach	---	---	sehr schwach
Topas	$\text{SiO}_4 \text{Al}_2 (\text{F}, \text{OH})_2$	sehr schwach	---	---	mittelstark

Tabelle IV.

Petalit	$\text{Si}_4 \text{O}_{10} \text{LiAl}$	sehr stark	sehr stark	---	stark
Orthoklas	$\text{Si}_3 \text{O}_8 \text{Al} (\text{K}, \text{Na})$	schwach	schwach	---	---
Labrador	$\text{Si}_2 (\text{SiO}_3, \text{AlO}_8) \text{Al} (\text{Na}, \text{Ca})$	schwach	---	---	schwach
Bytownit	$\left. \begin{matrix} \text{Si}_3 \text{O}_8 \text{NaAl} \\ \text{Si}_3 \text{O}_8 \text{CaAl}_2 \end{matrix} \right\} \text{isomere Mischung}$	sehr schwach	---	sehr schwach	schwach
Leucit	$(\text{SiO}_3)_2 \text{K}, \text{Al}$	sehr schwach	---	sehr schwach	---
Nephelin	$\text{SiO}_4 \text{NaAl}$	sehr schwach	---	sehr schwach	---

Silikat	Formel	Färbt sich an mit			
		Fuchsin	Kristallviolett	Methylenblau	Säureviolett
Tabelle V.					
Epidot	$(\text{SiO}_4)_3(\text{Al}, \text{Fe})_2(\text{Al}, \text{OH})\text{Ca}_2$	sehr schwach	—	—	sehr schwach
Vesuvian	$(\text{SiO}_4)_5(\text{Al}, \text{Fe})_3\text{Ca}_6(\text{OH}, \text{F})$	sehr schwach	—	—	schwach
Tabelle VI.					
Talk	$\text{Si}_4\text{O}_{12}\text{Mg}_3\text{H}_2$	sehr stark	sehr stark	sehr stark	stark
Meerschäum	$\text{Si}_9\text{O}_{10}\text{Mg}_9\text{H}_4$	sehr sehr stark	sehr sehr stark	sehr sehr stark	sehr stark
Serpentin	$\text{Si}_2\text{O}_9\text{Mg}_3\text{H}_4$	sehr stark	sehr stark	sehr stark	stark
Serpentinasbest	—	stark	—	stark	—

Tabelle VII.

Muscovit	$(\text{SiO}_4)_3\text{Al}_3(\text{K}, \text{Na})\text{H}_2$	mittelstark	mittelstark	mittelstark	mittelstark	---
Leukophyllit	Mittelung zwischen Kaliglimmer und Kaolin	sehr stark	---	---	sehr stark	schwach
Lepidolith	$\text{Si}_5\text{O}_9\text{Al}_2(\text{Li}, \text{K}, \text{Na})_2(\text{F}, \text{OH})_2$	sehr stark	sehr stark	---	---	mittelstark

Tabelle VIII.

Desmin	$\text{Si}_6\text{O}_{16}\text{Al}_2(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	sehr schwach	---	---	mittelstark	---
Analcim	$(\text{Si}_5\text{O}_8)(\text{SiO}_4)\text{Al}_2\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	---	---	---	---	---
Natrolith	$(\text{SiO}_3)_3\text{Al}(\text{AlO})\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	schwach	schwach	---	---	sehr schwach

Tabelle IX.

Bolus	$\text{Si}_4\text{O}_{12}\text{Al}_3\text{H}_2$	sehr stark	sehr stark	sehr stark	sehr stark	sehr schwach
Kaolin	$\text{Si}_2\text{O}_9\text{Al}_2\text{H}_4$	sehr stark	sehr stark	sehr stark	sehr stark	schwach

Mineral	Formel	Färbt sich an mit			
		Fuchsin	Kristallviolett	Methylenblau	Säureviolett
Tabelle X.					
Bergkristall	Si O ₂	nicht	—	nicht	—
Feuerstein	Si O ₂	sehr schwach	—	sehr schwach	—
Opal (dem Edelopal nahestehend)	wasserhaltiges Siliciumdioxyd	mittelstark	—	mittelstark	—
Hyalith	wasserhaltiges Siliciumdioxyd	stark	—	stark	—
Wachsoval	wasserhaltiges Siliciumdioxyd	mittelstark	—	mittelstark	—
Menilit	wasserhaltiges Siliciumdioxyd	stark	—	stark	—

Tabelle XI.

Monetit	$\text{CaHPO}_4?$	sehr schwach	—	sehr schwach	—
Apatit	$\text{Ca}_4(\text{CaF})(\text{PO}_4)_3$	schwach	—	sehr schwach	—
Phosphorit	$\text{Ca}_4(\text{CaF})(\text{PO}_4)_3$	schwach	—	sehr schwach	—
Varisцит	$\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	sehr schwach	—	sehr schwach	—

Eine Ausnahme von der hier konstatierten Gesetzmäßigkeit bildete bei den ersten Versuchen ein ziemlich dunkler Augit, welcher sich in den Farbstofflösungen recht deutlich anfärbte. Deshalb wurden dann mehrere Varietäten der Pyroxengruppe, und zwar reinster Diopsid von Ala (Piemont), Jadeit (Tibet), Spodumen (Minas geraes, Brasilien) sowie Leucit (Capo di Bove) und Nephelin (Vesuv) einer nochmaligen Prüfung unterworfen, wobei sich ergab, daß nur der Jadeit sich dem dunklen Augit ähnlich verhält, also deutlicher angefärbt wird, während die anderen reinen Mineralien der genannten Gesetzmäßigkeit folgen. Da nun der Augit sich in manchen Fällen in Serpentin umwandelt, also in ein sich anfärbendes, Wasserstoff enthaltendes, saures Silikat, so ist diese Ausnahme von der Gesetzmäßigkeit verständlich.

