

Zur Kenntnis der Pikrinsäurefärbungen

von

G. v. Georgievics.

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie organischer Stoffe der deutschen technischen Hochschule in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. März 1911.)

Pikrinsäure ist seit jeher mit besonderer Vorliebe zu Versuchen verwendet worden, welche zur Aufklärung des Färbeprozesses dienen sollten; einerseits wohl darum, weil sie viel leichter als andere Farbstoffe in reiner Form erhältlich ist, andererseits aber auch deshalb, weil man im Hinblick auf ihre eminente Verbindungsfähigkeit mit Recht annehmen konnte, daß die bisher vergeblich gesuchte chemische Verbindung eines Farbstoffes mit Wolle oder Seide, mit Hilfe von Pikrinsäure als Farbstoff noch am ehesten zu finden sein müßte.

Leider sind aber die Schwierigkeiten, mit welchen man bei solchen Versuchen überhaupt zu kämpfen hat, gerade hier besonders groß. Bei keinem der zahlreichen Farbstoffe, die ich von dem genannten Standpunkte aus studiert habe, hatte ich so zahlreiche Mißerfolge wie bei Pikrinsäure. Dieselben bestanden hauptsächlich darin, daß häufig Versuche, die unter scheinbar vollkommen gleichen Bedingungen ausgeführt worden waren, keine übereinstimmenden Resultate ergaben. Ich habe es aus diesem Grunde vorläufig aufgegeben, eine gründliche Untersuchung der Pikrinsäurefärbungen durchzuführen und mich entschlossen, die bisher erhaltenen Resultate, welche zum Teil recht auffallend sind, zu publizieren.

Das überraschendste Resultat ist die bei zwei verschiedenen Konzentrationen ermittelte Tatsache, daß Schwefelsäure bei den Pikrinsäurefärbungen nicht jene Rolle spielt, die man ihr bei

dem Prozeß des Färbens mit Säurefarbstoffen zuschreibt. Bei dem letzteren wird nämlich die Adsorption der Farbsäure durch die Faser erst durch den Zusatz von Schwefelsäure (oder einer anderen Säure) ermöglicht, während Pikrinsäure aus wässriger Lösung in ungefähr derselben Menge wie aus schwefelsaurer Lösung adsorbiert wird.

1. Versuch. 2 g (vorher gereinigtes) Kammgarn wurden mit 0·06 g Pikrinsäure in einer Flotte von 350 cm³ 1¹/₄ Stunde lang gekocht.

2. Versuch. Geradeso wie bei Nr. 1, aber unter Zusatz von 0·04 g H₂SO₄.

Aufgenommener Farbstoff bei Nr. 1 0·038 g.

Aufgenommener Farbstoff bei Nr. 2 0·034 g.

3. Versuch. 2 g desselben Kammgarns wurden mit 0·03 g Pikrinsäure in einer Flotte von 350 cm³ 1¹/₂ Stunden lang gekocht.

4. Versuch. Wie bei Nr. 3, aber unter Zusatz von 0·04 g H₂SO₄.

Aufgenommener Farbstoff bei Nr. 3 0·009 g.

Aufgenommener Farbstoff bei Nr. 4 0·014 g.

Die Versuche haben also ergeben, daß in einem Falle die Adsorption von Pikrinsäure durch Schwefelsäure gehemmt, in dem zweiten gefördert worden ist. Die allgemeine Regel, zufolge welcher für die Adsorption von Säurefarbstoffen ein Säurezusatz — wenigstens für praktische Zwecke — unbedingt nötig ist, gilt daher nicht mehr.

Die obigen Versuche lassen weiters erkennen, daß die Konzentrationsverhältnisse hier eine besondere Rolle spielen.

Auch in bezug auf den Einfluß, welchen die Temperatur auf die Fixation der Färbung ausübt, verhält sich Pikrinsäure anders als andere Farbsäuren, da ihre in schwefelsaurem Bad auf Wolle kalt erzeugten Färbungen gegen Wasser den gleichen Grad von Echtheit (oder besser gesagt Unechtheit) aufweisen wie die, welche man bei längerem Kochen erhält.

Pikrinsäure-Seidenfärbungen. Für Seide besitzt Pikrinsäure ebenfalls eine starke Affinität, so daß man auch hier dunkle Färbungen ohne den sonst üblichen Zusatz von Schwefelsäure zum Farbbad herstellen kann.

Solche Färbungen sind von J. Walker und J. R. Appleyard¹ in ihrer mustergültigen Untersuchung über die

¹ Journ. of the Chem. Soc. 1896, p. 1334.

