

Über den Einfluß der aktiven Atomgruppen in den Textilfasern auf das Zustandekommen von Färbungen

von

W. Suida.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Jänner 1905.)

Bei der vorliegenden Arbeit wurde ich von der einfachen Überlegung geleitet, daß beim Zustandekommen von Färbungen der textilen Fasern nicht nur die Farbstoffe, sondern auch die Fasern selbst mitwirken müssen, daß also bei mechanischen Färbvorgängen die physikalische Beschaffenheit, beziehungsweise die Struktur, bei chemischen Färbvorgängen indes die aktiven Atomgruppen der Fasern von Einfluß sein müssen.

Solche Überlegungen leiteten schon viele meiner Fachgenossen bei ihren die Aufklärung der Färbereivorgänge bezweckenden Arbeiten.

Es sind hier besonders die Publikationen von Kuhlmann,¹ Schützenberger,² Vignon,³ C. O. Weber,⁴ E. Reisse,⁵ E. Knecht,⁶ Richard,⁷ C. Schoen,⁸

¹ Compt. rend., 52, 173, 711; 53, 900, 950.

² Traité des mat. color., I., 185 ff.

³ Compt. rend., 110, L., 286, 909; 112, 487, 580, 623.

⁴ Dingl. pol. J., 283, 158, 183; 289, 160, 186.

⁵ Lehne's Färberzeitung, 1894/95, 330, 351.

⁶ Ber., 1889, 1120.

⁷ Chem. Zeitg., 1888, 1378.

⁸ Lehne's Färberzeitung, 1892/93, 152.

v. Georgievics,¹ R. Wollfenstein und G. Bumcke,² R. Gnehm,³ E. Rötheli,⁴ A. Binz und G. Schroeter⁵ und von H. Pauly und A. Binz⁶ zu nennen, in welchen die chemischen Eigenschaften der Textilfasern und deren Beziehungen zum Färbereivorgange studiert oder diskutiert werden.

Es schien mir nun insbesondere von Interesse die Frage zu studieren, inwieweit die aktiven Atomgruppen der Textilfasern bei den Färbevorgängen eine Rolle spielen. Diese Frage konnte zunächst dadurch gelöst werden, daß man ohne Veränderung der Struktur der Fasern deren aktive Atomgruppen inaktiv zu gestalten suchte. Waren dann chemische Vorgänge beim Färben maßgebend, so durften die Fasern mit inaktiv gestalteten Atomgruppen nicht mehr angefärbt werden; trat jedoch hiebei eine gleiche Färbung wie bei nicht veränderten Fasern ein, so waren wohl nur physikalische Vorgänge als Ursachen der Färbung anzusehen.

Bei der Durchführung dieser Versuche bin ich zu ganz bestimmten Resultaten gelangt, welche meine Ansichten über die Verschiedenheit der Färbevorgänge, wie ich sie in meiner letzten Arbeit⁷ skizziert habe, vollkommen bekräftigen.

Zu den im nachstehenden beschriebenen Versuchen wurden immer ein und dasselbe Baumwollgarn (mit 0·18% Asche) und Schafwollgarn und ein und dieselbe Rohseide verwendet. Die Baumwolle und die Schafwolle waren gänzlich entfettet und appreturfrei, die Seide war mit Marseiller Seife entbastet und in destilliertem Wasser gänzlich rein gewaschen worden.

Die Ausfärbungen wurden alle in ganz gleicher Weise unter Verwendung von destilliertem Wasser mit ausgesucht reinen Farbstoffen in gleicher Verdünnung und in gleicher

¹ Mitteilungen des k. k. Technologischen Gewerbemuseums 1894.

² Ber., 32, 2493; 34, 2415.

³ Lehne's Färberzeitung, 1894/95, 361; 1895, 50; 1897, 119.

⁴ Inaugural-Dissertation, Zürich 1898.

⁵ Ber. 1903, 3014.

⁶ Zeitschr. f. Farben- u. Textilindustrie, III., Heft 20.

⁷ Sitzungsberichte der k. Akademie der Wissenschaften in Wien. Mathem.-naturw. Klasse; Bd. CXIII, Abt. IIb. Juli 1904. — Monatsh. f. Chem. 25, 1107.

