

Studien über die Vorgänge beim Färben animalischer Textilfasern

(II. Mitteilung)

von

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. Februar 1906.)

In unserer ersten Veröffentlichung über den gleichen Gegenstand¹ berichteten wir über den verschiedenartigen Einfluß von Säuren, Alkalien und von verschiedenen Salzen auf das Anfärbevermögen der Schafwolle, beziehungsweise über den Einfluß des unter den genannten Umständen eintretenden Hydratationsvorganges auf das Zustandekommen von Färbungen. Auf p. 9 der genannten Publikation teilten wir auch in einer Tabelle die Resultate der direkten kalten Titration der basischen und sauren Eigenschaften der Wolle mit. Bei der Aufstellung dieser Tabelle ist durch einen Irrtum in den erhaltenen Werten für Ammoniak der Dezimalpunkt versetzt worden. Es soll in der Tabelle II für Wolle 1 bei Ammoniak 0·074, bei Wolle 2 0·068 heißen, wodurch das in Tabelle III zum Ausdruck gebrachte Verhältnis von Ammoniak zu Salzsäure zu $\frac{1}{2}$ Schwefelsäure bei Wolle 1 nicht wie 1 : 2 : 2·4, sondern wie 1 : 20 : 24, für Wolle 2 nicht 1 : 2 : 2·1, sondern 1 : 20 : 21 ist. Hiedurch wird die Schafwolle als ein noch viel basischerer Körper charakterisiert und die von uns in der angeführten Arbeit aus der Titration gezogenen Folgerungen werden noch viel markanter hervorgehoben.

¹ Sitzungsber. der kaiserl. Akad. der Wissensch. in Wien, mathem.-naturw. Klasse, Bd. CXIV, Abt. IIb, Mai 1905.

Wir waren nun bestrebt, den allmählich verlaufenden Hydratationsvorgang der Schafwolle möglichst im Rahmen der in der Färberei herrschenden Verhältnisse zu verfolgen. Zur Durchführung dieser Aufgabe gingen wir von ein und derselben Wolle, deren ursprünglicher basischer und saurer Titer festgestellt wurde, aus und behandelten dieselbe durch 1 Stunde, 21 und 60 Stunden mit destilliertem Wasser, mit verdünnter Salzsäure, mit verdünntem Ammoniak oder mit verdünnter Sodalösung, worauf das jeweilig so behandelte Material einem gründlichen kalten Waschen mit destilliertem Wasser so lange unterworfen wurde, bis sich in den Waschwässern die genannten Agenzien nicht mehr nachweisen ließen. Die dann bei gewöhnlicher Temperatur zu einem möglichst konstanten Gewicht getrockneten Wollproben wurden der Titration mit $\frac{n}{10}$ Schwefelsäure, $\frac{n}{10}$ Salzsäure und $\frac{n}{10}$ Ammoniak unterworfen. Bei der Titration wurde als Indikator stets Methylorange angewendet.

1. Titration der unbehandelten Wolle.

Tabelle A.

Aufgenommene Proz. $\frac{n}{10}$..	Schwefelsäure	Salzsäure	Ammoniak
	4·33	2·71	0·074
Verhältnis von.....	Ammoniak zu	Salzsäure	zu $\frac{1}{2}$ Schwefelsäure
	1	17·3	20·3

2. Behandlung der Wolle mit destilliertem Wasser.

Je ungefähr 40 g der lufttrockenen Wolle wurden in einem Kolben am Rückflußkühler mit 1500 cm^3 Wasser einmal 1 Stunde, einmal 21 Stunden und einmal 60 Stunden gekocht und nach dem Abkühlen gut gewaschen. Zu Beginn des Kochens trat sofort deutlicher Schwefelwasserstoff- und Ammoniakgeruch auf und im Rückflußkühlrohr zeigten sich nach einiger Zeit geringe Mengen einer ölartigen gelben Substanz. Das untersuchte Wasser enthielt schon nach einstündigem

Kochen, in reicher Menge nach 21-, beziehungsweise 60stündigem Kochen peptonartige organische Substanzen gelöst. Die Lösung gab mit basischen Farbstoffen direkt und mit Säurefarbstoffen erst nach dem schwachen Ansäuern Fällungen und zeigte deutliche Biuretreaktion. Je länger die Wolle gekocht worden war, eine desto mehr braune Färbung nahm sie an; sie wurde nach dem Waschen ausgerungen, in einem gleichmäßig temperierten Raume zum Trocknen aufgehängt, nach Erreichen eines nahezu konstanten Gewichtes gewogen und der Gewichtsverlust festgestellt. Hierauf wurde sie der Titration unter gleichen Umständen, wie in der früheren Arbeit ausgeführt wurde, unterworfen.

