

Studien über die Vorgänge beim Färben animalischer Textilfasern

von

P. Gelmo und **W. Suida**.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Mai 1905.)

Vor einiger Zeit berichtete der eine von uns¹ über den Einfluß der aktiven Atomgruppen in den Textilfasern auf das Zustandekommen von Färbungen und bemerkte zum Schlusse dieser Arbeit, daß Versuche über das Verhalten von Salzen, insbesondere von Aluminium-, Eisen-, Kupfer-, Zinn- und Chromverbindungen gegenüber den Textilfasern in Ausführung sind.

Es war nicht ausgeschlossen, daß die in der zitierten Arbeit erzielten Resultate bezüglich der Verhinderung des Anfärbens animalischer Fasern möglicherweise auch durch eine ausschließliche Säurewirkung der angewandten Mittel erklärt werden könne. Solche Säurewirkungen würden bei den Versuchen mit den genannten Salzen möglicherweise auch in Betracht zu ziehen sein, weshalb wir zunächst den Einfluß verschiedener Säuren auf das Färbevermögen von Schafwolle einer eingehenderen Untersuchung unterzogen haben.

Wir betonen, daß sämtliche hier angegebenen Versuche, wenn nicht eine spezielle Bemerkung folgt, mit ein und derselben Schafwolle, welche mit Wasser und sehr schwacher Lösung von kohlensaurem Natron und nachheriger Extraktion mit Benzin vollständig gereinigt war, ausgeführt wurden.

Diese Schafwolle enthielt 0·97% Asche, auf bei 100° C. zum konstanten Gewichte getrocknete Wolle bezogen; ihr Wassergehalt schwankte innerhalb 10 und 11%.

¹ Sitzungsberichte der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien, mathem.-naturw. Klasse, Bd. CXIV, Abt. II b, Jänner 1905.

Die Ausfärbungen der Wolle, welche sich hier nicht nur auf basische und Säurefarbstoffe sondern auch auf Beizenfarbstoffe bezogen, wurden alle in möglichst gleicher Weise und unter denselben äußeren Bedingungen vorgenommen, so daß die gefärbten Produkte jeweilen einwandfreie Vergleichsschlüsse zuließen.

I. Einfluß verschiedener Säuren auf das Anfärbevermögen von Schafwolle.

Über die Wirkung von Säuren auf Schafwolle sind bereits mehrfache Untersuchungen angestellt worden. So ist von E. Knecht¹ nachgewiesen worden, daß kochende, mäßig starke Schwefelsäure (2 Teile Säure, 3 Teile Wasser) Schafwolle auflöst und einen an Lanuginsäure erinnernden Körper neben Leucin, Tyrosin, Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Amidverbindungen liefert. Ferner haben Mills und Takamine² die Aufnahmefähigkeit der Textilfasern für Säuren und Alkalien und Fürstenhagen und Appleyard³ die Menge der aus kochender Lösung durch Wolle aufgenommenen Schwefelsäure bestimmt. E. Knecht⁴ hat auch Wolle in verdünnter kochender Schwefelsäure behandelt, dieselbe dann wiederholt mit destilliertem Wasser bis zur vollständigen Neutralität ausgekocht und den Einfluß einer solchen Behandlung auf das Färbevermögen gegenüber Kristallponceau bestimmt. Endlich hat F. Breinl⁵ sich ebenfalls mit der Einwirkung von Säuren und Alkalien auf Schafwolle beschäftigt.

Wir haben mit Rücksicht auf das eingangs Gesagte uns insbesondere über den Einfluß der Art des Waschens der mit Schwefelsäure behandelten Wolle Aufschluß verschaffen wollen. Zu diesem Zwecke haben wir daher zunächst je 200 *cm*³

¹ E. Knecht, Berl. Ber., 1888, 2804.

² Journ. Chem. Soc., 1883, 142.

³ Journ. Soc., Dyers and Colourists 1888, 104.

⁴ Journ. Soc., Dyers and Colourists 1888, 107; Chem. Zeitung, 1888, 1171.

⁵ Zeitschr. für angew. Chemie, 1888, 690.

Wasser oder absoluten Alkohol¹ mit je 1 cm^3 englischer Schwefelsäure (66° Bé.) versetzt und gleiche Mengen Wolle in diesen Lösungen eine Stunde am Wasserbade warm behandelt; nach dieser Zeit wurden die Wollproben kalt oder kochend bis zum Aufhören der Schwefelsäurereaktion mit destilliertem Wasser gewaschen. Anschließend daran wurde Wolle mit gleichen Lösungen wässriger oder alkoholischer Schwefelsäure eine Stunde lang kalt unter Schütteln behandelt und nachher die Wolle ebenfalls schwefelsäurefrei mit kaltem destilliertem Wasser ausgewaschen. Alle so behandelten Wollproben wurden dann unter ganz gleichen Bedingungen mit Parafuchsin (*M*), Kristallviolett *O* (*M*), Azofuchsin *G* (*B*) in neutraler und Azofuchsin *G* (*B*) in essigsaurer Lösung bei 95 bis 100° C. ausgefärbt; in zwei Fällen wurde auch noch mit Fuchsin *S* (B. A. S. F.), Säuregrün *S F* gelblich (B. A. S. F.), Säureviolett *7 B* (B. A. S. F.) und Patentblau *V* (*M*) in neutraler Lösung gefärbt. Schließlich wurde mit destilliertem Wasser bis zum Farbloswerden des Waschwassers warm gewaschen.

Die erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt (siehe p. 858).

Das Anfärbevermögen für basische Farbstoffe wird im allgemeinen durch Behandlung der Wolle mit Schwefelsäure und folgendem Waschen stark herabgesetzt, jenes der sauren Farbstoffe in neutraler Lösung wesentlich erhöht. Indes hat auch die Art des Waschens der mit Schwefelsäure behandelten Wollen einen Einfluß auf die Färbungen mit den genannten Farbstoffen, insoferne als heißes Waschen das Anfärbevermögen der mit alkoholischer Schwefelsäure behandelten Wolle für basische Farbstoffe etwas erhöht, das Anfärbevermögen der mit wässriger Schwefelsäure behandelten Wolle für dieselben Farbstoffe etwas herabsetzt. Bezüglich der sauren Farbstoffe ergeben die Befunde, daß das Anfärbevermögen, gleichgültig, ob mit alkoholischer oder mit wässriger Schwefelsäure behandelte Wolle vorliegt, durch heißes Waschen derselben vor dem Färben wesentlich erhöht wird. Jedenfalls gelingt die

¹ Wir haben uns durch Versuche überzeugt, daß Alkohol allein keinerlei farbhindernde oder farbhelfende Rolle bei Wolle spielt.

Tabelle I.