Zeitdauer ($\frac{1}{4}$ Stunde lang für Schafwolle bei etwa 80 bis 90°, bei Seide bei 60 bis 70°, bei Baumwolle, wenn nicht anders angegeben, kalt während 3 bis 5 Stunden), jedenfalls aber bei Vergleichsfärbungen stets unter genau den gleichen Bedingungen ausgeführt.

Endlich wurden die irgendwie behandelten Fasern stets schließlich in destilliertem Wasser so lange gewaschen, bis die Waschwässer nachweislich chemisch rein oder farblos waren.

Baumwolle.

Unter Zugrundelegung der Anschauung, daß die Zellulose ein Anhydridalkohol sei, können als aktive Gruppen wohl nur die Alkoholhydroxyle angesehen werden. Es erschien nicht ausgeschlossen, daß diese Hydroxylgruppen infolge ihrer größeren Anzahl und der Anwesenheit von anders gebundenen Sauerstoffatomen im Zellulosemolekül einen schwach sauren Charakter tragen, um so mehr als ja die Bildung von labilen Alkaliverbindungen (allerdings wahrscheinlich unter teilweiser Hydrolyse) der Zellulose bekannt ist und letztere als Kohlehydrat vielleicht auch den Saccharaten analoge Verbindungen einzugehen vermag.

Waren nun diese Hydroxylgruppen aktive Gruppen im Sinne meiner eingangs gemachten Annahme, so konnten sie durch Acylierung, beziehungsweise Alkylierung inaktiv gemacht werden. Die Nitrozellulosen sind ja zunächst als acylierte Hydrozellulosen anzusehen. In der Literatur finden sich ferner eine Tri- und ein Pentaacetylzellulose¹ beschrieben; diese Körper sind indes strukturlos und kommen, obzwar ich sie auch dargestellt und gegenüber Farbstoffen geprüft habe, hier nicht in Betracht.

Versuche, die Zellulose durch Behandeln mit Acetylchlorid am Wasserbade oder mit Benzoylchlorid allein oder mit Natronlauge oder Pyridin zu acylieren, führten zu Produkten mit unveränderter Struktur, welche wohl bis

¹ Nach dem D. R. P. Nr. 152432 von A. Wagner nehmen Fäden aus Zelluloseacetat beim Färben keine Farbe auf.

nahezu einen Säurerest pro Molekül Zellulose (auf $C_6H_{10}O_5$ berechnet) aufgenommen hatten, was durch Verseifung mit alkoholischem Kali und Zurücktitrieren, beziehungsweise Abscheiden der Säure konstatiert werden konnte. Indes schien hierbei immer die Faser mehr oder weniger in eine Hydrozellulose übergeführt worden zu sein, da die Festigkeit derselben stark gelitten hatte.

Noch schlechter fielen die Versuche aus, Baumwolle in Gegenwart von Säuren zu alkylieren; stets zerfiel schon nach kurzer Einwirkungsdauer der Reagenzien die Faser.

Sowohl die teilweise acetylierten oder benzoyleierten Baumwollen als auch die bei der Alkylierung (mit Alkohol und etwas Schwefelsäure) erhalten gebliebenen Faserreste sowie die mit Dimethylsulfat und Lauge behandelte Baumwolle, endlich ebenso die Schießbaumwolle (mit $12 \cdot 1\%$ Stickstoff)¹ zeigten bei den parallel mit nicht behandelter Baumwolle ausgeführten Färbeversuchen mit Fuchsin, Kristallviolett, Bordeaux extra (direkter Baumwollfarbstoff von den Farbfabriken vorm. Fr. Bayer & Comp. in Elberfeld) und Azofuchsin (saurer Azofarbstoff) genau das gleiche Verhalten. Die mit den drei erstgenannten Farbstoffen erzielten Färbungen waren vollkommen gleich; Azofuchsin hatte in keinem Falle die Faser angefärbt.

