

# Studien über die Vorgänge beim Färben animalischer Textilfasern

(III. Mitteilung)

von

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 25. Oktober 1906.)

## 1. Behandlung der Wolle mit alkoholischen Säuren.

In Fortsetzung unserer Studien<sup>1</sup> über die Vorgänge beim Färben animalischer Fasern, haben wir nunmehr auch neben dem Verhalten der alkoholischen Schwefelsäure jenes von alkoholischer Salzsäure und alkoholischer Phosphorsäure gegenüber Schafwolle einer Prüfung unterworfen.

Zu diesem Behufe wurden je 80 g der Wolle<sup>2</sup> vergleichsweise mit je 10<sup>0</sup>/<sub>10</sub> des Wollgewichtes an englischer Schwefelsäure, konzentrierter Salzsäure oder sirupförmiger Phosphorsäure (Dichte = 1.70) und drei Liter 95prozentigen Alkohols in einem Kolben am Rückflußkühler bei Wasserbadtemperatur eine Stunde lang erhitzt. Nach dieser Zeit wurde die behandelte Wolle mit kaltem destillierten Wasser gründlich bis zum Aufhören der jeweiligen Säurereaktion gewaschen, getrocknet und die Hälfte der Wolle einer Titration mit  $\frac{n}{10}$  Schwefelsäure,  $\frac{n}{10}$  Salzsäure und  $\frac{n}{10}$  Ammoniak in derselben Weise wie in den früheren Arbeiten beschrieben wurde, unterworfen. Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

---

<sup>1</sup> Sitzungsberichte der kaiserl. Akademie der Wissensch. in Wien, mathem.-naturw. Klasse, Bd. CXV, Abt. IIb, Jänner 1906.

<sup>2</sup> Zu allen Versuchen wurde dieselbe Wolle benützt, welche schon als Ausgangsmaterial bei den früheren Arbeiten diente.

Tabelle I.

	Dauer der Behandlung	Aufgenommen Prozent			Verhältnis von		
		$\frac{n}{10}$ Schwefelsäure	$\frac{n}{10}$ Salzsäure	$\frac{n}{10}$ Ammoniak	Ammoniak	Salzsäure	$\frac{1}{2}$ Schwefelsäure
Behandlung mit alkoholischer Schwefelsäure	1 Stunde	2·60	1·43	0·49	1	1·34	1·83
Behandlung mit alkoholischer Salzsäure	1 Stunde	3·30	2·31	0·25	1	4·40	4·62
Behandlung mit alkoholischer Phosphorsäure	1 Stunde	3·52	2·35	0·28	1	3·95	4·34

Die zweite Hälfte der mit alkoholischen Säuren behandelten Wollen (im Gewichte von je 40 g) wurde mit einer wässrigen Lösung von 8·5 g Ammoncarbonat in drei Liter Wasser eine Stunde lang auf dem Wasserbade gehalten, hierauf mit kaltem destilliertem Wasser so lange gewaschen, bis keine alkalische Reaktion des Waschwassers mehr nachzuweisen war. Hierauf wurde die so behandelte Wolle getrocknet und neuerdings der Titration mit  $\frac{n}{10}$  Säuren, beziehungsweise  $\frac{n}{10}$  Ammoniak unterworfen; die jeweilig erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle II zum Ausdruck gebracht.

Aus diesen Bestimmungen ergibt sich zunächst, daß nicht nur bei der Behandlung mit alkoholischer Schwefelsäure, sondern auch bei der Einwirkung von alkoholischer Salzsäure oder alkoholischer Phosphorsäure eine starke Absättigung der basischen Eigenschaften der Wolle stattgefunden hat. Entsprechend der hiedurch konstatierten Aufnahme von Säure, fällt auch die Titration der sauren Eigenschaften der behandelten Wolle mit Ammoniak höher aus. Bezüglich der einzelnen Säuren ergibt sich ferner, daß die Salzsäure und Phosphorsäure in annähernd äquivalenter Menge aufgenommen wurden. Diese

Tabelle II.