Eine zweite Ausnahme bildet der Petalit, ein sehr kieselsäurereiches Lithium-Aluminiumsilikat. Da dieses Mineral indes leicht aufschließbar, offenbar leicht hydratisierbar ist, kann darin auch der Grund des Sonderverhaltens gefunden werden.

Eine spezielle Reihe bilden auch die Minerale, welche verschiedene Kieselsäurehydrate sind. Bergkristall wird gar nicht angefärbt, ebensowenig Feuerstein; die Opale hingegen werden mehr oder weniger stark angefärbt, am kräftigsten der Hyalit. Desgleichen wird, wie schon angeführt wurde, Kieselgur kräftig angefärbt.

Ein interessantes Verhalten ist auch bei den Asbestarten wahrzunehmen. Hornblendeasbest wird nur ganz schwach, Serpentin-asbest kräftig angefärbt. Ich hatte auch einen Asbest unbekannter Provenienz unter den Händen, bei dem sich nur einzelne Fasern ziemlich kräftig anfärbten, während die Hauptmasse der Fasern ungefärbt blieb.

Sämtliche Mineralien, welche von basischen Farbstoffen wasserecht angefärbt werden, verlieren diese Eigenschaften beim Glühen vollständig. Mit anderen Worten: Die sauren, hydroxylhaltigen Silikate verlieren mit der Entfernung der Hydroxylgruppen als Wasser die Fähigkeit, Farbbasen aufzunehmen und festzuhalten. Der Ausdruck »Farbbasen« ist statthaft, denn die folgenden quantitativen Versuche zeigen,

daß bei all diesen Vorgängen die Salzsäure des Farbstoffes sich in der im übrigen neutral reagierenden Farbflotte vorfindet.

Bevor ich indes zu den Versuchen zur Aufklärung des Färbvorganges bei den Silikaten übergehe, muß ich nur nochmals auf die Analogie des Verhaltens der sich anfärbenden Silikate mit der Stärke und der Schafwolle hinweisen. Alle diese drei so heterogenen Materialien werden von basischen Farbstoffen in gleicher Weise angefärbt; in allen diesen Fällen wird die Farbbase gebunden, die Salzsäure findet sich quantitativ in der neutral reagierenden Flotte.

In all den drei Fällen wird die Farbbase durch Wasser nicht, jedoch durch Salzsäure und auch durch Alkohol oder Aceton, und zwar keineswegs rasch und vollständig aus den gefärbten Materialien ausgezogen.

Der Färbvorgang hängt nicht von der Struktur beziehungsweise der physikalischen Beschaffenheit des zu färbenden Materials ab, sondern von der chemischen Beschaffenheit dieser Substanz; dies wird durch die vorhergehend angeführten qualitativen Versuche vollständig bewiesen. Die neutralen Körper zerlegen das Farbsalz nicht, die saure Beschaffenheit der anzufärbenden Materialien ist die Ursache der Spaltung in Farbbase und Säure. Da indes die Flotten nie sauer reagieren, das Chlor darin stets sich in gebundenem Zustande vorfindet, so muß nebst der sauren Beschaffenheit der Materialien bei dem Färbvorgange noch ein sekundärer Prozeß verlaufen, betreffend die Bindungs- beziehungsweise Absättigungsmöglichkeit der frei werdenden Salzsäure. Absorptions- beziehungsweise Adsorptionserscheinungen können bei diesem Färbvorgange wohl mitspielen, die Ursache der eigentlichen Färbung sind sie nicht.

Nimmt man eine chemische Bindung beim Färbvorgang mit basischen Farbstoffen an, so ist die Lösung derselben durch Salzsäure oder andere kräftige Mineralsäuren vom rein chemischen Standpunkt erklärbar. Aber auch dem Alkohol kann eine Zerlegung von Salzen zugeschrieben werden. Eine dissoziierende Wirkung des Alkohols ist schon öfters und erst vor kurzer Zeit wieder nachgewiesen worden. Folgender Versuch kann auch als Bestätigung hiefür dienen. Eine aus

Fuchsin mit überschüssiger Salzsäure hergestellte hellgelbe Lösung des dreisäurigen Salzes wurde im Vakuum über Schwefelsäure und Ätzkalk bei gewöhnlicher Temperatur eingedampft. Es wurden so die bekannten schönen gelbbraunen Kristalle erhalten, welche sich in wenig Wasser schon mit tieferer Farbe auflösten. Bringt man indes auf die Kristalle des dreisäurigen Salzes absoluten Alkohol, so tritt schon beim geringsten Alkoholzusatz ebenfalls intensive Rotfärbung der Flüssigkeit ein. Alkohol zerlegt also mindestens ebenso leicht wie Wasser das dreisäurige Salz. Bei den oben besprochenen Färbevorgängen haben wir es mit in Wasser unlöslichen gefärbten Körpern zu tun, bei welchen eine sehr schwache saure Substanz (saurer Silikat, Stärke, Wolle) an eine schwache Base (Farbbase) gebunden sein kann. Sollte hier nicht der Alkohol doppelt leicht hydrolysierend oder dissoziierend wirken können?

Daß Kartoffelstärke und Kaolin schwach sauer und Basen bindend wirken, zeigt folgender Versuch. Eine sehr verdünnte Phenolphthaleinlösung wurde mit einem Tropfen Ammoniakflüssigkeit deutlich rot gefärbt; andererseits wurde eben nur schwach ammoniakalische Kupfersulfatlösung bereitet, so daß noch etwas Kupferhydroxyd ungelöst blieb. Diese Lösungen wurden mit Kaolin oder Stärke geschüttelt und wurden hiedurch vollständig entfärbt. Daß hierbei Ammoniak aufgenommen wurde, beweist das Verhalten der Filtrate der Proben mit Phenolphthalein; diese Filtrate gaben auf Zusatz von Phenolphthalein keine, auf Zusatz von Ammoniak eine kräftige Rotfärbung.