Zu diesen Färbeversuchen will ich bemerken, daß zahlreiche Versuche mit Zellulosen ergeben haben, daß diese Faser beim kalten Färben im vollkommen neutralen Bade sehr bedeutende Mengen der basischen Farbstoffe aufzunehmen im stande ist. Wäscht man dann die so gefärbte Baumwolle mit kaltem destilliertem Wasser ohne die Faser zu drücken oder zu reiben, so bleibt endlich das Waschwasser vollkommen farblos, trotzdem die Faser noch intensiv gefärbt erscheint; es diffundiert also kein Farbstoff mehr aus dem Innern der Faser in das diese umgebende reine Wasser. Preßt oder drückt man dann die Faser, so geht wieder Farbstoff aus

¹ Entgegen den Versuchen von Kuhlmann fand ich, daß die Schießbaumwolle unter den von mir eingehaltenen Bedingungen sich den Färbestoffen gegenüber nicht anders verhielt als gewöhnliche Baumwolle.

der Faser in die Flüssigkeit in Form einer durch sehr feine feste gefärbte Partikelchen bewirkten Suspension. Unter dem Mikroskop betrachtet, sieht man in einem Tropfen der farblosen Flüssigkeit in der Tat zahlreiche gefärbte Partikelchen schwimmen.

Herr Professor Dr. F. Ritter von Höhnel hatte die Güte, solche auf gewöhnlicher und auf benzoilyierter Baumwolle erzeugte Färbungen neben mit verschiedenen direkten Baumwollfarbstoffen gefärbten Baumwollgarnen mikroskopisch zu untersuchen. Er teilte mir folgenden Befund mit:

»Die mit Parafuchsin, Kristallviolett, Methylenblau, Kongorot, Benzopurpurin, Bordeaux extra, Diaminreinblau, Diamineralbraun oder Columbiaschwarz gefärbten, benzoilyierten oder nicht benzoilyierten Baumwollproben zeigten, unter dem Mikroskope betrachtet, keinerlei verschiedenes Aussehen. Überall und besonders deutlich bei den dunklen Färbungen zeigte sich die Faser mit dem Farbstoff gleichmäßig inbibiert; die vorhandenen Eiweißpartikelchen im Zellumen waren kräftig angefärbt und außen an der Zellwand befanden sich stellenweise schollenartige Gebilde, welche stark gefärbt waren und wohl nur als lokale Farbstoffniederschläge angesehen werden können.«

Die durch Reiben oder Auspressen entfernbaren, gefärbten Teilchen sind also nicht gefärbte Teile der Baumwollfaser, es sind Farbstoffteilchen.

Dieses eigentümliche Verhalten der Baumwollfaser, gleichgültig, ob mit mehr oder weniger inaktivierten Hydroxylgruppen, gegenüber den basischen Farbstoffen ließ vermuten, daß hier der Färbevorgang auf einer Dissoziation des Farbstoffmoleküls, bewirkt durch die Faser, beruhe.

Um mich hievon noch besser zu überzeugen, versuchte ich mit Baumwolle, welche nur kaum nachweisbare Spuren von Chlor enthielt, Fuchsinlösung zu entfärben, indem ich in eine verdünnte Fuchsinlösung so lange frische Baumwolle einlegte, bis die Flüssigkeit farblos erschien. Dieß gelang mir in der Tat ziemlich rasch ohne besonderen Aufwand an Baumwolle. Die dann abgegossene Flüssigkeit zeigte nach einigem Einengen am Wasserbade bei vollkommener Neu-

tralität eine kräftige Chlorreaktion. Es lag also möglicherweise ein analoger Vorgang wie bei der Stärke oder den Silikaten vor. Die letztgenannten gefärbten Materialien geben aber beim Extrahieren mit Alkohol, gleichwie mit basischen Farbstoffen gefärbte Schafwolle, ihre Färbung nur zum geringen Teile ab, während die analog gefärbten Baumwollen in kurzer Zeit ihre Färbung vollständig verlieren. Der Vorgang der Färbung von Baumwolle mit basischen Farbstoffen ist also anders zu deuten, als jener der Färbung von Stärke, Silikaten oder Schafwolle mit den gleichen Farbstoffen.