Tabelle B.

Behandlung mit destilliertem Wasser	Dauer der Behandlung	Aufnahme in Proz.			Verhältnis von			Abnahme des Wollgewichtes in Prozenten
		$\frac{n}{10}$ Schwefelsäure	$\frac{n}{10}$ Salzsäure	$\frac{n}{10}$ Ammoniak	Ammoniak	Salzsäure	$\frac{1}{2}$ Schwefelsäure	
	1 Stunde	4·01	2·56	0·15	1	8·1	9·3	0·55
	21 Stunden	4·5	2·99	0·22	1	6·6	7·3	4·58
	60 „	4·2	2·56	0·27	1	4·5	5·4	6·98

3. Behandlung der Wolle mit verdünnter Salzsäure.

Abermals wurden 40 g unbehandelter Schafwolle mit 3% des Wollgewichtes an Chlorwasserstoff und 1500 cm^3 destilliertem Wasser in gleicher Weise, wie bei der Behandlung mit destilliertem Wasser allein angegeben wurde, 1 Stunde, 21 und 60 Stunden gekocht. Die Wolle war hier weiß geblieben, jedoch hatte bei 60stündiger Behandlung ihre Festigkeit schon sehr gelitten. Beim Kochen entwich nur Schwefelwasserstoff; hingegen gingen beträchtliche Mengen organischer Substanzen in Lösung. Die so behandelten Wollen wurden bis zum Aufhören der Chlorreaktion im Waschwasser mit destilliertem Wasser gewaschen, hierauf wie angegeben getrocknet, gewogen und titriert.

Tabelle C.

Mit verdünnter Salzsäure behandelte Wolle	Dauer der Behandlung	Aufnahme in Proz.			Verhältnis von			Abnahme des Wollgewichtes in Prozenten
		$\frac{N}{10}$ Schwefelsäure	$\frac{N}{10}$ Salzsäure	$\frac{N}{10}$ Ammoniak	Ammoniak	Salzsäure	$\frac{1}{2}$ Schwefelsäure	
	1 Stunde	3·4	2·34	0·31	1	3·6	3·8	1·21
21 Stunden	3·6	2·32	0·37	1	3·0	3·3	16·68	
60 >	3·52	2·35	0·47	1	2·4	2·6	22·63	

4. Behandlung der Wolle mit verdünntem Ammoniak.

Auch hier wurden je 40 g unbehandelte Wolle mit 1% vom Wollgewicht an Ammoniak und 1500 cm^3 Wasser am Rückflußkühler 1 Stunde und 21 Stunden gekocht. Da die Resultate der später ausgeführten Titration für 1 Stunde und 21 Stunden ähnlich wie bei der Behandlung mit Wasser allein waren, wurde auf eine 60stündige Behandlung mit Ammoniak verzichtet. Die weitere Behandlung der Wolle war dieselbe wie bei den früheren Versuchen. Hier blieb selbstverständlich der Schwefel als Schwefelammonium in Lösung und konnte durch die üblichen Reaktionen nachgewiesen werden. Auch hier hatte die Wolle eine schwach bräunliche Farbe angenommen.

Tabelle D.

Behandlung der Wolle mit verdünntem Ammoniak	Dauer der Behandlung	Aufnahme in Proz.			Verhältnis von			Abnahme des Wollgewichtes in Prozenten
		$\frac{N}{10}$ Schwefelsäure	$\frac{N}{10}$ Salzsäure	$\frac{N}{10}$ Ammoniak	Ammoniak	Salzsäure	$\frac{1}{2}$ Schwefelsäure	
	1 Stunde	3·93	2·67	0·15	1	8·4	9·1	2·1
21 Stunden	4·4	2·95	0·19	1	6·5	7·5	6·75	
60 >	—	—	—	—	—	—	—	

5. Behandlung der Wolle mit Natriumcarbonat.

Je 40 g Wolle wurden mit 1% Natriumcarbonat des Wollgewichtes und 1500 cm^3 Wasser 1 Stunde und 21 Stunden am Rückflußkühler gekocht; auf die Behandlung durch 60 Stunden wurde auch hier verzichtet wegen der Analogie der nach einstündiger und 21stündiger Behandlung erzielten Resultate. Die Wolle war auch hier bräunlich geworden.

Tabelle E.