Alkoholische Schwefelsäure, warm			Wässrige Schwefelsäure warm	
Farbstoffe	kalt gewaschen	heiß gewaschen	kalt gewaschen	heiß gewaschen
Parafuchsin	ungefärbt	blaß violettrosa	mittel violettrot	blaß violettrosa
Kristallviolett <i>O</i>	ungefärbt	blaß violett	mittel violett	blaß violett
Azofuchsin <i>G</i> neutral	lebhaft rot	dunkelrot	lebhaft rot	lebhaft dunkelrot
Azofuchsin <i>G</i> sauer	lebhaft rot	—	—	—
Fuchsin <i>S</i>	fuchsinrot	} wie links angegeben	} wie links angegeben	} wie links angegeben
Säuregrün <i>S F</i> gelblich	lebhaft gelbgrün			
Säureviolett <i>7 B</i>	lebhaft violett			
Patentblau <i>V</i>	lebhaft grünblau			

Farbstoffe	Alkoholische Schwefelsäure kalt	Wässrige Schwefelsäure kalt
Parafuchsin	blaß violettrosa	blaß violettrosa
Kristallviolett <i>O</i>	violett	kräftig violett
Azofuchsin <i>G</i> neutral	blaß rosa	blaß rosa
Azofuchsin <i>G</i> sauer	dunkel braunrot	dunkel braunrot

Färbungsverhinderung für basische Farbstoffe bei der mit Alkohol und Schwefelsäure behandelten Wolle am besten und dauerhaftesten. Kalte Behandlung mit alkoholischer oder wässriger Schwefelsäure und folgendes kaltes Auswaschen verhindert das Anfärben von sauren Farbstoffen in neutraler Flotte, woraus man entnehmen kann, daß in der Kälte die Schwefelsäure von der Wolle in anderer Weise gebunden wird als bei heißer Behandlung. Bezüglich der basischen Farbstoffe lassen die Versuche in diesem Falle keinen sicheren Schluß zu; dagegen befördert die warme Behandlung der Wolle mit Schwefelsäure auch das direkte Anfärbevermögen von Alizarinrot *S* (B. A. S. F.) und Anthracenblau *WG* (B. A. S. F.) auf ungebeizte Wolle. Daß die Wirkung der verdünnten Schwefelsäure eine sehr intensive auf das Färbevermögen der verschiedenen Farbstoffe ist, geht aus der Tatsache hervor, daß beim direkten Zusatz geringer Mengen Schwefelsäure zum neutralen Färbebad das Aufgehen der basischen Farbstoffe sehr stark herabgesetzt, das Aufgehen der sauren Farbstoffe, wie bekannt, stark befördert wird.¹

Aus den Versuchen geht jedenfalls hervor, daß die Einwirkung der Schwefelsäure auf die Wolle die basischen Bestandteile dieser Textilfaser neutralisiert, wodurch bei Versuchen des Färbens mit basischen Farbstoffen die Säure dieser Farbstoffe keine Absättigungsmöglichkeit besitzt, ein Anfärben daher nicht gut möglich ist. Das Anfärben von sauren Farbstoffen auf der mit Schwefelsäure behandelten und gründlich gewaschenen Wolle ist wohl am einfachsten auf doppelten Austausch zurückzuführen.

¹ Vor kurzem ist ein Patent (B. 32877, Klasse 8 *M*, ausgelegt 26. September 1904) angemeldet worden von M. Becke und Dr. A. Beil auf ein Verfahren, die Aufnahmefähigkeit von Wolle und wollähnlichen tierischen Haaren für Farbstoffe durch Behandeln mit starker Schwefelsäure zu verändern. Der Beschreibung dieser Anmeldung zufolge soll Wolle zunächst mit konzentrierter Schwefelsäure (66° Bé.) und dann sukzessive mit immer schwächerer Schwefelsäure behandelt werden. Hiedurch wird das Aufnahmevermögen der Wolle für saure Farbstoffe vernichtet, für basische Farbstoffe erhöht, was im vollkommenen Gegensatz zu dem bisherigen bekannten Verhalten von Säuren und Farbstoffen zu Wolle steht.

Wir haben auch andere Säuren in den Kreis unserer Untersuchungen gezogen, um zu ermitteln, ob die in den vorher beschriebenen Versuchen angeführte Wirkung eine spezifische Schwefelsäurewirkung oder aber eine allgemeine Wirkung der Säuren überhaupt sei. Wir haben zunächst den Einfluß der Salzsäure in ähnlicher Weise studiert, dann die Wirkung der Essigsäure und der Weinsäure. Bei diesen Säuren wurde auf die Art des Waschens der behandelten Wolle nicht weiter Rücksicht genommen; es wurde die Wolle in der $\frac{1}{2}$ prozentigen alkoholischen oder wässerigen Lösung der Säure jeweils eine Stunde lang warm behandelt und dann kalt mit destilliertem Wasser bis zum Aufhören der jeweiligen spezifischen Säurereaktion gewaschen. Hierauf wurde in normaler Weise wie bei allen Versuchen ausgefärbt, und zwar in neutraler Flotte der basischen Farbstoffe und in neutraler beziehungsweise saurer Flotte der Säurefarbstoffe. Zur Verwendung kamen hier ebenfalls Parafuchsin, Kristallviolett O und Azofuchsin G.

Die Wirkung der Salzsäure unter den genannten Umständen ist vollständig analog jener der Schwefelsäure. Die basischen Farbstoffe werden nicht angefärbt, während das Azofuchsin, gleichgültig, ob in neutraler oder saurer Flotte, kräftig anfärbt. Auch hier wirkt alkoholische Salzsäure besser farbverhindernd beziehungsweise farbstärkend als wässrige Salzsäure, auch hier wirkt Salzsäure, dem Färbebade für unbehandelte Wolle zugesetzt, stark farbhindernd für basische, farbstärkend für Säurefarbstoffe.

Fast ganz anders verhält sich die Essigsäure. Es erscheint vollkommen gleichgültig, ob man die Wolle warm in wässriger oder alkoholischer Flüssigkeit mit Essigsäure vorbehandelt, wenn man nur nachträglich gründlich mit destilliertem Wasser wäscht; die Wolle färbt sich stets in gleicher Weise in neutralen Bädern der basischen Farbstoffe wie unbehandelte Wolle stark, in neutralen Bädern von Azofuchsin nur sehr schwach an. Nur wenn man die Essigsäure beim Färben von unbehandelter Wolle dem Färbebade direkt hinzusetzt, äußert dieselbe eine färbeverhindernde Wirkung für basische, eine farbstärkende Wirkung für Säurefarbstoffe.

Weinsäure nimmt bezüglich ihrer Wirkung auf Wolle und ihr Anfärbevermögen eine Mittelstellung zwischen den Mineralsäuren und Essigsäure ein, indem die in analoger Weise, wie bei den früheren Säuren beschrieben, mit Weinsäure behandelte Wolle nach dem Waschen mit destilliertem Wasser sowohl von basischen als auch von Säurefarbstoffen in neutraler Flotte in mittlerer Intensität angefärbt wird. Es wäre höchstens zu erwähnen, daß die mit alkoholischer Weinsäure behandelte Wolle bezüglich der basischen Farbstoffe eine geringe Farbverhinderung erkennen läßt. Doch ist hier ebenfalls die Tatsache zu bemerken, daß der direkte Zusatz von Weinsäure zur Farbflotte beim Färben von unbehandelter Wolle für basische Farbstoffe eine gewisse Farbverhinderung hervorruft.