Wie Baumwolle energisch als Katalysator wirken kann, habe ich an den Versuchen, dieselbe nach Schotten-Baumann zu benzoylieren, beobachtet. Gleiche Mengen Benzoylchlorid und Natronlauge wurden in Flaschen zusammengebracht. Zu einer Probe wurde gut genäßte Baumwolle hinzugefügt. Beide Proben wurden dann geschüttelt. In der Probe mit Baumwolle verschwand beim ersten Schütteln sofort das Benzoylchlorid, nach kurzer Zeit (wenigen Minuten) schwoll die Faser scheinbar auf, die Flüssigkeit trübte sich immer mehr und nach etwa einer Viertelstunde war der ganze Flascheninhalt zu einem dicken Brei geworden, der auf Grund der Untersuchung aus unveränderter Baumwolle, Chlornatriumlösung und Benzoësäure bestand. Die Parallelprobe ohne Baumwolle hatte sich in der gleichen Zeit nahezu gar nicht verändert. Es war im wesentlichen unverändertes Benzoylchlorid und Natronlauge vorhanden.

Ich glaube wohl nicht fehl zu gehen, wenn ich die Wirkung der Baumwolle auf basische Farbstoffe in ähnlicher Weise deute und annehme, daß hierbei eine Zerlegung des Farbstoffes (vielleicht innerhalb der Faser) in Farbbase und Säure stattfindet, wobei letztere wieder an Aschenbestandteile der Faser gebunden wird.

Auffällig ist es ferner, daß nach dem mikroskopischen Befunde ein Unterschied zwischen den basischen und den direkten Baumwollfarbstoffen nicht wahrgenommen werden kann.

Die Hydroxylgruppen der Zellulose sind also sehr wenig aktive Gruppen, ihre teilweise Absättigung mit Säure- oder

Alkylresten bewirkt keinerlei Änderung im Färbevermögen der Zellulose.

Da ferner bei den meisten ausgeführten Versuchen die Struktur der Faser erhalten geblieben ist, weil endlich das Färbevermögen der gewöhnlichen Baumwolle sowie die Echtheit der erzielten direkten Färbungen, wie bekannt, sehr gering sind, so kann der Färbevorgang bei der Zellulose wohl größtenteils durch Dissoziationsvorgänge, Adsorptionserscheinungen, Kapillaritätswirkungen oder Lösungserscheinungen, kurz auf physikalischen Ursachen beruhen und dürften chemische Beziehungen, wenn solche stattfinden, nur in untergeordneter Weise statthaben. Im wesentlichen stimmt also das Ergebnis der Versuche mit Baumwolle mit den Ansichten von C. O. Weber überein.

Schafwolle.

Aus den Arbeiten von P. Richard, Bentz und Farell,¹ C. Schoen, E. Knecht und Binz und seinen Mitarbeitern geht hervor, daß die Schafwolle nicht nur diazotierbare Amidogruppen, sondern auch Hydroxylgruppen phenolartiger Natur enthalten dürften, ja daß sie direkt als Amidokarbonsäure angesprochen wird.

Da die Schafwolle alkalischen Mitteln gegenüber sehr empfindlich ist, war zum Zwecke der Inaktivmachung der aktiven Amido- und Hydroxylgruppen die Verwendung von alkalischen Mitteln nicht ratsam.

Deshalb versuchte ich zunächst die Acylierung der Schafwolle, dann aber, als ich durch dieselbe ganz positive Resultate erhielt, auch die Alkylierung in saurer oder neutraler Flüssigkeit.

Die Einwirkung von Acetylchlorid auf die Schafwolle wurde in verschiedenen Zeiten und bei verschiedenen Temperaturen vorgenommen und stets nahezu das gleiche Resultat erhalten. So wurde Wolle mit überschüssigem Acetylchlorid einmal nur eine Viertelstunde, dann andere Male während 3 und 5 Stunden am Wasserbade erhitzt. Stets trat anfangs

¹ Journ. of chemical society, 1897, 405.

eine recht deutliche Chlorwasserstoffentwicklung ein. Sorgt man hier dafür, daß der Chlorwasserstoff rasch entweichen kann (durch ein kurzes, auf dem Kochkolben aufgesetztes Rohr), so erhält man sofort gute Resultate, während bei Benützung eines längeren Rückflußkühlers für die Kondensation des Acetylchlorids wohl noch deutliche, indes nicht so schöne Ergebnisse erhalten werden. Endlich wurde Wolle in Acetylchlorid eingelegt und bei gewöhnlicher Temperatur über Nacht darin belassen.