Behandlung der Wolle mit verdünntem Natriumcarbonat	Dauer der Behandlung	Aufnahme in Proz.			Verhältnis von			Abnahme des Wollgewichtes in Prozenten
		$\frac{w}{10}$ Schwefelsäure	$\frac{w}{10}$ Salzsäure	$\frac{w}{10}$ Ammoniak	Ammoniak	Salzsäure	$\frac{1}{2}$ Schwefelsäure	
	1 Stunde	4·3	3·0	0·15	1	9·4	9·9	3·0
	21 Stunden	4·44	3·04	0·15	1	9·6	10·3	11·8
	60 »	—	—	—	—	—	—	—

Wenn auch die angewandte Methode nicht unbedeutende Versuchsfehler in sich schließt, so ergibt dieselbe, wie man aus den vorstehenden Tabellen ersehen kann, immerhin ein deutliches Bild des Fortschrittes der Hydratation der Schafwolle unter Anwendung von Mitteln, welche gewiß nicht als stark bezeichnet werden können.

Zunächst ergibt sich aus sämtlichen Versuchen die merkwürdige Tatsache, daß gleich in der ersten Zeit (1 Stunde) der Behandlung der Wolle, gleichgültig ob diese mit neutralen, sauren oder basischen Mitteln geschieht, eine sehr hohe Steigerung der sauren Eigenschaften der Wolle, bei nahezu gleichbleibenden basischen Eigenschaften, eintritt, welche sich durch folgende Verhältnisse kundgibt:

	Verhältnis von		
	NH_3	HCl	$1/2 \text{H}_2\text{SO}_4$
Unbehandelte Wolle	1	: 17·3	: 20·3
Mit H_2O behandelte Wolle....	1	: 8·1	: 9·3
» HCl » »	1	: 3·6	: 3·8
» NH_3 » »	1	: 8·4	: 9·1
» Na_2CO_3 » »	1	: 9·4	: 9·9

Bei längerer Behandlung der Wolle mit den angeführten Mitteln tritt dann eine langsame weitere Zunahme der sauren Eigenschaften (mit Ausnahme der mit Natriumcarbonatlösung behandelten Wolle) ein. Die Hydratation ist also kein gleichmäßig verlaufender Vorgang, sondern sie geht anfangs viel intensiver, später langsamer vor sich. Die Behandlung mit Wasser allein schon ergibt, daß durch dieses ganz bemerkliche Mengen Wollsubstanz gelöst werden und daß eine ungleichmäßig fortschreitende Steigerung der sauren Natur der Wolle eintritt. Vergleicht man die absolute Aufnahme an Säuren, so ergibt sich andererseits die merkwürdige Tatsache, daß dieselbe trotz längerem Kochen der Wolle mit Wasser und trotz dem dadurch bedingten Inlösengehen von Wollsubstanz sich nicht wesentlich ändert. Die zurückgebliebene Wolle hat also bei gleichbleibender basischer Natur nur eine Zunahme der sauren Eigenschaften erfahren.

Die gleiche Folgerung läßt sich aus den Versuchen der Behandlung der Wolle mit verdünnter Salzsäure ziehen, nur tritt das Verhältnis der Zunahme der sauren Eigenschaften gegenüber den etwas verminderten basischen Eigenschaften hier noch viel markanter hervor.

Bezüglich der Resultate der Behandlung mit Ammoniak ergibt sich, daß diese Base in wässriger Lösung auf die Wollsubstanz nicht wesentlich anders einwirkt als destilliertes Wasser, nur daß schon nach einstündiger Behandlung eine relativ viel größere Menge Wollsubstanz in Lösung gegangen ist, als dies beim Versuche mit destilliertem Wasser der Fall war. Dagegen ergaben die Versuche mit Natriumcarbonatlösung die ganz auffällige Tatsache, daß trotz starkem Inlösengehen