		Aufgenommen Pro- zent			Verhältnis von		
		$\frac{n}{10}$ Schwefel- säure	$\frac{n}{10}$ Salzsäure	$\frac{n}{10}$ Ammo- niak	Ammoniak	Salzsäure	$\frac{1}{2}$ Schwefel- säure
Wolle mit alkoholi- scher Schwefelsäure behandelt	1 Stunde lang mit Ammoncar- bonatlösung behandelt	3·81	2·60	0·098	1	12·50	13·40
Wolle mit alkoholi- scher Salzsäure be- handelt		4·02	2·63	0·155	1	8·0	8·9
Wolle mit alkoholi- scher Phosphorsäure behandelt		3·67	2·45	0·212	1	5·46	6·01

zwei Säuren werden aber auch bei dem Verseifen mit Ammoncarbonatlösung offenbar viel schwerer entfernt als die Schwefelsäure. Entsprechend der Bildung einer schwefelsauren Wolle kann man unter diesem Umstand also auch von der Bildung salzartiger Verbindungen der Salzsäure, beziehungsweise Phosphorsäure mit Wolle sprechen. Es sei hier noch bemerkt, daß die nunmehr gewonnenen Zahlen bei der Behandlung von Wolle mit alkoholischer Schwefelsäure nicht mit jenen in der früheren Mitteilung angegebenen Werten übereinstimmen, was darin seinen Grund hat, daß wir damals 3% Schwefelsäure vom Gewichte der Wolle, diesmal aber 10% Schwefelsäure vom Gewichte der Wolle zu den Versuchen verwendet haben.

Der Einfluß der Behandlung mit diesen alkoholischen Säuren wurde auch durch Vergleichsfärbungen der behandelten Wolle parallel mit der unbehandelten Wolle bekräftigt. Die Ausfärbungen geschahen mit je 3% des Gewichtes der Wolle an Farbstoff (Fuchsin, kleine Kristalle M. L. Br., Nilblau 2 B., B. A. S. F., Echviolett bläulich By und Kristallponceau 6 R., M. L. Br.) unter sonst ganz gleichen Umständen im neutralen Färbeade.

Es ergab sich hiebei, daß die mit alkoholischen Säuren behandelten Wollen von basischen Farbstoffen sehr schlecht, von sauren Farbstoffen sehr intensiv angefärbt wurden. Den geringsten Einfluß auf die Intensität der Färbungen übte unter den drei gewählten Säuren die Phosphorsäure aus.

Um nun noch den Einfluß starker Säure bei möglichster Abwesenheit von Wasser kennen zu lernen, haben wir 10 g bei 100° C. getrockneter Wolle noch warm in einen Liter absoluten Alkohol eingelegt und in das verschlossene Gefäß Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung eingeleitet, welcher Vorgang etwa 25 Stunden in Anspruch nahm. Hierauf wurde die Wolle fünfmal mit absolutem Alkohol und dann mit kaltem destillierten Wasser bis zum Aufhören der Chlorreaktion im Waschwasser gewaschen. Die so behandelte Wolle wurde dann vergleichsweise mit 3% des Wollgewichtes an den schon früher genannten Farbstoffen in neutralem Bade ausgefärbt und jeweilig die Hälfte des Strähnchens einem leichten Seifprozeß durch eine Viertelstunde unterworfen. Hiebei zeigte es sich, daß die so behandelte Wolle von basischen Farbstoffen gar nicht, von sauren Farbstoffen in neutralem Bade intensiv angefärbt wurde, welches Resultat durch den folgenden Seifprozeß nicht geändert wurde. Ein anderer Teil der mit Chlorwasserstoffgas gesättigtem Alkohol behandelten Wolle wurde nach der oben angeführten Waschung über Nacht in eine kalte, verdünnte Ammoncarbonatlösung eingelegt und dann wieder gründlich gewaschen. Die folgenden Ausfärbungen, welche wie bei den früher beschriebenen Proben durchgeführt wurden, ergaben, daß die basischen Farbstoffe äußerst schwach, die sauren Farbstoffe jedoch sehr intensiv anfärbten, daß hingegen bei dem folgenden Seifprozeß sämtliche Färbungen und insbesondere schön die der sauren Farbstoffe fast gänzlich verschwanden.