In gleicher Weise wurden andere Materialien mit schwach ammoniakalischer Phenolphthaleinlösung geprüft, wobei sich ergab, daß Calciumcarbonat, Strontiumsulfat, Zinkoxyd, Natrolith, Vesuvian die Lösung nicht entfärben, während die Entfärbung mit aus Kupferoxydammoniak gefällter und gründlich gewaschener Zellulose (Hydrozellulose¹) sofort eintritt.

¹ Siehe R. Wollfenstein und G. Bumeke, Berl. Ber., 32, 2493; 34, 2415.

Schicksal der Salzsäure beim Färbeprozess mit basischen Farbstoffen.

Nach Knecht¹ ist das mit Wolle ausgefärbte Fuchsinbad vollkommen neutral und enthält das ganze Chlor des angewandten Fuchsin.

Auch beim Anfärben von Kartoffelstärke oder Kaolin mit den basischen Farbstoffen findet sich in der entfärbten Flotte das Chlor des Farbsalzes im gebundenen Zustande vor; die Farbbäder reagieren vollkommen neutral und ist selbst durch Günzberg's Reagenz beim Eindampfen keine Spur freier Salzsäure nachweisbar. Daß das Chlor vollständig in der Flotte zurückbleibt, beweist folgender Versuch:

12 g chlorfreies Kaolin wurde mit 28 cm^3 Fuchsinlösung (1 $cm^3 = 0.005$ g Fuchsin) am Wasserbade digeriert. Das gefärbte Kaolin wurde von der Flotte durch Filtration getrennt, das Kaolin gut mit Wasser gewaschen und in dem farblosen Filtrate das Chlor als Chlorsilber niedergeschlagen. Es wurden 0.0466 g Chlorsilber, entsprechend 0.0115 g Chlor erhalten; berechnet waren 0.012 g Chlor.

Ebenso wird durch Kartoffelstärke schon in der Kälte das Chlor quantitativ in der Flotte zurückgehalten.

Um nun zu entscheiden, an was das Chlor in den Flotten gebunden erscheint, wurden zunächst 250 g chlorfreien Kaolins mit 500 cm^3 Fuchsinlösung (enthaltend 1 g Fuchsin) am Wasserbad angefärbt und das farblose Filtrat nebst den Waschwässern in einer Platinschale eingedampft und der Rückstand analysiert. Die Analyse ergab:

Trockenrückstand bei 100°	0.9279 g
Glührückstand	0.5843 g
In verdünnter HNO ₃ unlöslich	1.386 %
Kieselsäure (SiO ₂)	3.183 %
Thonerde (Al ₂ O ₃)	7.188 %
Kalk (CaO)	38.559 %
Magnesia (MgO)	2.755 %

¹ Berl. Ber., 21, 1566; 22, 1123.

Schwefelsäure (SO ₃)	44·421 0/0
Chlor	2·764 0/0
Alkalien	Spuren.

Sättigt man die vorhandenen Basen mit den Säuren ab, so bleiben Basen (besonders Kalk und Magnesia) ungesättigt zurück. Nimmt man an, daß diese ungesättigten Basen durch Chlor gesättigt waren, welches beim Eindampfen und Glühen weg ging, und addiert man hiezu noch das im Glührückstande gefundene Chlor, so erhält man 0·0841 g Chlor, während in dem Fuchsin 0·0867 g Chlor geboten wurden. Es erscheint also hier das Chlor hauptsächlich an Kalk und Magnesia gebunden.

Auch bei Verwendung anderer basischer Farbstoffe, wie Kristallviolett, Methylenblau, Chrysoidin u. s. w. gelang der Nachweis des Chlors in dem mit Kaolin entfärbten Bade leicht, und zwar schon beim Färben bei gewöhnlicher Temperatur.

Beim Färben von Wolle (heiß), Stärke oder Kaolin mit basischen Farbstoffen wird also die Salzsäure quantitativ von der Farbbase getrennt. Die Salzsäure bedarf aber einer Base zur Absättigung, damit der Färbevorgang entsprechend günstig verläuft; beim Kaolin sättigt sie sich mit Bestandteilen desselben, bei der Stärke (wie nachgewiesen wurde) mit den Aschenbestandteilen der Stärke, und bei der Wolle? Nun wahrscheinlich mit deren Mineralbestandteilen oder einem aus der Faser abgespaltenen Amin.

Wie aus den Arbeiten von Jacquemin¹ bekannt ist, wird Wolle von der wässrigen Lösung der Carbinolbase des Triamidotriphenylmethans sofort intensiv rot angefärbt. Wie ich mich überzeugt habe, geht dies selbst in ziemlich stark alkalischer (Soda- oder Ammoniak-) Lösung ganz glatt von statten und ist das Resultat dieses Versuches sehr überraschend.²

¹ Sitzungsberichte der Pariser Akademie, 24. Jänner 1887.

² Besonders schön geht der Versuch, wenn man eine Fuchsinlösung in der Hitze mit ziemlich viel Ammoniak entfärbt und dann einen Wollstreifen einhängt. Dabei färbt sich das Bad, von der Wolle ausgehend, ebenfalls rötlich, offenbar infolge der Auflösung von sauren Wollbestandteilen in der stark ammoniakalischen Flotte.