von Wollsubstanz das Verhältnis der sauren und basischen Eigenschaften der Wolle zueinander nur in der ersten Zeit der Behandlung alteriert zu werden scheint. Eine mögliche Erklärung dieser verschiedenen Resultate, welche einerseits bei der Behandlung der Wolle mit Wasser und verdünnter Salzsäure oder verdünntem Ammoniak und andererseits mit verdünntem Natriumcarbonat erhalten worden sind, könnte so gefunden werden, daß man annimmt, daß bei der Behandlung der Wolle mit Natriumcarbonatlösung eine Hydratation unter gleichzeitigem Inlösunggehen der Spaltungsprodukte zu stande kommt, so daß in der rückständigen ungelösten Wolle das Verhältnis der sauren und basischen Eigenschaften später nicht gestört erscheint, daß hingegen in den Fällen der Behandlung mit Wasser oder verdünnten Säuren, beziehungsweise verdünntem Ammoniak eine Hydratation in solcher Weise zu stande kommt, daß entweder später nur basische, in Lösung gehende Bestandteile der Wolle abgespalten werden, somit der zurückbleibende Teil relativ saurer wird oder daß hier überhaupt nicht die Hydratisierung von laktim-, beziehungsweise laktamartigen Gruppen $[R-N=C(OH)-r, R-NH-CO-r]$, sondern eine Lösung laktonartiger Bindungen $(R-CO-O-r)$ unter Wasseraufnahme erfolgt. Von den zwei angeführten Möglichkeiten der Einwirkungsweise von Wasser, verdünnten Säuren oder Ammoniak und selbst Natriumcarbonat auf Wolle ist nur die zweite wahrscheinlich, da es denn doch ein ganz besonderer Zufall genannt werden müßte, wenn unter der Annahme der Abspaltung von rein basischen löslichen Gruppen aus der Wolle die Ergebnisse der Säuretitration selbst nach 60stündiger Behandlung nahezu die gleichen wären wie in der ursprünglichen Wolle. Allerdings sind andererseits bis jetzt laktonartige Bindungen in Eiweißkörpern nicht angenommen worden.

Es schien uns nun von Interesse, das Verhalten der auf diese Weise behandelten Wollen gegenüber Farbstoffen sowie insbesondere den Einfluß der Behandlung auf die Echtheit der zu erzielenden Färbungen kennen zu lernen.

Zu diesem Behufe wurden die verschieden erhaltenen Wollproben parallel mit nicht behandelter Wolle in neutraler Kristallviolettlösung (MLBr.) und neutraler Lösung von Kristallponceau (MLBr.) in ganz gleicher Weise ausgefärbt, mit heißem Wasser vollständig gewaschen und die Hälfte der Proben einem viertelstündigen Seifen bei 70° C. unterworfen.

Es ergab sich zunächst die volle Gleichwertigkeit der Färbungen der ursprünglichen Probe mit jenen der mit Wasser, Ammoniak oder Natriumcarbonat behandelten Wollen; nur daß die Seifenechtheit der mit Kristallviolett gefärbten Proben im Vergleiche zur ursprünglichen Wolle geringer wurde. Bezüglich der mit Salzsäure behandelten Wolle war zu bemerken, daß die Färbungen mit Kristallviolett überhaupt nur mittelmäßig ausfielen und deren Seifenechtheit sehr gering zu nennen war. Aber auch die mit Kristallponceau auf der mit Säure behandelten Wolle im neutralen Bad erhaltenen etwas intensiveren Färbungen waren gegenüber warmer Seifenlösung nur sehr wenig widerstandsfähig. Diese Beobachtungen stehen mit den in der Praxis gemachten im vollen Einklange:

»Längeres Kochen der Wolle befördert wohl die Aufnahme von basischen Farbstoffen, setzt indessen die Echtheit der erzielten Färbungen herab.«

Andererseits steht das etwas bessere Anfärbevermögen der mit Salzsäure behandelten Wollproben für Kristallponceau und das schlechtere Anfärben derselben Proben mit Kristallviolett im Einklange mit unseren bereits früher gemachten Beobachtungen über die Säurewirkung auf Wolle.

6. Behandlung der Wolle mit Alkohol und Schwefelsäure.

Um auch über die Vorgänge bei der schon in der letzten Publikation erwähnten Behandlung der Wolle mit Alkohol und Schwefelsäure weitere Aufklärung zu erlangen, haben wir 40 g derselben Wolle, welche auch zu den voranstehenden Versuchen verwendet worden war, abermals 1 Stunde lang mit 1500 cm^3 95prozentigem Alkohol und 3prozentiger englischer Schwefelsäure vom Gewichte der Wolle gekocht, hierauf gründlich gewaschen, getrocknet und wie gewöhnlich gewogen und titriert und eine gleich behandelte zweite Probe nach dem

Auswaschen und Trocknen 1 Stunde mit einer 2prozentigen Ammoniumcarbonatlösung am Wasserbad erwärmt, hierauf wieder gründlich gewaschen und getrocknet und nach dem Wägen titriert. Hiezu sei bemerkt, daß die Ammoncarbonat enthaltenden Waschwässer eine deutliche Schwefelsäurereaktion zeigten, so daß die Wolle trotz des intensiven Waschens mit Wasser Schwefelsäure gebunden enthielt, welche durch einfaches kaltes Waschen mit Wasser nicht mehr entfernbar war.

Die Titration ergab folgende Resultate:

Tabelle F.