Die so mit Acetylchlorid behandelte Wolle wurde dann abgepreßt, in Alkohol gelegt, um das noch aufgesaugte Chlorid zu zerstören und endlich in destilliertem Wasser so lange gewaschen, bis das Waschwasser weder saure Reaktion ergab, noch in demselben Chlor nachweisbar war.

Die dann an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete, behandelte Wolle wurde nun parallel mit nicht behandelter Wolle in ganz gleicher Weise in neutraler Fuchsinlösung, Kristallviolettlösung und Azofuchsinlösung eine Viertelstunde lang bei etwa 80° ausgefärbt, endlich so lange mit warmen Wasser gewaschen, bis das Waschwasser auch beim Pressen oder Reiben der Wolle farblos blieb.

Das Resultat war folgendes:

| Nicht behandelte Wolle: | Behandelte Wolle: |
|-------------------------------------|-----------------------------|
| Fuchsin stark gefärbt | nahezu gar nicht gefärbt |
| Kristallviolett . . . stark gefärbt | nahezu gar nicht gefärbt |
| Azofuchsin blaßrot gefärbt | intensiv fuchsinrot gefärbt |

Das gleiche Resultat erzielt man durch Behandlung der Schafwolle mit Essigsäureanhydrid unter Erwärmen am Wasserbade während einer Stunde und gründliches Waschen der behandelten Faser.

Benzoylchlorid hingegen gab mit Schafwolle bei direkter Behandlung oder Behandlung in Gegenwart von kohlenstoffsaurem Natron, Waschen des Materials in Alkohol und Äther, dann

mit Wasser beim folgenden Färben nur eine stellenweise farblose, stellenweise gefärbte Faser.

Dagegen erhielt ich bei der Alkylierung der Schafwolle durch Behandlung derselben mit absolutem Alkohol und etwas konzentrierter Schwefelsäure wieder ganz ausgezeichnete Resultate. Es wurden zwei Proben Schafwolle genommen, die eine während einer Stunde mit etwa 200 cm^3 Alkohol und 1 cm^3 Schwefelsäure von 66° Bé., die andere mit 200 cm^3 destilliertem Wasser und 1 cm^3 derselben Schwefelsäure versetzt und dann beide Proben in den Flüssigkeiten am Wasserbade während einer Stunde erwärmt. Die Proben wurden hierauf mit destilliertem Wasser bis zum Aufhören der Schwefelsäurereaktion und der sauren Reaktion überhaupt gewaschen und wieder in den neutralen Bädern von Fuchsin, Kristallviolett und Azofuchsin, u. zw. parallel mit gar nicht vorbehandelter Schafwolle gefärbt, endlich heiß gewaschen, bis das Waschwasser wieder farblos erschien. Die Resultate waren nachstehende:

| | Ursprüngliche Wolle | Mit wässriger Schwefelsäure behandelte Wolle | Mit alkoholischer Schwefelsäure behandelte Wolle |
|-----------------|------------------------|--|--|
| Fuchsin | stark gefärbt | stark gefärbt | farblos |
| Kristallviolett | » | » | » |
| Azofuchsin . . | blaßrot gefärbt | intensiv rot gefärbt | intensiv fuchsin- rot gefärbt |

Ein anderer Versuch der Alkylierung von Schafwolle wurde mit Äthylbromid ausgeführt. Die Wolle wurde mit dem Halogenalkyl während zwei Stunden am Wasserbade erwärmt, dann abgepreßt, gut mit Alkohol, dann mit Wasser gewaschen. Die so behandelte Wolle ergab beim Färben mit den wiederholt genannten basischen und sauren Farbstoffen in neutraler Lösung genau die Färbungen, wie sie die nicht behandelte Wolle zeigt.

Demnach war die Art der Alkylierung ebenfalls von Einfluß auf das Anfärbevermögen der Schafwolle. Obzwar ich bis jetzt den effektiven Nachweis der Alkylierung durch Bestimmung der Alkylgruppen, beziehungsweise der Alkoxygruppen nicht durchgeführt habe, könnte man doch mit einiger

Berechtigung voraussetzen, daß bei beiderlei Alkylierungsversuchen tatsächlich Alkyle in das Molekül der Wolle eingetreten sind. Die erstere Methode führt aber meist nur zur Veresterung von Karboxylgruppen, die zweite dagegen nur zur Alkylierung von Amidogruppen.