Man könnte annehmen, daß hierbei eine Wasserabspaltung unter Bildung der chinoiden Farbbase stattfindet und daß die Farbbase dann von der Wolle aufgenommen werde oder der Vorgang wäre einfacher so zu erklären, daß zwischen der Wolle und der Carbinolbase einfache Wasserabspaltung und Bildung eines Farbsalzes mit chinoider Base stattfindet, analog dem Übergange von Carbinolbase in Fuchsin.

Dem kann ich noch hinzufügen, daß auch Kaolin und andere saure Silikate in ganz gleicher Weise mit Carbinolbase, aber erst beim schwachen Erwärmen intensiv rot angefärbt werden. Hier geht indes das Anfärben in alkalischer (ammoniakalischer) Flotte nur dann, wenn wenig freies Ammoniak vorhanden ist, da die Absättigung des freien Alkalis infolge der schwierigen Zersetzlichkeit (Aufschließbarkeit) der Silikate nicht so rasch bewerkstelligt werden kann.

Schicksal der Farbbase beim Färbeprozess mit basischen Farbstoffen.

Da bei dem Färbeprozess mit Fuchsin, gleichgültig, welches Material gefärbt wird, das Chlor dieses Farbstoffes quantitativ in der Flotte zurückbleibt, so muß die Farbbase von der zu färbenden Substanz als solche aufgenommen worden sein. Dies soll nach der chemischen Theorie durch Salzbildung, nach der mechanischen durch Adsorption geschehen, beziehungsweise nach Binz und Schroeter¹ durch einen Kondensationsvorgang bewerkstelligt werden.

v. Baeyer und Villiger² haben vor kurzer Zeit gefunden, daß bei der Abscheidung der Farbbase aus dem Fuchsin sich diese nicht in das Carbinol, sondern in eine polymere farblose Base umwandelt, welche indes mit Säure wieder in das Salz der Farbbase zurückverwandelt werde.

Beruhet der Färbeprozess auf einer Salzbildung, so kann die polymere farblose Farbbase keine Rolle bei diesem Prozesse

¹ Berl. Ber., 35, 4225.

² Berl. Ber., 37, 597 und 1183.

spielen. Ist jedoch der Färbeprozess durch Adsorptionserscheinungen zu erklären, so ist anzunehmen, daß sich bei der Zerlegung des Farbsalzes die frei werdende Farbbase zur farblosen Farbbase polymerisieren kann. Im letzteren Falle würde dann aber keine oder doch zum mindesten nur eine schwache Färbung zu stande kommen. Diese einfache Überlegung scheint schon gegen einen rein physikalischen Vorgang beim Färbeprozess zu sprechen. Folgende Versuche unterstützten diese Anschauung noch wesentlich.

Ein bei den folgenden quantitativen Versuchen unter 1. angeführtes, mit Fuchsin kalt angefärbtes Kaolin *P*, das an Wasser absolut nichts mehr abgab, wurde durch 10 Tage im Soxhletapparate mit 95prozentigem Alkohol extrahiert. Zu Anfang der Extraktion lief der Alkohol intensiv rot gefärbt ab, bald indessen wurde das abfließende Lösungsmittel farblos und erschien nur bei längerem Stehen in der Extraktionshülse (über Nacht) immer wieder etwas gefärbt. Nach der angegebenen Zeit wurde das kaum merkbar farbloser gewordene Kaolin in frischen Alkohol gebracht und unter Wechsel des Alkohols wiederholt ausgekocht, endlich am Filter gesammelt und reichlich mit Alkohol gewaschen. Das trockene Kaolin hatte nach dieser gewiß intensiven Alkoholbehandlung gegenüber dem nicht extrahierten gleichen Produkt kaum an Farbintensität eingebüßt und die letzten zum Auskochen verwendeten Alkoholmengen waren kaum mehr gefärbt. Alkohol entzieht also dem gefärbten Kaolin anfangs etwas Farbstoff, doch findet dieser Vorgang bald seine Grenze.

Im ursprünglichen gefärbten Kaolin und in der extrahierten Probe wurden dann, wie im folgenden Kapitel beschrieben ist, Kohlenstoffbestimmungen ausgeführt.

10 g des ursprünglichen gefärbten Kaolins enthielten (wie später durch die Analyse belegt wird) 0·0838 g Kohlenstoff.

0·8676 g des mit Alkohol extrahierten, gefärbten Kaolins, bei 100° zum konstanten Gewicht getrocknet, gaben 0·0215 g Kohlendioxyd, entsprechend 0·0058636 g Kohlenstoff.

In 10 g der extrahierten Probe war also noch 0·0676 g Kohlenstoff vorhanden, also über 80% des ursprünglich enthaltenen Kohlenstoffs.

Im mit Fuchsin gefärbten Kaolin ist also der größte Teil der Farbbase in einer sehr festen Form, ein kleiner Teil jedoch nur lose gebunden.

Infolgedessen schlugen Versuche mit Kilogrammen gefärbten Kaolins vollständig fehl, da es nach wiederholter Extraktion mit Alkohol nur gelang, etwa 10% des angewendeten Fuchsins als Farbbase zurückzugewinnen. Ich versuchte nun, normal mit Fuchsin gefärbtes Schafwollgewebe mit Alkohol zu extrahieren, wobei genau dieselbe Erscheinung wie beim gefärbten Kaolin auftrat: Anfangs wurde der Alkohol stark gefärbt, allmählich ließ die Intensität der Farbe des Lösungsmittels nach und schon beim dritten Wechsel des Alkohols wurde dieser nur spurenweise beim Kochen gefärbt; dabei hatte die Wollprobe nur sehr wenig an Farbinsintensität verloren, die Nuance war nur reiner, etwas violetter geworden. Es ist also, entgegen früheren Angaben, nicht möglich, der mit Fuchsin gefärbten Wolle den Farbstoff mit heißem Alkohol vollständig zu entziehen; auch hier erscheint also die Farbbase zum größten Teil in einer festeren, zum weit geringeren Teile lose gebunden.