Aus diesem Verhalten der Wolle gegenüber Säuren könnte man schließen, daß die von dem einen von uns gemachten Erfahrungen bezüglich des Einflusses aktiver Gruppen der Wolle auf das Färbevermögen dieser Faser eben auf einer Säurewirkung beruht. Es spricht indes dagegen die Tatsache, daß Essigsäureanhydrid ja ebenfalls eine Färbeverhinderung hervorruft, während doch die bei der Behandlung der Wolle mit Essigsäureanhydrid entstandene Essigsäure bei nachfolgendem Waschen der Wolle mit destilliertem Wasser keinerlei Einfluß ausübt. Wenn man zugleich in Betracht zieht, daß die mit alkoholischer Schwefelsäure oder alkoholischer Salzsäure behandelten Wollen gegenüber den mit wässerigen Säuren behandelten doch wesentliche Unterschiede im Anfärbevermögen aufweisen, so muß man daraus schließen, daß die Behandlung der Wolle mit alkoholischen Säuren tiefere Umänderungen im Moleküle dieser Faser hervorruft, als durch einfache Säureaufnahme erklärt werden kann.¹

¹ Wir wollen gleich hier bemerken, daß die Versuche, die Alkylierung der Wolle mit Dimethylsulfat und schwach alkalischen, die Wolle nicht wesentlich alterierenden Mitteln (wie kohlen-saures Natron, Pyridin) zu keinem Ziele führten, indem das Dimethylsulfat sofort von der Wolle aufgenommen wurde und trotz verschiedener Behandlung mit Alkohol und Äther der Faser nach einstündiger Einwirkung nur schwer zu entziehen war. Eine Spur rückständigen Dimethylsulfates in der Wolle erzeugt indes im Färbe-bade beim Kochen saure Reaktion, wodurch keine einwandfreien Resultate erzielt werden. Wäscht man

Die vorstehend gewonnenen qualitativen Resultate sollten nun auch in Bezug auf die absoluten Mengen der von der Faser direkt oder aus Beizsalzen aufgenommenen Säuren verfolgt werden. Gleich bei den ersten Versuchen zeigte es sich indes, daß schon bei einstündigem Kochen der Wolle mit Aluminiumsulfat oder mit verdünnter Schwefelsäure, ja selbst mit Wasser, die Wolle so viel an Gewicht verlor, daß die in der Flotte oder auf der Faser gefundenen Mengen Säuren oder Basen (Tonerde) nicht mehr mit vollem Rechte auf das ursprüngliche Gewicht der Wolle bezogen werden konnten; denn z. B. war eine mit Aluminiumsulfat gebeizte Wolle trotz der nachweislichen Aufnahme von Tonerde und Säure nach einstündigem Kochen wesentlich leichter geworden als die ursprünglich verwendete Wolle.

Daß die Wolle bei dieser Behandlung stets Bestandteile an die Flüssigkeit abgibt, ist lange bekannt; daß dieselbe aber so bedeutende Mengen dieser Bestandteile abgibt, daß Fehler bei der quantitativen Bestimmung von darauf befindlichen Beizen unterlaufen können, dürfte noch niemals berücksichtigt worden sein. Dabei ist nicht außer acht zu lassen, daß die Bestandteile, welche aus der Wolle in die Flotte übergehen, die vorhandene Säure binden; dieser Umstand würde die zu begehenden Fehler bei Zurücktitrierung der Säure eines Bades aufheben, wenn diese Bestandteile nur basische wären und nicht Amidosäuren beziehungsweise deren komplexe Verbindungen mit gleichem Charakter vorstellen würden.

Schon Knecht (l. c.) hat gezeigt, daß bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Schafwolle Leucin, Tyrosin und ähnliche Amidverbindungen entstehen. Solche Zersetzungsprodukte der Wolle finden sich also jeweilen in der Flotte vor, in welcher die Schafwolle mit Säuren oder sauer reagierenden Salzen behandelt wurde. Nun haben uns einfache Versuche mit reinem Leucin und Tyrosin gezeigt, daß diese in wässriger

die mit Dimethylsulfat und einem Alkali behandelte Wolle mit destilliertem Wasser, so tritt schon beim Waschen saure Reaktion auf; gelingt es in der Tat, sämtliches Dimethylsulfat mittels Alkohol und Äther zu entfernen und dann das Alkali durch destilliertes Wasser vollständig auszuwaschen, so resultiert eine Wolle, welche sich analog einer unbehandelten Wolle verhält.

Lösung befindlichen Körper sich nicht acidimetrisch bestimmen lassen, da jeder Indikator beim Zufügen des ersten Tropfens einer $\frac{n}{10}$ Säure sofort saure Reaktion anzeigt. Trotzdem alle diese Amidosäuren, wie bekannt, Mineralsäuren binden, tritt sofort saure Reaktion der Flüssigkeit ein, was wohl eben der Absättigung der basischen Eigenschaften der Amidosäure und der hiedurch bedingten Umgestaltung zu einer reinen Säure zuzuschreiben ist. Zugleich schließen aber diese Verhältnisse einen quantitativen Verfolg der Aufnahmefähigkeit von Säuren und sauren Beizsalzen in dem Maße aus, als die Einwirkung dieser Mittel auf die Wollfaser bei höherer Temperatur und längerer Dauer erfolgt.

In Erkenntnis dieses Umstandes haben wir ebenso wie Mills und Takamine¹ zwei reine Wollsorten und eine mit destilliertem Wasser entschälte Seide nur kalt mit gemessenen Mengen $\frac{n}{10}$ Schwefelsäure, $\frac{n}{10}$ Salzsäure oder $\frac{n}{10}$ Ammoniak geschüttelt und die Abnahme des Gehaltes der betreffenden Flüssigkeit durch Zurücktitrieren nach kurzer oder längerer Einwirkungsdauer bestimmt. Als Indikator hiebei diente Methylorange. Unter diesen Umständen blieb die Aufnahme der Säuren oder des Ammoniaks konstant, gleichgültig, ob das Zurücktitrieren nach wenigen Minuten Berührung der Flüssigkeit mit der Faser oder aber nach längerer Zeit (2 Stunden) erfolgte.

Tabelle II.

$\frac{n}{10}$	Wolle I			Wolle II			Seide		
	5 Minuten	30 Minuten	2 Stunden	5 Minuten	30 Minuten	2 Stunden	5 Minuten	30 Minuten	2 Stunden
Schwefelsäure .	5·2	5·2	5·2	4·14	4·14	4·14	0·88	0·88	0·88
Salzsäure	3·3	3·3	3·3	2·86	2·86	2·86	0·68	0·68	0·68
Ammoniak	0·74	0·74	0·74	0·68	0·68	0·68	1·94	1·94	1·94

¹ Journ. Chem. Soc., 1883, 142.

Die Zahlen drücken Prozente der aufgenommenen Säure oder Ammoniak, auf bei 100° C. getrocknete Wolle oder Seide bezogen, aus.