Durch diesen Prozeß ist also die Wolle derartig verändert worden, daß sie ihre sauren Eigenschaften nahezu ganz eingebüßt hat, daß hingegen ihre basischen Eigenschaften derart modifiziert worden sind, daß ihre Salze mit Farbsäuren die Seifenechtheit verloren haben.

## 2. Behandlung der Wolle mit salpetriger Säure.

Es war nun weiters von Interesse, die Einwirkung von salpetriger Säure auf Schafwolle titrimetrisch zu verfolgen, um den Einfluß dieser Säure auf das Verhältnis der basischen zu den sauren Eigenschaften der Wolle festzustellen. Zu diesem Behufe haben wir zwei Versuche durchgeführt.

1. Versuch: 40 g Wolle wurden zunächst in destilliertem Wasser gut genetzt, scharf ausgewunden, hierauf in einen halben Liter einer Lösung gebracht, welche 1% des Wollgewichtes an salpetriger Säure (hergestellt aus Natriumnitrit und der äquivalenten Menge an Salzsäure) enthielt, und darin über Nacht ungefähr 15 Stunden lang bei Zimmertemperatur liegen gelassen. Hierauf wurde die Wolle mit destilliertem kalten Wasser so lange gewaschen, bis keine Chlorreaktion mehr im Waschwasser wahrzunehmen war. Die nunmehr getrocknete Wolle wurde in üblicher Weise der Titration unterworfen.

2. Versuch: 40 g Wolle wurden in der gleichen Weise wie beim Versuch 1 behandelt, gewaschen und getrocknet; nur wurde hier eine einprozentige Lösung von salpetriger Säure verwendet. Die in dieser viel konzentrierteren Lösung vor sich gehenden Änderungen der sauren und basischen Eigenschaften der Wolle kommen bei den zwei Resultaten der Titration in folgender Tabelle zum Ausdruck.

Tabelle III.

	Aufgenommen Prozent			Verhältnis von		
	$\frac{n}{10}$ Schwefelsäure	$\frac{n}{10}$ Salzsäure	$\frac{n}{10}$ Ammoniak	Ammoniak	Salzsäure	$\frac{1}{2}$ Schwefelsäure
Wolle mit 1% des Gewichtes an Natriumnitrit behandelt	3·92	2·39	0·192	1	5·9	7·1
Wolle mit einer einprozentigen Lösung von Natriumnitrit behandelt	3·19	1·87	0·42	1	2·12	2·69

Aus diesen Resultaten ergibt sich, daß die salpetrige Säure zunächst in ähnlichem Sinne wie die anderen Säuren die basischen Eigenschaften der Wolle stark herabsetzt, während die sauren Eigenschaften derselben erhöht werden. Indes wirkt die salpetrige Säure offenbar auch nicht nur basische Eigenschaften absättigend auf Wolle ein, sondern sie bewirkt einen Prozeß, durch welchen die Wolle außerordentlich lichtempfindlich wird.

Diese keineswegs neue Tatsache, welche durch einen Diazotierungsprozeß zu erklären gesucht wurde, ist als ein primärer Prozeß aufzufassen, indem durch eine Versuchsreihe festgestellt werden konnte, daß schon die geringste Menge an salpetriger Säure, selbst in höchster Verdünnung, eine Lichtempfindlichkeit der Wolle bewirkte, welche bei Verwendung größerer Mengen salpetriger Säure so deutlich durch die Farbveränderung der Wolle zum Ausdruck kommt, daß Färbungen mit Teerfarbstoffen mitunter gar nicht mehr zur Wirkung kommen. Dabei wird die Wolle je nach der Menge der vorhandenen salpetrigen Säure durch das Licht vom blassesten Gelb bis zum intensivsten Braunorange gefärbt, welche Färbungen durch Alkalien noch viel intensiver wurden.

### 3. Behandlung der Wolle mit Phosphortrichlorid.

Es wurde auch die Einwirkung von Phosphortrichlorid in der Kälte und in der Wärme auf vorgetrocknete Wolle untersucht. Die derartig behandelten Wollen wurden nach dem Reinigen in üblicher Weise in neutralen Farbbädern ausgefärbt, wobei sich zeigte, daß eine wesentliche Differenz gegenüber unbehandelter Wolle nicht zu konstatieren war.

---