Auch das Verhalten des gefärbten Kaolins und der gefärbten Wolle gegenüber anderen Reagentien, wie Essigsäure, Salzsäure, verdünnter Lauge ist nahezu das gleiche.

Auf Grund dieser Versuche muß man also annehmen, daß der größte Teil der Farbbase chemisch, in salzartiger Form gebunden erscheint und nur ein ganz kleiner Teil derselben vielleicht durch Adsorption auf dem gefärbten Material befestigt ist. Da nach Entfernung des letzteren Teils (mit Alkohol) die Substanz noch immer intensiv gefärbt ist, ist der Grund der eigentlichen Färbung in der Bildung einer chemischen Verbindung zu suchen; der durch Adsorption gebundene Teil der Farbbase könnte nun nuancierend wirken.¹

Es ist wohl auch hier wieder gestattet, die gewonnenen Resultate auch auf andere basische Teerfarbstoffe auszudehnen.

¹ Die Annahme einer durch Adsorption gebundenen gefärbten Farbbase ist indes, wie oben angeführt, infolge der Arbeiten von v. Baeyer und Villiger sehr unwahrscheinlich.

Quantitative Versuche des Anfärbens von Kaolin mit basischen Farbstoffen.

Bei den ersten Versuchen des Anfärbens von Kaolin mit basischen Farbstoffen konnte beobachtet werden, daß sich Kaoline verschiedener Provenienz nicht vollkommen gleich verhielten. So zeigte ein lange Jahre im Laboratorium gestandenes, geschlammtes Kaolin ein besonders gutes Anfärbevermögen, während ein erst kürzlich bezogenes Kaolinmuster ein weitaus geringeres Anfärbevermögen aufwies. Auch eine Probe Zettlitzer Kaolin, welche ich der Freundlichkeit des Herrn Prof. Linke verdanke, zeigte nur ein mittleres Anfärbevermögen, während ein mit Kaolin *P* bezeichnetes Muster eines hiesigen Händlers nach dem Schlämmen ein weitaus größeres Anfärbevermögen besaß. Die besser wirkenden Kaolinsorten besaßen folgende Zusammensetzung:

	Altes Kaolinmuster	Zettlitzer Kaolin	Kaolin <i>P</i>
Verlust bei 100°	2·236%	—	0·811%
Glühverlust	12·362	12·82%	12·340
SiO ₂	46·647	46·34	49·109
Fe ₂ O ₃	1·060	1·19	0·860
Al ₂ O ₃	37·641	38·63	36·387
CaO	0·494	Spuren	0·318
MgO	0·288	Spuren	0·121
Alkalien (K ₂ O)	1·263	1·75	0·963
SO ₃	0·702	Spuren	0·424
Cl	—	—	—
CO ₂	—	?	—

Diesen Analysen zufolge wäre das Muster »Kaolin *P*« das kieselsäurereichste und auch das sauerste Kaolinmuster und würde dies auch sein günstiges Verhalten beim Anfärben erklären.

Um nun von Zufälligkeiten unabhängig zu sein, wurden alle Versuche mit selbstgeschlammtem Kaolin *P* ausgeführt.

Die Versuche gingen dahin, festzustellen, ob Kaolin bestimmte Mengen Farbbasen aufzunehmen vermag, ob eine

Äquivalenz in der Aufnahme verschiedener Farbbasen zu konstatieren ist und welchen Einfluß Verdünnung beziehungsweise Konzentration und Temperaturerhöhung der Farbflotte auf die Aufnahmefähigkeit ausüben.

Man konnte hier bestimmtere Resultate voraussehen, da das anzufärbende Material ein anorganisches war und sich außer der kolorimetrischen Untersuchung der Farbflotte auch noch die Möglichkeit der Untersuchung des gewaschenen Farblackes auf seinen Kohlenstoffgehalt (eventuell Stickstoffgehalt) bot.

Die ersten quantitativen Versuche wurden auch auf dem erstgenannten Wege mittels des Wolff'schen Kolorimeters verfolgt. Um persönlichen Täuschungen auszuweichen, wurden die Beobachtungen stets von drei Personen ausgeführt und fielen diese fast stets übereinstimmend aus. Die Resultate konnten indes in gar keine Übereinstimmung gebracht werden und die später vorgenommenen Kontrollen durch die Kohlenstoffbestimmung ergaben, daß die auf kolorimetrischem Wege gefundenen Werte entweder bis 33% zu hoch oder bis 18% zu niedrig gefunden worden waren. Ich will vorläufig hier nicht auf die Ursachen dieser Fehler eingehen, ich möchte nur durch diese Tatsachen die Unverläßlichkeit der kolorimetrischen Methode bei gleichartigen Untersuchungen feststellen und bemerken, daß die Fehlerquellen bei Versuchen mit der durchaus nicht unlöslichen Wolle aller Wahrscheinlichkeit noch zahlreicher sein müssen.

Ich beschränkte mich deshalb bei weiteren Versuchen nur auf die zweite Methode.

Je 10 g Kaolin *P* wurden heiß oder kalt mit der Farbstofflösung behandelt, nach einer halben Stunde der gefärbte Niederschlag mit heißem oder kaltem Wasser so lange dekantiert, bis die abgezogene Flüssigkeit farblos war. Das gefärbte Kaolin wurde nun am Filter gesammelt, dann an der Luft und schließlich bei 100° zum konstanten Gewicht getrocknet. Ich erwähne nochmals, daß das verwendete Kaolin kohlenstofffrei war. Die Bestimmung des Kohlenstoffes geschah durch Verbrennung wie bei der Elementaranalyse; aus der gefundenen Kohlenstoffmenge wurde der Kohlenstoffgehalt und aus diesem

unter Zugrundelegung der chinoiden Farbbasenformel die Menge der aufgenommenen Farbbase berechnet.