Bestimmt man das Äquivalentverhältnis der so von den zwei Wollsorten und der Seide aufgenommenen Säuren beziehungsweise Ammoniak, so bekommt man nachstehende Werte:

Tabelle III.

	Ammoniak	Salzsäure	$\frac{1}{2}$ Schwefelsäure
Wolle I.	1·0	2·0	2·4
Wolle II.	1·0	2·0	2·1
Seide.	6·4	1·0	<u>2·0</u>

Diese Zahlen sind nicht in Einklang zu bringen mit denen, welche Mills und Takamine fanden, indem diese Forscher für Wolle ein Absorptionsverhältnis von $2\text{HCl} : 3\text{NaOH}$ und für Seide oder Baumwolle ein Absorptionsverhältnis von $3\text{HCl} : 10\text{NaOH}$ fanden. Es geht übrigens auch aus den Versuchen mit den zwei Wollsorten hervor, daß diese miteinander verglichen in Bezug auf die Aufnahmefähigkeit der Reagentien sich verschieden verhalten, ein Umstand, der zweifelsohne seine Erklärung durch die gewiß recht verschiedene Natur beziehungsweise Zusammensetzung der verschiedenen Schafwollen sowie aber auch durch die verschiedene Vorbehandlung (Reinigung) findet. Letztere Behauptung wird dadurch erhärtet, daß es gereinigte Wollen gibt, welche mit Phenolphthalein alkalische Reaktion zeigen und solche, welche dies nicht tun.

Die saure Natur der Wolle bedingt die Möglichkeit der Bildung von Metallsalzen derselben, also die Aufnahmefähigkeit von Alkalien beziehungsweise Metalloxyden. Wenn daher Behandlungen von Wolle mit kohlen-sauren Alkalien oder Säuren erfolgen oder selbst die Behandlung der Wolle in mehr

oder weniger hartem Wasser geschieht, ist Gelegenheit zur Bildung solcher Salze gegeben. Solche Wollen werden natürlicherweise bei ihrer Verwendung in der Färberei sich anders verhalten als reine Wollen, welche ihre sauren Gruppen nicht durch Basen abgesättigt haben. Diesem Umstand dürfte das allen Praktikern bekannte, sehr verschiedene Verhalten von Wollsorten in der Färberei zuzuschreiben sein und andererseits läßt es dieser Umstand begreiflich erscheinen, daß die verschiedenen Wollsorten zur Neutralisation ihrer gebundenen Metalloxyde beziehungsweise Absättigung ihrer eigenen basischen Gruppen sehr verschiedene Mengen von Säuren benötigen werden. Hiedurch findet auch die Tatsache ihre Erklärung, daß die Ansichten über die Menge der beim Färben von Wolle mit sauren Farbstoffen notwendigen Säuremengen sehr schwanken und meistens angegeben wird, daß zum Hervorbringen einer intensiven gesättigten Färbung viel mehr Säure nötig ist, als zum Freimachen der Farbsäure aus dem Farbsalze notwendig erscheint. Wir haben bezüglich der letzterwähnten Tatsache eine Anzahl von Versuchen ausgeführt, indem wir aus zwei vollständig reinen Produkten, dem Kristallponceau (B. A. S. F.) und Litholrot *R* (B. A. S. F.), beide kristallisierte reine Substanzen und absolut frei von Chlor, die entsprechenden Farbsäuren durch reine rauchende Salzsäure in Freiheit setzten. Die entstandenen Niederschläge wurden mit konzentrierter Salzsäure (Kristallponceau) oder mit Wasser (Litholrot) gründlich gewaschen und dann am Wasserbade vollständig getrocknet. Mit diesen absolut chlorefreien Farbsäuren und steigenden Mengen Schwefelsäure wurden nun parallel mit ein und derselben Wolle Färbeversuche ausgeführt, welche das ganz bestimmte Ergebnis lieferten, daß durch einen Zusatz von Säure die Intensität der Färbung nicht im geringsten zugenommen hatte und daß die reine Farbsäure ohne irgend welche Zusätze vollständig ausreicht, die Maximalintensität der Färbung hervorzubringen.

Dasselbe Ergebnis lieferten auch noch Versuche mit den Farbsalzen und Farbsäuren Echtrot *A* und Alizarin gelb *GGW*, welche uns in gültigster Weise von den Farbwerken vormals Meister, Lucius & Brüning zur Verfügung gestellt worden sind.

II. Einfluß von Alkalien und verschiedenen Salzen auf das Anfärbevermögen von Schafwolle.

Den Einfluß wässriger Alkalien auf Schafwolle haben bereits E. Knecht, Mills und Takamine und F. Breinl (l. c.) studiert. Wir haben infolgedessen nur den Einfluß von alkoholischem Kali auf Wolle einer näheren Untersuchung unterzogen.

Zu diesem Zwecke wurde Schafwolle $\frac{3}{4}$ Stunden lang mit einer $\frac{1}{10}$ prozentigen alkoholischen Kalilösung am Wasserbade erhitzt; dann wurde die Wolle rasch zweimal mit Alkohol und dann so lange mit destilliertem Wasser kalt gewaschen, bis nach sechsstündigem Liegenlassen im Waschwasser das letztere keine alkalische Reaktion mehr zeigte. Die Wolle war durch diese Behandlung gelblich geworden, ohne indes sonst in ihrer Struktur verändert worden zu sein. Sie wurde in der schon öfters beschriebenen Weise mit Parafuchsin, Kristallviolett *O*, Azofuchsin *G*, Benzopurpurin 6 *B* (*B*) und Bordeaux extra (*B*) in neutraler Flotte, mit Azofuchsin *G* in schwach essigsaurer, mit Fuchsinbase in stark ammoniakalischer Lösung gefärbt und sodann gründlich warm gewaschen.

Ein Teil der mit alkoholischer Kalilösung behandelten Wolle wurde vor dem Färben durch einige Stunden in mit einigen Tropfen Essigsäure angesäuertes Wasser eingelegt, hierauf gründlich bis zum Aufhören der sauren Reaktion gewaschen und in Benzopurpurin 6 *B* in neutralem Bade ausgefärbt; die erzielten Färbungen waren, parallel neben solchen auf unbehandelte Wolle, folgende: (siehe Tabelle IV).

Die beiden letztgenannten Farbstoffe, Benzopurpurin 6 *B* und Bordeaux extra, färben besonders lebhaft in alkalischem Bade an. Dieses lebhaftere Anfärben tritt nun auch bei der mit alkoholischem Kali behandelten Wolle ein, woraus zurückgeschlossen werden kann, daß die Wolle in der Tat Alkali aufgenommen hat, welches indes, wie es scheint, auch gegenüber schwächeren Säuren festgehalten wird. Eine spezifisch andere Wirkung der alkoholischen Kalilauge gegenüber der wässrigen konnte also nicht konstatiert werden.

Tabelle IV.