Die Alkylierung von Amidogruppen liefert aber in der Regel Substanzen, welche keineswegs einen geringeren basischen Charakter besitzen als die Ausgangsprodukte. Eine Alkylierung der basischen Gruppen der Wolle muß also ein Produkt mit keinem geringeren basischen Charakter ergeben, welches sich naturgemäß analog der ursprünglichen Wollfaser gegenüber den Farbstoffen verhalten wird.

Hingegen werden Karboxylgruppen oder Hydroxylgruppen durch Einführung von Alkylen und endlich auch Hydroxyle und Amidogruppen durch Acylierung inaktiv gemacht.

Man hätte es demnach in der Hand, je nach den Versuchsbedingungen Wolle in eine ausschließlich saure oder ausschließlich basische Substanz zu verwandeln.

Die auf verschiedene Art acetylierte Schafwolle wurde im ungefärbten Zustande einer Verseifung unterworfen. Alkoholische Kalilauge führte hier insofern nicht zum gewünschten Ziele, als durch dieses Mittel die Wolle insbesondere beim darauffolgenden Waschen mit Wasser sich größtenteils auflöste.

Dagegen gelang die Verseifung vollkommen, als die acetylierte Schafwolle mit einer schwachen Lösung von kohlen-saurem Ammoniak am Wasserbade während einer Stunde erwärmt wurde.

Die Wolle hatte unter diesen Umständen gar nicht gelitten und besaß unter dem Mikroskope betrachtet ihr normales charakteristisches Aussehen. Sie wurde gründlich mit destilliertem Wasser gewaschen, dann abgepreßt, an der Luft getrocknet und schließlich wieder in ganz gleicher, schon beschriebener Weise im neutralen Bade mit Fuchsin, Kristallviolett oder Azofuchsin ausgefärbt. Das Resultat war überraschend: Die Färbungen waren jenen der ursprünglichen gar nicht irgendwie behandelten Wollfaser vollkommen gleich.

Durch Verseifung wurden also die Acetylgruppen entfernt und es war die ursprüngliche Faser mit all ihren Eigenschaften zurückerhalten worden.

In ganz analoger Weise gelang auch die Wiederaktivierung jener Wolle, welche mit Alkohol und Schwefelsäure behandelt worden war. Die hier erzielten Färbeproben waren ebenfalls vollkommen jenen gleich, welche mit der ursprünglichen gar nicht behandelten Wolle erzielt wurden.

Daß auch die Verseifung der alkylierten Wolle gelang, könnte schließen lassen, daß eine Veresterung von Karboxylgruppen stattgefunden hatte; denn Alkoxygruppen oder alkylierte Amidogruppen lassen sich unter gewöhnlichen Umständen durch ein so schwaches Mittel, wie das verwendete, nicht spalten.

Wenn nun die merkwürdige Inaktivmachung der aktiven Atomgruppen der Schafwolle durch Acylierungs- und ein gewisses Alkylierungsmittel es wahrscheinlich machen, daß Acylierungen und Alkylierungen eingetreten sind, so ist es andererseits nicht ausgeschlossen, daß die Inaktivmachung der aktiven Gruppen auch auf dem Wege der Anhydrierung erfolgen kann. Tatsächlich wirken ja alle die Mittel, die zum Ziele geführt haben, auch wasserentziehend. Das später zu beschreibende Verhalten der Seide sowie die Tatsache, daß die Wirkung der bei der Acetylierung mit Acetylchlorid entstehenden Salzsäure eine ungünstige zu sein scheint, läßt wohl vermuten, daß Acylierungen vor sich gehen. Die beste Antwort erhält man nun, wenn man beim Acylieren sowohl Anhydrierung als Acylierung, beim Alkylieren mit Alkohol und Schwefelsäure nur Anhydrierung annimmt. Dann löst in allen Fällen ein alkalisches Mittel die die Aktivität verhindernden Umstände und gestaltet aus der inaktiven Faser wieder die ursprüngliche aktive zurück.