1. 10 g Kaolin *P* wurden kalt mit 40 cm^3 einer Lösung von 4 g Diamantfuchsin (Bayer & Comp.) im Liter angefärbt. 0·8096 g des erhaltenen Farblackes gaben 0·0249 g Kohlensäure, entsprechend 0·0068 g Kohlenstoff. In 10 g Lack sind also 0·0838 g Kohlenstoff enthalten.
2. 10 g Kaolin *P* wurden heiß mit 80 cm^3 einer Lösung von 2 g Diamantfuchsin (Bayer & Comp.) im Liter angefärbt. 0·7870 g des erhaltenen Farblackes gaben 0·0217 g Kohlensäure, entsprechend 0·0059 g Kohlenstoff. In 10 g Lack sind also 0·0752 g Kohlenstoff enthalten.
3. 10 g Kaolin *P* wurden heiß mit 80 cm^3 einer Lösung von 2 g Fuchsin (Farbwerke Höchst) im Liter angefärbt. 0·7568 g des erhaltenen Farblackes gaben 0·0214 g Kohlensäure, entsprechend 0·0058 g Kohlenstoff. In 10 g Lack sind also 0·0771 g Kohlenstoff enthalten.
4. 10 g Kaolin *P* wurden heiß mit 250 cm^3 einer Lösung, enthaltend 1 g Diamantfuchsin (Bayer & Comp.) angefärbt. 0·8307 g des erhaltenen Farblackes gaben 0·0215 g Kohlensäure, entsprechend 0·0059 g Kohlenstoff. In 10 g Lack sind demnach 0·0705 g Kohlenstoff enthalten.
5. 10 g Kaolin *P* wurden heiß mit 80 cm^3 einer Lösung, enthaltend 1·875 g Parafuchsin (Farbwerke Höchst) im Liter angefärbt. 0·7654 g des erhaltenen Lackes gaben 0·0173 g Kohlensäure, entsprechend 0·0052 g Kohlenstoff. In 10 g Lack sind demnach 0·0679 g Kohlenstoff enthalten.
6. 10 g Kaolin *P* wurden heiß mit 40 cm^3 einer Lösung, enthaltend 3·195 g Methylenblau IaD (Farbwerke Höchst) im Liter angefärbt. 0·8163 g des erhaltenen Farblackes gaben 0·0212 g Kohlensäure, entsprechend 0·0058 g Kohlenstoff. In 10 g Lack sind also 0·0708 g Kohlenstoff enthalten.
7. 10 g Kaolin *P* wurden kalt mit 40 cm^3 derselben Methylenblaulösung wie unter 6. angefärbt. 0·8311 g des erhaltenen Lackes gaben 0·0212 g Kohlensäure, entsprechend 0·0058 g

Kohlenstoff. In 10 g Lack sind demnach 0·0695 g Kohlenstoff enthalten.

8. 10 g Kaolin *P* wurden heiß mit 80 cm^3 einer Lösung von 1·595 g Methylenblau IaD (Farbwerke Höchst) im Liter angefärbt. 0·8249 g des erhaltenen Farblackes gaben 0·0216 g Kohlensäure, entsprechend 0·0058 g Kohlenstoff. In 10 g Lack sind demnach 0·0714 g Kohlenstoff enthalten.
9. 10 g Kaolin *P* wurden heiß mit 250 cm^3 einer Lösung, enthaltend 1 g Methylenblau IaD (Farbwerke Höchst) angefärbt. 0·8030 g des erhaltenen Farblackes gaben 0·0196 g Kohlensäure, entsprechend 0·00534 g Kohlenstoff. In 10 g Lack sind also 0·0665 g Kohlenstoff enthalten.
10. 10 g Kaolin *P* wurden heiß mit 80 cm^3 einer Lösung, enthaltend 2·755 g Kristallviolett (wasserhaltig, Badische Anilin- und Sodafabrik) im Liter angefärbt. 0·8370 g des erhaltenen Farblackes gaben 0·0326 g Kohlensäure, entsprechend 0·0089 g Kohlenstoff. In 10 g Lack sind demnach 0·1062 g Kohlenstoff enthalten.
11. 10 g Kaolin *P* wurden heiß mit 80 cm^3 einer Lösung, enthaltend 2·755 g Kristallviolett (wasserfrei, Farbwerke Höchst) im Liter angefärbt. 0·8202 g des erhaltenen Farblackes gaben 0·0393 g Kohlensäure, entsprechend 0·0107 g Kohlenstoff. In 10 g des Lackes sind also 0·1305 g Kohlenstoff enthalten.
12. 0·9709 g des wie unter 10. erhaltenen Farblackes gaben 0·0406 g Kohlensäure, entsprechend 0·0111 g Kohlenstoff. In 10 g Lack sind demnach 0·1140 g Kohlenstoff enthalten.
13. 0·5110 g des wie unter 11. erhaltenen Farblackes gaben 0·0258 g Kohlensäure, entsprechend 0·0070 g Kohlenstoff. In 10 g Lack sind also 0·137 g Kohlenstoff enthalten.
14. 0·7967 g des wie unter 11. erhaltenen Farblackes gaben 0·0389 g Kohlensäure, entsprechend 0·0106 g Kohlenstoff. In 10 g Lack sind also 0·1335 g Kohlenstoff enthalten.

Die folgende Tabelle zeigt eine Zusammenstellung der hier erhaltenen Resultate und zugleich in der letzten Spalte die

aus dem Kohlenstoffgehalt der Lacke berechneten Mengen chinoider Farbbasen.