Farbstoffe	Alkoholisches Kali, heiß behandelte Wolle	Alkoholisches Kali und mit Essigsäure nachbehandelte Wolle	Unbehandelte Wolle
Parafuchsin	normal fuchsinrot	—	—
Kristallviolett	normal tiefviolett	—	—
Azofuchsin neutral	ungefärbt	—	—
Azofuchsin sauer	tief braunrot	—	—
Fuchsinbase ammoniakalische Lösung	fuchsinrosa	—	fuchsinrosa
Benzopurpurin 6 B neutral	lebhaft rotorange	lebhaft rotorange	heil lachsfarben
Bordeaux extra neutral	lebhaft violettrot	—	blaß violettrot

In der früher zitierten Abhandlung des einen von uns wurde die Ansicht ausgesprochen, daß die Wirkungsweise der alkoholischen Schwefelsäure und der anderen dort angeführten Mittel auf eine Anhydrierung zurückgeführt werden könnte. Aus diesem Grunde haben wir versucht, auch andere wasserentziehende Mittel, z. B. Chlorzink, in $\frac{1}{10}$ prozentiger wässriger oder alkoholischer Lösung eine Stunde lang am Wasserbad auf Schafwolle einwirken zu lassen. Die in üblicher Weise dann gewaschene und in den öfters schon genannten Farbstoffen ausgefärbte Wolle ergab in der Tat einen merklichen Unterschied in den Färbungen, je nachdem die Wolle in alkoholischer oder wässriger Chlorzinklösung behandelt worden war, und zwar im Sinne der Wirkung der wässrigen und alkoholischen Mineralsäuren. Die mit alkoholischer Chlorzinklösung behandelte Wolle ergab mit basischen Farbstoffen eine geringere, mit Azofuchsin G in neutraler Lösung eine bessere Färbung gegenüber der mit wässriger Chlorzinklösung behandelten Schafwolle.

Da aus den bereits oben angeführten Gründen die quantitativen Beizversuche mit Aluminium-, Chrom- und Eisenoxydulfat nicht durchgeführt werden konnten (wir haben uns in zahlreichen Versuchen bemüht, die Beizvorgänge quantitativ zu verfolgen, jedoch leider stets vergeblich), beschlossen wir, uns über die Wirkung von vorher mit wässriger oder alkoholischer Schwefelsäure behandelter Wolle auf die Aufnahmefähigkeit von Beizen dadurch Aufschluß zu verschaffen, daß wir die so behandelten und gebeizten Wollproben nach dem gründlichen Waschen in destilliertem Wasser in verschiedenen Farbstoffen ausfärbten. Zu diesem Zwecke wurde unbehandelte oder in angegebener Weise mit wässriger oder alkoholischer Schwefelsäure vorbehandelte und gründlich gewaschene Wolle eine Stunde lang mit den $\frac{1}{10}$ molekularen Lösungen von Aluminium-, Chrom- und Eisensulfat gekocht, hierauf die Faser bis zum Aufhören der Schwefelsäurereaktion mit destilliertem Wasser gewaschen und in Alizarinrot S (B. A. S. F.) oder Anthracenblau WG (B. A. S. F.) ausgefärbt. Die Proben wurden dann noch 5 Minuten im schwachen Seifenbade bei 80° C. geseift und dann gewaschen. Hierbei ergab sich nun, daß die verschiedenen Färbungen auf mit Chromsulfat gebeizter Wolle keinerlei Verschiedenheiten aufwiesen, daß hingegen bei der mit Aluminiumsulfat gebeizten Wolle durch die vorherige Behandlung, gleichgültig, ob dieselbe in Alkohol oder Wasser vorgenommen wurde, ein kräftigeres Aufziehen, bei der mit Eisensulfat gebeizten Wolle durch die Vorbehandlung mit Schwefelsäure ein schwächeres Aufziehen der Farbstoffe gegenüber der nicht mit Säure behandelten, aber gebeizten Wolle zu konstatieren war.

Um die Wirkung dieser einzelnen Beizen auf die gewöhnlichen basischen und sauren Farbstoffe (Parafuchsin, Kristallviolett, Azofuchsin) kennen zu lernen, wurden die wie vorstehend angegeben gebeizten, aber sonst unbehandelten Wollen vergleichsweise mit ungebeizten Wollen in neutralen Bädern dieser Farbstoffe ausgefärbt, wobei sich ergab, daß in der Tat die mit Aluminiumsulfat gebeizte Wolle das Aufgehen der basischen Farbstoffe gründlich verhindert, dagegen jenes des Azofuchsins besonders verstärkt. Behandelt man so mit

Aluminiumsulfat gebeizte Wolle mit einer verdünnten Ammoncarbonatlösung, so schlägt die Wirkungsweise gegenüber den genannten Farbstoffen wieder in entgegengesetzter Weise um, indem die basischen Farbstoffe stark, das Azofuchsin fast gar nicht anfärben. Genau dieselben Verhältnisse ergeben sich beim Anfärben von mit Chromsulfat oder mit Eisensulfat gebeizter, sonst unbehandelter Wolle in den Säure- und basischen Farbstoffen. Auch das Verhalten von mit Aluminiumsulfat gebeizter, sonst unbehandelter Wolle gegenüber den in Säurefarbstoffe übergeführten basischen Farbstoffen (Fuchsin *S*, Säuregrün *SF*, Säureviolett *7 B*, Patentblau *V*) ist ganz ähnlich jener der mit Säuren allein behandelten Wolle; beim Ausfärben mit diesen Farbstoffen in neutraler Flotte werden sie alle kräftig von der Faser aufgenommen.

Um die Wirkung anderer, sonst schwächer wirkenden Säuren in Form ihrer neutralen Aluminiumsalze auf Wolle kennen zu lernen, wurde unbehandelte Wolle wieder eine Stunde lang mit $\frac{1}{10}$ molekularen Lösungen von Aluminiumacetat oder Aluminiumtartrat kochend behandelt, die Wolle hierauf gründlich bis zum Aufhören der sauren Reaktion gewaschen und dann wieder in den verschiedenen Farbstoffen ausgefärbt, wobei zu bemerken ist, daß die Alizarinfärbungen wieder schwach geseift wurden.

Tabelle V.