Um dem Einwand zu begegnen, die mit Acylierungs- oder Alkylierungsmitteln behandelten Schafwollen könnten eine durch Kontraktion oder sonstwie veränderte strukturelle Beschaffenheit zeigen, durch welche sich das veränderte Verhalten gegen Farbstoffe erklären ließe, habe ich Herrn Professor F. Ritter v. Höhnel ersucht, auch die so behandelten Wollen

einer vergleichenden mikroskopischen Prüfung mit ursprünglicher Schafwolle zu unterziehen. Er teilte mir nun mit, daß absolut kein Unterschied zwischen den ihm übergebenen Wollproben aufgefunden werden konnte.

Wie man aus dem Vorhergesagten entnehmen kann, verliert die Schafwolle bei der Behandlung mit den genannten Acylierungs- und Alkylierungsmitteln die Fähigkeit, von basischen Farbstoffen im neutralen Bade angefärbt zu werden; dagegen gewinnt hiedurch die Wolle die Eigenschaft, saure Farbstoffe (Azofuchsin B = Natriumsalz der Toluidin-azo-1·8-dioxynaphtalin-4-sulfosäure) aus neutraler Lösung sehr kräftig anzuziehen und festzuhalten. Dieses Verhalten der behandelten Schafwolle konnte verschiedene Ursachen haben. Entweder der Farbstoff enthielt kohlen-saures Natron, welches verseifend wirkte,¹ oder das Natriumsalz der Farbstoff-sulfosäure setzte sich direkt mit den Acetylgruppen der acylierten Wolle um, oder endlich die Wolle hatte bei den Behandlungen Säure gebunden (durch die basischen Atomgruppen), welche mit Alkohol oder Wasser nicht entfernt werden konnte und die beim Färben die doppelte Umsetzung mit dem Natriumsalz der Farbstoff-sulfosäure, d. h. die Färbung der Wolle bedingte. Die letztere Annahme ist wohl die wahrscheinlichste; sie wird durch den Umstand unterstützt, daß behandelte, dann wieder mit Ammonkarbonat verseifte Schafwolle nach dem gründlichen Waschen mit Wasser im neutralen Bade von Azofuchsin nur schlecht angefärbt wird, insbesondere aber dadurch, daß mit wässriger Schwefelsäure behandelte Wolle nach dem gründlichen Waschen mit Wasser sich im neutralen Bade von Azofuchsin ebenfalls kräftig anfärbt.

Die Diskussion der mit Schafwolle erhaltenen Versuchsergebnisse führt also zu dem Schlusse, daß hier der Färbevorgang im Gegensatze zu den für Baumwolle wahrscheinlich gemachten Verhältnissen im wesentlichen auf chemischen Ursachen beruht, denn die basischen Farbstoffe benötigen der intakten sauren Atomgruppen der Schafwolle, die sauren Farbstoffe

¹ Das verwendete Azofuchsin enthielt keine Spur von freiem oder kohlen-saurem Alkali.

einer salzartigen Bindung der basischen Atomgruppen der Wolle, um die Faser im neutralen Bade entsprechend anzufärben.

Seide.

Auch die Seide wird als eine Amidosäure aufgefaßt. P. Richard¹ hat durch Diazotieren der Seide und Kombination mit Phenolen verschiedene Farben erhalten, also eine freie Amidogruppe nachgewiesen. Andererseits konnte auch Seide durch Einlegen in die Lösungen von Diazokörpern gefärbt werden. F. W. Richardson² endlich sieht das Fibroin der Seide als das Anhydrid einer Amidosäure an. Reisse und auch Rötheli betonen speziell den stärker sauren Charakter der Seide.

Es mußten demnach bei der Seide dieselben Verhältnisse vorausgesetzt werden wie bei der Schafwolle. Um so überraschter war ich, als alle Versuche, die mit Seife entschälte und sorgfältig gewaschene und getrocknete Seide zu acetylieren, scheiterten, d. h. daß die mit den Acetylierungsmitteln behandelte Seide ein gleiches Verhalten wie die nicht behandelte Seide gegenüber den basischen und sauren Farbstoffen zeigte. Es war gleichgültig, ob hier die Seide kurze Zeit oder mehrere Stunden mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid am Wasserbade behandelt wurde, stets erhielt ich das gleiche negative Resultat.