Behandlung mit alkoholischer Schwefelsäure	Dauer der Behandlung	Aufgenommene Proz.			Verhältnis von			Abnahme des Wollgewichtes in Prozenten
		$\frac{\%}{10}$ Schwefelsäure	$\frac{\%}{10}$ Salzsäure	$\frac{\%}{10}$ Ammoniak	Ammoniak	Salzsäure	Schwefelsäure	
	1 Stunde	2·45	1·42	0·47	1	0·52	0·65	0·3
	Mit verdünntem Ammoncarbonat 1 Stunde rückbehandelt							
	1 Stunde	4·24	2·63	0·069	1	18	21·3	0·9

Es ergibt sich daraus mit Sicherheit, daß die Wolle bei der Behandlung mit alkoholischer Schwefelsäure letztere in energischer Weise bindet, so daß dieselbe durch Waschen mit kaltem Wasser nicht mehr entfernt werden kann, daß durch die Behandlung mit kohlen-saurem Ammon indes die Säure wieder vollständig aus der Wolle entfernt werden kann. Man kann also von einer einfachen Salzbildung, der Bildung schwefelsaurer Wolle, sprechen und könnte das merkwürdige Verhalten solcher Wolle gegenüber den Farbstoffen als einfache Säurewirkung auffassen, wenn nicht das Verhalten der mit Essigsäureanhydrid behandelten Wolle¹ dagegen spräche. Immerhin

¹ W. Suida, Sitzungsber. der kaiserl. Akad. der Wissensch. in Wien, mathem.-naturw. Klasse, Bd. CXIV, Abt. IIb, Jänner 1905.

kann man sagen, ist hiedurch die Existenz eines relativ beständigen Salzes der Wolle nachgewiesen.

Nach Binz und Pauli¹ besitzen das Tyrosin und Histidin sowie alle diese Substanzen enthaltenden Eiweißkörper die Fähigkeit, mit Diazoniumverbindungen intensive rotbraune Färbungen zu geben. Da nun bei den verschiedenen Spaltungsversuchen der Eiweißkörper sich stets ein Teil derselben leichter zerlegt (Hemigruppe), während ein anderer Teil derselben der hydrolytischen Spaltung größeren Widerstand entgegensetzt (Antigruppe), in dem ersten Teile sich aber stets sehr viel Tyrosin vorfindet, erschien es uns von Interesse, das Färbvermögen des zurückbleibenden widerstandsfähigen Teiles der Wolle bei der Hydratation derselben mit Diazoniumsalzen zu verfolgen. Zu diesem Behufe wurden die im vorstehenden beschriebenen, mit Wasser, verdünnter Salzsäure, Ammoniak und verdünnter Natriumcarbonatlösung behandelten und gewaschenen Wollproben im Vergleiche mit der ursprünglichen Wolle in gleichen Gewichtsmengen gleich starker Lösungen von Diazobenzolsulfosäure² gleich lang ausgesetzt, die Proben hierauf mit Wasser gewaschen, getrocknet und verglichen.

Es ergab sich, daß sämtliche behandelten Wollen bedeutend intensiver gefärbt wurden als die ursprüngliche Wolle. Ganz besonders kräftig war die mit Natriumcarbonat behandelte Wolle gefärbt.

In ganz analoger Weise wurden die Wollproben auch mit Millon's Reagens geprüft und auch hier zeigte es sich, daß sämtliche behandelten Wollen intensiver gefärbt waren als die nicht behandelten.

Die Millon'sche Reaktion ist bedingt durch das Vorhandensein einer Phenolhydroxylgruppe; die Binz'- und Pauli'sche Reaktion durch die Anwesenheit einer Phenolhydroxylgruppe (Tyrosin) oder durch einen Imidazolring (Histidin). Läßt man einstweilen das Histidin außer Betracht, so ergeben die vor-

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

² Nach Vorschrift von Binz und Pauli bereitet.

genannten Färbungen mit Millon'schem Reagens und Reagens von Binz und Pauli, daß die behandelten Wollen an Phenolhydroxylgruppen angereichert erscheinen. Dieses würde nun mit dem Befunde der Titration insofern in Übereinstimmung zu bringen sein, als ja dort schon der Schluß gezogen wurde, daß bei den beschriebenen Hydratationsvorgängen laktonartige Bindungen gelöst werden. Es erscheint demnach nicht ausgeschlossen, daß bei diesen Hydratationsvorgängen Anhydridbindungen zwischen Carboxylgruppen und Phenolhydroxylgruppen unter Wasseraufnahme gelöst werden.