Farbstoff	Konzentration, in 1 Liter sind enthalten Gramm	Gebotene Kubikzentimeter	In 10 Gramm des Farblackes sind enthalten Gramm Kohlenstoff	In 10 Gramm des Farblackes sind enthalten Gramm Farbbase
1. Fuchsin	4	40	0·0838	0·105
2. »	2	80	0·0752	0·095
3. »	2	80	0·0771	0·097
4. »	4	250	0·0705	0·089
5. Parafuchsin	1·875	80	0·0679	0·085
6. Methylenblau	3·195	40	0·0708	0·105
7. »	3·195	40	0·0695	0·103
8. »	1·595	80	0·0714	0·105
9. »	4	250	0·0665	0·098
10. Kristallviolett	2·755	80	0·1062	0·132
11. » wasserfrei	2·755	80	0·1305	0·162
12. Kristallviolett	2·755	80	0·1140	0·141
13. » wasserfrei	2·755	80	0·1370	0·169
14. Kristallviolett wasserfrei	2·755	80	0·1335	0·115

Aus dieser Zusammenstellung ist zunächst zu entnehmen, daß für Fuchsin und Methylenblau weder die Verdünnung des gebotenen Farbstoffes noch die Temperatur einen nennenswerten Einfluß auf die Menge des aufgenommenen Farbstoffes ausübt; ferner wird auch bei einem großem Überschuß an Farbstoff nur eine bestimmte Menge aufgenommen. Es sei hier bemerkt, daß absichtlich stets so viel Farbstoff in Verwendung kam, daß die Farbflotte nicht entfärbt wurde, daß also ein Überschuß an Farbstoff vorhanden war.

Bezüglich der Versuche mit Kristallviolett ist zu bemerken, daß hier aus Versehen von den beiden verwendeten Sorten gleiche Mengen verwendet wurden. Die bei diesem Farbstoff erzielten Resultate stimmen bezüglich des wasserhaltigen Farbstoffes mit den bei den übrigen Farbstoffen erhaltenen Werten ziemlich gut überein; beim wasserfreien Kristallviolett wurden jedoch aus bisher nicht bekannten Ursachen wohl untereinander stimmende, aber den übrigen Farbstoffen gegenüber viel zu hohe Zahlen erhalten.

Läßt man nun die mit wasserfreiem Kristallviolett erhaltenen Resultate aus obigen Gründen vorläufig hinweg und dividiert zum Vergleich die für die übrigen Farbbasen erhaltenen Werte durch die Molekulargewichte der chinoiden Farbbasen (Fuchsin 302, Parafuchsin 288, Methylenblau 284 und Kristallviolett 372), so erhält man folgende Vergleichswerte:

1. 0·348	6. 0·369	10. 0·355
2. 0·314	7. 0·363	12. 0·379
3. 0·321	8. 0·369	
4. 0·295	9. 0·345	
5. 0·295		

Im Mittel aus diesen 11 Versuchen berechnet sich somit für das Kaolin *P* die Zahl

0·341.

Die Abweichungen von dieser Zahl fallen jedenfalls auf die Versuchsfehler; sie sind indes immerhin so geringfügig, daß man auf Grund der erhaltenen Werte ein äquivalentes Aufgehen der verschiedenen basischen Farbstoffe annehmen muß.

Es ist nun wohl gestattet, diese Tatsache auch auf andere saure Silikate auszudehnen; es läßt aber auch vermuten, daß das Anfärben dieser basischen Farbstoffe auf anderen Grundlagen in äquivalenten Mengenverhältnissen vor sich gehe; nur scheint die Konstatierung dieser Tatsache dort, wo komplizierte organische Verbindungen die Grundlagen bilden, außerordentlich schwierig zu sein.

Es müssen hier noch einige Versuche mitgeteilt werden, welche bezweckten, das Kaolin durch Behandeln mit Natron-

lauge oder Flußsäure aufnahmefähiger für basische Farbstoffe zu machen.

Es wurden je 5 g Kaolin abgewogen und eine solche Gewichtsmenge mit Laboratoriumnatronlauge eine halbe Stunde am Wasserbade erwärmt, die andere gleiche Gewichtsmenge indes nur mit Wasser in gleicher Weise behandelt. Nach dem gründlichen Auswaschen der mit Lauge behandelten Probe wurden dann beide Gewichtsmengen in ganz gleicher Weise mit je 12 cm³ einer Fuchsinlösung (enthaltend 1·26 g in 250 cm³) warm eine halbe Stunde angefärbt und dann durch Dekantation gewaschen. In dem Filtrate wurden kolorimetrisch die noch vorhandenen Farbstoffmengen bestimmt und daraus die Menge des aufgenommenen Fuchsin berechnet. Dabei ergab sich, daß die mit Natronlauge behandelte Kaolinprobe mehr als die vierfache Menge Fuchsin gegenüber der nur mit Wasser behandelten Probe aufgenommen haben würde. Dies entsprach nun aber durchaus nicht der Farbe der gefärbten Kaoline, welche vermuten ließ, daß das mit Natron behandelte Kaolin höchstens die doppelte Farbstoffmenge gegenüber der Vergleichsprobe aufgenommen haben konnte. Eine Verbrennung ergab in der Tat, daß auch hier die kolorimetrische Untersuchung unverläßlich war und daß die Kohlenstoffzahlen im Verhältnis von 2 : 1 standen.

Die Behandlung desselben Kaolins mit Flußsäure ergab nach dem vollständigen Auswaschen ein Produkt, welches sich mit Fuchsinlösung etwas schlechter anfärbte als das mit Natronlauge behandelte Kaolin.