Hingegen gelangte ich sofort zu dem gewünschten Ergebnisse, als ich Seide in ganz gleicher Weise wie bei der Schafwolle mit Alkohol und Schwefelsäure am Wasserbade eine Stunde lang erwärmte. Die gründlich gewaschene Faser färbte sich in den neutralen Bädern (im Vergleiche mit der nicht behandelten Seide)

| | Ursprüngliche Seide | Mit Alkohol und Schwefel- säure behandelte Seide |
|-----------------------|------------------------|---|
| von Fuchsin | intensiv rot | ganz blaßrosa |
| » Kristallviolett. | intensiv violett | ganz blaßviolett |
| » Azofuchsin . . . | blaßrosa | intensiv fuchsinrot |

an.

¹ l. c.

² Journ. Soc. Chem. Industry 1893, 426.

Auch bei der Seide konnte wie bei der Wolle ein verändertes Verhalten der mit Bromäthyl mehrere Stunden am Wasserbade erwärmten Faser beim Färben mit den schon wiederholt genannten Farbstoffen gegenüber nicht behandelter Seide nicht wahrgenommen werden, d. h. auch hier gelang die Inaktivierung von aktiven Gruppen durch die Einwirkung von Halogenalkyl nicht.

Dagegen konnte die inaktiv gemachte, mit Alkohol und Schwefelsäure behandelte Seide durch Erwärmen mit einer verdünnten Lösung von Ammoniumkarbonat wieder so verändert werden, daß sie sich gegenüber den Farbstoffen wie die ursprüngliche Seide verhielt.

Bezüglich der Ursachen der Inaktivmachung der Seidenfaser kann ich nur auf ähnliche Verhältnisse, wie sie bei der Wolle statthaben, schließen. Doch scheint hier die Alkylierung (Veresterung) entschieden in den Vordergrund zu treten, da die Acetylierungsmittel, welche ja auch kräftige wasserentziehende Mittel sind, auf die Seidenfaser ohne sichtbare Wirkung geblieben sind.

Faßt man die Ergebnisse dieser Untersuchung zusammen, so erscheint festgestellt, daß es gelingt, durch Inaktivmachung der aktiven sauren Atomgruppen in der Wolle und in der Seide ohne Veränderung der Struktur auf dem Wege der Einwirkung üblicher Acylierungs- oder Alkylierungsmittel diese Textilfasern derartig chemisch zu verändern, daß sie von basischen Farbstoffen im neutralen Bade fast gar nicht mehr angefärbt, von sauren Farbstoffen indes im neutralen Bade kräftig angefärbt werden. Bei Baumwolle konnte ein gleicher Erfolg in keinem Falle beobachtet werden.

Aus den den einzelnen Kapiteln angeschlossenen Erläuterungen kann man entnehmen, daß in den animalischen Fasern die aktiven sauren Atomgruppen die Farbbasen der basischen Farbstoffe chemisch binden; die basischen Atomgruppen dieser Fasern binden andererseits die Säure des basischen Farbstoffes, worin sie durch Aschenbestandteile der Fasern unterstützt werden.

Die basischen Atomgruppen der animalischen Fasern sind es auch, welche direkt Säuren zu binden und festzuhalten vermögen; durch diese Eigenschaft der basischen Atomgruppen werden die animalischen Fasern befähigt, saure Farbstoffe aus neutralen Bädern aufzunehmen, d. h. die Farbsäure gegen die vorher gebundene Säure auszutauschen.

Die mitgeteilten Ergebnisse der Versuche mit animalischen Fasern sprechen also deutlich für einen chemischen Vorgang bei der Färberei dieser Fasern.

Bei der Baumwolle muß jedoch der Färbvorgang wegen dem Mangel an aktiven Gruppen als eine mehr physikalische Erscheinung aufgefaßt werden.

Es ist nun von besonderem Interesse, das Verhalten von Salzen, insbesondere von Aluminium-, Eisen-, Chrom-, Zinn-, Kupfer- u. s. w.-verbindungen auf Grund dieser gefestigteren Anschauungen gegenüber den Textilfasern zu untersuchen.

Herr P. Gelmo hat auf meine Veranlassung diesen Gegenstand zur Bearbeitung übernommen und hofft in Kürze über die Ergebnisse der Untersuchung berichten zu können. Er und Herr R. Doht haben mich bei der Ausführung dieser Untersuchung eifrigst unterstützt, wofür ich beiden Herren bestens danke.