Farbstoffe	Aluminiumacetat	Aluminiumtartrat
Alizarinrot <i>S</i>	gelblich krapprot	tief rotorange
Kristallviolett <i>O</i>	blaßviolett	blaßrot
Azofuchsin <i>G</i> , neutral	blaßrosa	tief violettrot
Azofuchsin <i>G</i> , sauer	violettrot	tief violettrot
Fuchsin <i>S</i>	lichtrosa	fuchsinrot
Säuregrün <i>SF</i> gelblich	lichtgrün	lebhaft gelbgrün
Säureviolett <i>7 B</i>	mittel blauviolett	lebhaft violett
Patentblau <i>V</i>	licht meergrün	lebhaft grünblau

Bei der mit Aluminiumacetat gebeizten und gewaschenen Wolle könnte man annehmen, daß die sauren Gruppen der Wolle durch Aluminiumhydroxyd abgesättigt sind, während die basischen Gruppen mit Essigsäure abgestumpft wurden; unter Berücksichtigung des Verhaltens der Essigsäure bei den Versuchen mit Säuren und Wolle allein müßte indes die Essigsäure so lose gebunden erscheinen, daß sie durch das Waschen mit Wasser entfernt werden muß, so daß schließlich wohl die sauren Gruppen der Wolle abgestumpft, die basischen jedoch erhalten geblieben sind, der ganze Charakter der so behandelten Wolle also ein basischerer geworden ist. Unter Berücksichtigung dieser Voraussetzung müßte ein Auffärben von basischen Farbstoffen nach der Färbetheorie der einfachen Salzbildung nicht zu stande kommen können, während andererseits der basische Charakter der nunmehr vorliegenden Wolle auch das Aufgehen von sauren Farbstoffen in neutraler Flotte verhindern müßte, daß also eine solche Wolle zum Färben mit direkten (nicht Beizen-) Farbstoffen einfach nicht brauchbar wäre. Dies ist auch, wie die Versuche gelehrt haben, der Fall.

Die Erfahrungen beim Studium der Einwirkung der Weinsäure auf das Färbevermögen von unbehandelter Wolle mit direkt ziehenden Farbstoffen ließen andererseits schließen, daß, da diese Säure nicht so leicht beim Waschen ganz entfernbar ist, ein mindestens mittleres Anfärben von sauren Farbstoffen in neutraler Flotte auch bei Anwendung dieser Säure als Aluminiumtartrat gestatten würde. Ein Blick auf die vorstehende Tabelle zeigt auch, daß diese Voraussetzungen nahezu vollständig eingetroffen sind, daß also auch hier einfache Salzbildungsvorgänge das Zustandekommen der Färbungen erklären können.

III. Einfluß des Hydratationsvorganges beim Kochen von Wolle mit Wasser, Säuren oder Salzen und der dabei entstandenen Spaltungsprodukte der Faser auf das Zustandekommen von Färbungen.

E. Knecht (l. c.) hat in seinen ausgezeichneten Untersuchungen über Färbereivorgänge stets darauf hingewiesen, daß die Zersetzungsprodukte der animalischen Fasern, speziell

der Wolle, beim Anfärben dieser Textilfaser eine wichtige Rolle spielen. So fand er zuerst, daß beim Färben mit basischen Farbstoffen das Cl derselben sich quantitativ im neutralen Färbegade gebunden an Wollbestandteilen vorfindet. Ferner geht aus seinen Untersuchungen hervor, daß in geringem Grade unter dem Einfluß von verdünnten Säuren, in weit größerer Menge beim Behandeln der Wolle mit Alkalien sich Zersetzungsprodukte der Wolle bilden, welche in H_2O löslich und nicht koagulierbar sind, dagegen die Eigenschaft besitzen, mit substantiven Farbstoffen in neutralen oder schwach sauren Lösungen schwer lösliche Farblacke zu erzeugen und auch mit Gerbsäure und Kaliumbichromat Fällungen zu liefern. Diesen Zersetzungsprodukten der Wolle schreibt er die Eigenschaften von löslichen Proteïden zu. Außerdem findet Knecht, daß bei allen solchen Zersetzungen von Wollsubstanz auch Amidosäuren entstehen (Leucin, Tyrosin etc.) und stellt insbesondere schon fest, daß Leucin sowohl als auch Tyrosin in saurer Lösung mit Säurefarbstoffen keinen Niederschlag geben; endlich hat E. Knecht auch mitgeteilt, daß Somatose oder mit Pepsin verdautes Eiweiß ebenfalls die Eigenschaften besitzt, Farbstoffe zu fällen und daß alle mit Wollbestandteilen erzeugten Farblacke in Wasser nicht ganz unlöslich sind, wodurch das Nichtausfärben der Farbbäder erklärt wird.

Aus dem früher Gesagten und besonders dem zuletzt Besprochenen ist zu entnehmen, daß E. Knecht der Wolle selbst bei den Färbvorgängen eine wesentliche Rolle zuschreibt; es erklärt dies aber nicht die Frage, weshalb er die abgespaltenen Bestandteile der Wollsubstanz bei seinen Studien über die Aufnahmefähigkeit und Haltbarkeit von Säuren nicht berücksichtigte. Daß die aus der Wolle beim Behandeln mit Säuren in Lösung gegangenen Bestandteile neutralisierend auf die noch in Lösung befindliche Säure einwirken, ist wohl zweifellos; daß solche den Charakter von Amidosäuren tragende Verbindungen die Titration von Säuren indes unmöglich machen, haben wir schon im vorhergegangenen Kapitel gezeigt.

Die Resultate E. Knecht's über die leichte Zersetzlichkeit der Wollsubstanz in kochenden Flüssigkeiten verschiedener Natur können wir vollinhaltlich bestätigen. Schon einstündiges

Kochen von Wolle mit destilliertem Wasser ergibt nicht unbedeutende Mengen an wasserlöslichen Wollbestandteilen, welche analoge Eigenschaften besitzen, wie sie Knecht seiner Lanuginsäure zuschreibt. In weitaus größerem Maße tritt die Bildung von solchen löslichen Zersetzungsprodukten der Schafwolle ein, wenn man ganz verdünnte Säuren (Mineralsäuren) oder Beizsalze innerhalb der gleichen Zeit und gleichen Umständen auf die Wolle einwirken läßt, was ja auch bei der eine Hydratation so fördernden Wirkung der Säuren nur zu erwarten ist. Um so unerklärlicher erscheint die Angabe in Lehrbüchern für Färberei, daß Schafwolle durch kochende verdünnte Säuren weniger angegriffen wird als durch reines Wasser. Bei allen Färbevorgängen mit Schafwolle findet also von allem Anfang der Behandlung an eine fortlaufende, mehr oder weniger intensive Hydratation der Wollsubstanz statt, unter konstanter Bildung von in Wasser mehr oder weniger leicht löslichen Spaltungsprodukten.

Die verschiedenen Studien über die Hydratation von Eiweißkörpern und diesen nahestehenden Substanzen haben bekanntlich das Resultat ergeben, daß diese Körper im wesentlichen unter Aufnahme von Wasser in Amidosäuren verschiedener Art zerfallen, zunächst in komplexere, dann in einfachere, und daß man rückschließend diese Substanzen als mehr oder weniger tiefgehende Anhydrisierungsprodukte dieser Amidosäuren auffassen kann. Die Eigenschaften der Hydratationsprodukte der Wollsubstanz werden sich demgemäß immer mehr von den ursprünglichen Eigenschaften der Wolle entfernen, je weiter die Hydratation vorgeschritten ist.