Die bei 100° getrockneten, mit Natronlauge oder Flußsäure behandelten Kaolinproben zeigten folgende prozentische Gehalte an Kieselsäureanhydrid und Aluminiumoxyd:

Kaolin <i>P</i>	Mit Natronlauge behandeltes Kaolin <i>P</i>	Mit Flußsäure behandeltes Kaolin <i>P</i>
SiO ₂ 49·11 %	48·54 %	54·27 %
Al ₂ O ₃ 36·39	34·96	34·42

Molekularverhältnis:

SiO₂ : Al₂O₃ . . . 2·29 : 1 2·36 : 1 2·69 : 1

Um die eigentümliche Wirkung der verschiedenen teils nicht, teils mit Salzsäure, Flußsäure oder Natronlauge behandelten Kaoline beim Färbeprozess näher kennen zu lernen, wurden diese Kaoline bei 100° getrocknet, dann je $\frac{1}{2}$ g derselben mit gleichen Mengen gleicher Lösungen von Fuchsin, Methylenblau und Ponceau 2 G versetzt und zu den Mischungen entweder gleiche Mengen verdünntes Ammoniak oder verdünnte Salzsäure zugefügt. Die Proben wurden gut durchgeschüttelt und nach dem Absetzen die Farbe der Niederschläge und der über denselben stehenden Lösungen vergleichsweise ermittelt. Hierbei wurden folgende Resultate erhalten: Siehe Tabellen auf p. 1140 bis 1142.

Aus diesen Resultaten ist zu ersehen, daß das vorher mit Salzsäure behandelte Kaolin sich im wesentlichen in jeder Lösung gleich dem ursprünglichen, nicht weiter behandelten Kaolin verhält, daß das mit Flußsäure geätzte Kaolin ein anderes Verhalten zeigt, indem es die Lösungen der basischen Farbstoffe nicht ganz, dagegen die Lösung des sauren Farbstoffes in saurer Lösung sehr stark entfärbt, daß endlich das mit Natronlauge behandelte Kaolin sich sowohl in den Lösungen basischer als auch in sauren Lösungen saurer Farbstoffe stark anfärbt und dabei die Lösungen teils ganz, teils mehr oder weniger stark entfärbt.

Durch Behandlung eines Kaolins mit Flußsäure oder mit Natronlauge kann man demselben also abgeänderte, durch die chemische Veränderung bedingte Anfärbbeeigenschaften erteilen.

Schließlich muß ich noch einer Versuchsreihe hier Erwähnung tun, welche ich, angeregt durch die Ansichten von Binz und Schroeter über die Zurückführbarkeit von Färbvorgängen ausgeführt habe, um den Einfluß steigender Salzsäuremengen auf das Färbvermögen von Fuchsin bei Schafwolle kennen zu lernen.

Gleiche Gewichtsmengen desselben Schafwollgewebes wurden unter ganz gleichen Umständen mit gleich viel Flüssigkeit, gleich viel derselben Fuchsinlösung, bei gleicher Temperatur und in gleicher Zeitdauer angefärbt. Nur wurden den Farbbädern steigende Mengen Salzsäure ($1 \text{ cm}^3 = 0.002045 \text{ g HCl}$) zugesetzt, und zwar so, daß pro Molekül Farbstoff

Ponceau G. G.

Neutrale Lösung		Saure Lösung				Ammoniakalische Lösung																	
25	Kaolin P	26	Kaolin P mit Salzsäure behandelt	27	Kaolin P mit Flußsäure behandelt	28	Kaolin P mit Natron behandelt	29	Kaolin P	30	Kaolin P mit Salzsäure behandelt	31	Kaolin P mit Flußsäure behandelt	32	Kaolin P mit Natron behandelt	33	Kaolin P	34	Kaolin P mit Salzsäure behandelt	35	Kaolin P mit Flußsäure behandelt	36	Kaolin P mit Natron behandelt
Niederschlag: ungerärbt. Flüssigkeit: Rotorange gefärbt.		Wie 25.		Wie 25.		Wie 25.		Wie 25.		Wie 25.		Niederschlag: Ziegehornt gefärbt. Flüssigkeit: Bläß gelborange gefärbt.		Niederschlag: Wie bei 31. Flüssigkeit: Schwächer wie bei 31 gefärbt.		Wie 25.		Wie 25.		Wie 25.		Wie 25.	

(Monochlorhydrat) 3 Moleküle, 5 Moleküle, 9 Moleküle und 65 Moleküle HCl und mehr in Anwendung gelangten.

Es ergaben nun die gefärbten Wollproben, daß bis zu dem Zusatz von 5 Molekülen Chlorwasserstoff ein wesentlicher Unterschied in der Intensität der Färbungen nicht zu konstatieren war (die Nuancen gingen nur allmählich mehr ins Violette), daß aber schon die Probe mit 9 Molekülen Chlorwasserstoff einen wesentlichen Unterschied aufwies, indem sie lichter und violetter aussah; in weitaus schlechterer Art war natürlich die Probe mit 65 Molekülen Salzsäure angefärbt und konnte man gegenüber den ersten drei Proben einen Intensitätsunterschied von 50%₀ wahrnehmen.

Die Zurückführbarkeit des Färbevorganges ist also auch bei Schafwolle und Fuchsin zu konstatieren. Daß ein gewisser Überschuß freier Säure noch nicht schädigend einwirkt, läßt sich durch die Absättigungsmöglichkeit der Säure durch basische Wollbestandteile ganz ungezwungen erklären.

Die Herren J. Haager, P. Gelmo, R. Dohrt und E. Tuschek haben mich bei der Ausführung dieser Arbeit eifrigst unterstützt, wofür ich ihnen den besten Dank ausspreche.