Es ist deshalb von großem Interesse, das Verhalten der verschiedenen Zersetzungsprodukte der Schafwolle gegenüber Farbstoffen und Beizen kennen zu lernen. Wir haben daher eine Reihe uns zugänglicher Amidosäuren zunächst dahin geprüft, ob deren wässrige Lösungen mit Lösungen von $\frac{1}{10}$ molekularem Aluminiumsulfat oder Tannin in der Kälte oder in der Wärme Niederschläge zu liefern im stande sind. Hierbei wurden die Verhältnisse stets so gewählt, daß die Amidosäuren im Überschuß vorhanden waren. Es ergaben nun mit Aluminiumsulfat bei Kochhitze:

- a) keine Fällungen: Glycocoll, Alanin, *p*-Amidobenzoesäure;
- b) eine schwache Trübung: Leucin;
- c) deutliche Fällungen: Tyrosin, Asparagin und Anthranilsäure.

Tanninlösung erzeugte nur in der Tyrosinlösung eine schwache Trübung.

Mit den neutralen Lösungen von Kristallviolett *O*, Parafuchsin, Kristallponceau und Azofuchsin *G* sowie mit Essigsäure schwach angesäuerten Lösungen von Kristallponceau oder Azofuchsin ergaben Glycocoll, Alanin, Leucin, Tyrosin, Glutaminsäure keine Fällungen; auch schieden sich hiebei aus konzentrierten Lösungen die schwer löslichen Amidosäuren (Tyrosin, Leucin) beim Abkühlen der Flüssigkeit in farblosen Kristallen wieder ab.

Hingegen ergaben sämtliche drei Amidobenzoesäuren in konzentrierter Lösung kristallinische, intensiv gefärbte Niederschläge mit den neutralen Lösungen von Kristallviolett *O* oder Parafuchsin sowie mit den schwach essigsäuren Lösungen von Azofuchsin *G*. Diese Niederschläge lösen sich in mehr Wasser oder Alkohol wieder auf; auch kann man schön gefärbte Kristallisationen erzeugen, wenn man heiß gesättigte Lösungen derselben Amidosäuren mit den genannten Farbstofflösungen tingiert und die Flüssigkeit hierauf abkühlen läßt. Die quantitative Verfolgung dieses Gegenstandes ist noch in Durchführung.

Wie verschieden die Amidosäuren, welche die Amidogruppe in einem der aliphatischen Reihe angehörigen Radikale besitzen, sich gegenüber jenen Amidosäuren, welche die Amidogruppe im Benzolrest stehen haben, verhalten, zeigt die verschiedene Fähigkeit dieser Säuren, die Färbung von Wolle mit Säurefarbstoffen zu verhindern oder zu befördern. Setzt man den neutralen Azofuchsinfärbebädern je 0·2 bis 0·5 g der verschiedenen Amidosäuren zu und versucht in diesen Färbebädern durch 20 Minuten kochend gleiche Mengen Wolle anzufärben, so zeigt es sich, daß bei den Proben mit den aliphatischen Amidosäuren und auch Tyrosin ein Aufgehen des Farbstoffes nicht stattfindet, bei den Proben mit Amidobenzoesäuren sowie auch mit Amidosalicylsäure eine kräftige

Färbung zu stande kommt. Trotzdem nun alle Amidosäuren gegenüber den gewöhnlichen Indikatoren sich als neutral erwiesen, tritt doch beim Anfärben die saure Wirkung der Amidobenzoessäuren gegenüber den aliphatischen Amidosäuren und dem Tyrosin zu Tage.

Um den Einfluß komplizierterer Zersetzungsprodukte der Eiweißkörper auf den Vorgang bei der Färbung von Schafwolle kennen zu lernen, haben wir noch Versuche mit Pepton (Witte) und Kölner Leim ausgeführt, welche Materialien gegenüber den Indikatoren sich als neutral erwiesen. Hierbei zeigte es sich, daß das Pepton (Witte) in wässriger, filtrierter Lösung mit den neutralen Lösungen basischer Farbstoffe und mit der Lösung von Azofuchsin nach schwachem Ansäuern mit Essigsäure gefärbte Niederschläge ergab, welche sich in heißem Wasser auflösen und beim Erkalten dann wieder abscheiden, während Leim keinerlei Fällung in den Farbstofflösungen hervorbrachte. Setzt man das Pepton (Witte) oder Leim den neutralen Farbflotten zu und färbt in denselben Wolle aus, so wird die Wolle durch die basischen Farbstoffe intensiv, durch Azofuchsin bei neutraler Flotte fast gar nicht, in schwach essigsaurer Flotte jedoch intensiv angefärbt; da nun in den Pepton enthaltenden Farbflotten gleich anfangs Niederschläge entstanden waren und diese befürchten ließen, daß die Wolle diese Niederschläge nur äußerlich aufnimmt, so wurden die gefärbten Wollproben dann noch einem 10 Minuten langen, schwachen Seifen unterworfen, wobei die mit basischen Farbstoffen gefärbten Wollproben etwa 50% der Färbung verloren, während die mit Azofuchsin in saurer Lösung erhaltenen Färbungen gar nicht gelitten hatten.

Daraus geht hervor, daß Peptone im Farbbade bei basischen Farbstoffen nur ein unechtes Färben, bei sauren Farbstoffen in neutraler Flotte gar keine Färbung (keine Säurewirkung), in schwach saurer Flotte jedoch die normale echte Färbung zu stande kommen lassen.

Damit wäre nachgewiesen, daß das beim Färben von Schafwolle in der Flotte sich bildende peptonartige Spaltungsprodukt nicht nur das unechte Aufgehen von basischen Farbstoffen, sondern damit im Zusammenhange auch das Abreiben so

gefärbter Wollproben verursacht. Eine Säurewirkung kommt jedoch dem Pepton nicht zu.

Die sich beim Kochen von Wolle mit Wasser oder mit verdünnten Säuren bildenden löslichen Zersetzungsprodukte derselben zeigen rein abgeschieden alle Reaktionen eines Peptons (wässrige Lösung in der Hitze nicht koagulierbar, mit Alkalien, Säuren oder Alkalisalzen, Essigsäure und Blutlaugensalz entstehen keine Niederschläge; fällbar durch ammoniakalische Bleizuckerlösung, Tannin, Pikrinsäure, mit Millon's Reagens Albuminreaktion, zeigt Reaktion mit *p*-Diazobenzolsulfosäure, Violettrosafärbung durch Natronlauge und Kupfersulfat u. s. w.) und wird durch deren Bildung manche Erscheinung in der Färberei der Wolle verständlich.

Wir wollen noch einen Versuch anführen, welchen wir zur Stütze unserer Anschauung ausgeführt haben. Wolle wurde in neutraler Flotte von Azofuchsin G 4 Stunden lang unter Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht. Die Wolle war nicht wesentlich angefärbt worden. Als wir die klar filtrierte Flotte nach dem Einengen mit Essigsäure schwach ansäuerten, fiel ein intensiv rot gefärbter Niederschlag aus.

Durch die schöne Untersuchung von H. Pauli und A. Binz¹ ist nachgewiesen worden, daß der Tyrosingruppe in der animalischen Faser die Fähigkeit zukommt, mit Diazoniumverbindungen unter Farbstoffbildung zu kuppeln. Dem Tyrosin kommt auch, wie oben gezeigt, die Fähigkeit zu, Aluminiumsulfat in der Hitze zu zerlegen; die aromatischen Amidosäuren zeigen die Fähigkeit, schwerer lösliche Verbindungen mit den Farbstoffen einzugehen: »Sollte nicht also den zyklischen Verbindungen, besonders den aromatischen Gruppen im Keratin die färbechemischen Eigenschaften dieses eiweißähnlichen Körpers zukommen?«

Aus all den vorliegenden Versuchen und den Versuchen anderer geht hervor, daß bei den Vorgängen des Färbens der Schafwolle eine allmählich fortschreitende Hydratation dieses eiweißähnlichen Körpers stattfindet und daß dies um so mehr der Fall ist, wenn in Gegenwart der die Hydratation befördernden

¹ Zeitschrift für Farben- und Textilchemie, III. Jahrg., 373.

Mineralsäuren gearbeitet wird. Durch diese fortschreitende Hydratation findet unter Gewichtsverlust der Wolle eine fortwährende Aufschließung und Neubildung chemisch aktiver Gruppen statt. Dieser Vorgang kann sich so lange fortsetzen, bis die Wolle vollständig in Lösung gegangen ist. Der Hydrationsvorgang würde nach den gemachten Beobachtungen so verlaufen, daß sich jeweils noch komplizierter zusammengesetzte, aber bereits in Wasser lösliche Gruppen (peptonartige Körper) neben den letzten Spaltungsprodukten (Amidosäuren) bilden, von welchen die ersteren in Abwesenheit von Säuren schädigend auf die Echtheit der Färbungen wirken. In diesem Sinne kann die Anwesenheit eines Überschusses von freier Säure nützlich wirken, ohne daß hiedurch die Farbintensität erhöht würde.

Die angeführte Aufschließung beziehungsweise Hydratation erscheint unter diesem angeführten Gesichtspunkte bei Schafwolle geradezu notwendig, da diese Faser bei niedriger Temperatur, wie bekannt, nicht gut angefärbt wird und die höhere Temperatur gewiß die Hydratation nur befördert.

Es ist ja durchaus nicht unmöglich, daß die Schafwolle eine Anhydroverbindung darstellt, welche erst beim Erwärmen mit Wasser oder wässerigen Lösungen sich aufzuspalten, zu hydratisieren beginnt und hiedurch erst, aktive Gruppen erhaltend, anfärbbar wird.

Von letzterem Gesichtspunkt ausgehend, versuchten wir, unbehandelte und mit wässriger oder alkoholischer Schwefelsäure warm vorbehandelte und kalt gewaschene Wolle mit Azofuchsin G (Natriumsalz) und mit der reinen Säure des Kristallponceau kalt anzufärben. Die Proben mit Azofuchsin lagen 17 Stunden im Farbbade, jene mit der Säure des Kristallponceaus 5 Stunden im Färbebad. Das Resultat war nach dem Waschen mit kaltem Wasser nachstehendes:

Tabelle VI.

Farbstoff	Unbehandelte Wolle	Mit $\frac{1}{2}$ prozentiger wässriger Schwefelsäure behandelte Wolle	Mit $\frac{1}{2}$ prozentiger alkoholischer Schwefelsäure behandelte Wolle
Azofuchsin G (Natriumsalz)	mittel gefärbt	intensiv gefärbt	intensiv gefärbt (Farbbad nahezu ausgezogen)
Kristallponceau (Säure)	mittel gefärbt	intensiv gefärbt	intensiv gefärbt

Nun wurden diese Proben gleichartig 5 Minuten beinahe kochend geseift und da zeigte es sich, daß alle Proben auf unbehandelte oder mit wässriger Schwefelsäure vorbehandelte Wolle nahezu vollständig entfärbt wurden, während die mit alkoholischer Schwefelsäure vorbehandelte und gefärbte Wolle ihre Färbung in lebhaftester Weise festgehalten hatte.

Ergab sich schon hieraus ein wesentlich anderes Verhalten der mit alkoholischer Schwefelsäure vorbehandelten Wollen, so erscheint es nicht unwahrscheinlich, daß auch bei dem Vergleichsfärben dieser Wollen mit unbehandelte Wolle und mit mit wässriger Schwefelsäure vorbehandelten Wollen mit Farbsäuren oder deren Natriumsalzen, in letzterem Falle selbst in Gegenwart von freier Mineralsäure, im Farbbad in der Wärme Färbungen entstehen, welche sich gegenüber warmen Seifenlösungen verschieden verhalten werden. Diese Voraussetzung erwies sich als vollkommen zutreffend. Es wurde, wie schon öfters beschrieben, mit alkoholischer Schwefelsäure und mit wässriger Schwefelsäure vorbehandelte Wolle und nicht vorbehandelte Wolle parallel in den Farbsäuren von Echtrot A, Alizarin gelb G G W sowie in Orange II (Natriumsalz) kochend ausgefärbt und die entstandenen Färbungen in gleicher Weise einem Seifen bei 90 bis 95° C. unterworfen. Die unbehandelte Wolle wurde unter Zusatz von normalen Mengen an Schwefelsäure ausgefärbt. Nach dem Ausfärben erschienen sämtliche Wollproben intensiv gefärbt. Nach der Seifenbehandlung indes

erschieden nur die Proben, welche auf mit alkoholischer Schwefelsäure vorbehandelter Wolle ausgeführt wurden, intensiv gefärbt, während die Proben mit nicht vorbehandelter Wolle oder jene, welche mit wässriger Schwefelsäure behandelt worden waren, die Färbung nahezu vollständig verloren.

Hieraus ergibt sich neuerdings, daß die Vorbehandlung der Schafwolle mit Alkohol und Schwefelsäure eine chemische Veränderung der Schafwolle bewirkt, infolge welcher eine viel festere Bindung der Farbsäuren zu stande kommt; mit anderen Worten, daß diese Vorbehandlung der Wolle die auf derselben mit Säurefarbstoffen erzeugten Färbungen, ohne Rücksicht auf den angewendeten Farbstoff selbst, walkechter gestaltet.

Ob diese Veränderung der chemischen Eigenschaften der Wolle auf einer Veresterung der Carboxylgruppe oder auf einer inneren Anhydrisierung (vielleicht Lactonbildung) beruht, kann vorläufig nicht entschieden werden. Es hat indes den Anschein, daß die Wolle durch diese Behandlung ihrer sauren Eigenschaften mehr oder weniger beraubt würde, wodurch sie basischer und besonders befähigt würde, Mineralsäuren kräftig festzuhalten. Eine solche salzartige Verbindung würde sich mit den gewöhnlichen basischen Farbstoffen nicht weiters unter Bildung einer gefärbten Faser umsetzen, hingegen mit den Natriumsalzen der Farbsäuren unter Entstehung von Natriumsalzen der Mineralsäuren und Farbsäureverbindungen der Wolle vereinigen. Dies würde auch die Stabilität der auf diesem Wege erzeugten Färbungen erklären, gleichwie die Beständigkeit von Salzen der Amine eine größere sein wird wie diejenige der Salze der Amidosäuren.