Adsorption von Säuren durch Seide ausgeführt worden, indem sie je 2 g Seide in 100 cm^3 einer Pikrinsäurelösung (von wechselnder Konzentration) während 40 Stunden auf 60° C. erhitzten. Es ergab sich, daß die Verteilung der Pikrinsäure zwischen Faser und Flotte gemäß dem Ausdruck $\frac{C_{\text{Faser}}}{\sqrt[2.7]{C_{\text{Flotte}}}} = \text{konstant}$ vor sich geht.

Es schien mir nun von Interesse zu untersuchen, ob nicht vielleicht dieser Vorgang von der Temperatur unabhängig ist, da es in mancher Hinsicht vorteilhafter wäre, wenn man solche Versuche bei gewöhnlicher Temperatur ausführen könnte. Die Untersuchung hat diese Vermutung bestätigt.

Die zu diesen Versuchen verwendete Seide — eine außerordentlich feine Pongeseide — wurde in folgender Weise gereinigt: Ausgekocht mit Wasser, in einer heißen Lösung von 12.5 g Salzsäure im Liter 1 Stunde lang behandelt, mit Wasser ausgewaschen, in einer handwarmen, schwach alkalisch reagierenden Lösung von Ammoncarbonat eine Zeitlang behandelt, gewaschen mit Wasser, gewaschen mit einem schwach essigsauer gemachten Wasser, hierauf noch mit reinem heißen Wasser mehrmals gewaschen und schließlich an der Luft getrocknet. Die in der folgenden Tabelle angeführten Zahlen beziehen sich auf lufttrockene Seide, deren Wassergehalt (durch Trocknen bei 105° C. ermittelt) 8.15% betrug. Die Farbflotten mit der Seide wurden in verschlossenen Erlenmeyerkölbchen an einem dunklen Ort unter zeitweiligem Schütteln bis zum Eintritt des Gleichgewichts stehen gelassen. Das dauerte etwa vier Wochen. Zur späteren Ermittlung der adsorbierten Farbstoffmengen auf kolorimetrischem Weg wurden zwei Pikrinsäurelösungen, eine für die Bestimmung der verdünnten, die zweite, entsprechend stärkere Lösung für den Vergleich mit den konzentrierteren Flotten in ebensolchen Kölbchen, an demselben Ort ebenso lange stehen gelassen, da es nicht bekannt ist, ob und in welchem Grade eine Veränderung wässriger Pikrinsäurelösungen beim Stehen statthat.

Versuch Nr.	Menge der Seide	Menge der Pikrinsäure	Menge der Flotte	Pikrinsäure		$\frac{C_{\text{Faser}}}{C_{\text{Flotte}}}$ ¹	$\frac{C_{\text{Faser}}}{\sqrt[2.64]{C_{\text{Flotte}}}}$
				in der Flotte geblieben	von der Seide aufgenommen		
1	1 g	0·02 g	100 cm ³	0·0089 g	0·0111 g	125	6·6
2	1	0·04	100	0·0171	0·0229	134	10·7
3	1	0·1	100	0·0619	0·038	61	10·9
4	1	0·2	100	0·141	0·059	42	12
5	1	0·4	100	0·33	0·07	21	10·7

Aus diesen Versuchen ergibt sich folgendes: Die Versuche 2, 3, 5 stimmen sowohl untereinander, wie auch mit dem von Walker und Appleyard erhaltenen Resultat vorzüglich überein. Diese Forscher hatten als Wurzelexponenten für den Ausdruck in der letzten Spalte 2·7 gefunden; bei meinen Versuchen ist derselbe 2·64. Die Abweichung der Konstanten bei Versuch 4 (12 statt 11) ist offenbar auf einen kleinen Versuchsfehler zurückzuführen, die von Nr. 4 ist aber bedeutend größer.

Es erscheint also hiermit bewiesen, daß die Art der Verteilung der Pikrinsäure zwischen Wasser und Seide von der Temperatur unabhängig ist. Es hat sich auch gezeigt, daß, so wie bei den entsprechenden Färbungen auf Wolle, die Haftfestigkeit der Pikrinsäure-Seidenfärbungen gegen Wasser von der Temperatur, bei welcher sie erzeugt worden sind, unabhängig ist.

Eine besondere Besprechung erheischt der Versuch Nr. 1. Während nämlich, wie schon erwähnt, die Differenz des Versuches 4 gegenüber 2, 3 und 5 nur unwesentlich ist und eine Betrachtung der Werte für $\frac{C_{\text{Faser}}}{C_{\text{Flotte}}}$ erkennen läßt, daß hier eine besondere Abweichung von der Norm nicht stattgefunden hat, springt der Versuch 1 vollkommen aus der Reihe heraus, indem hier nicht ein Größerwerden des genannten Ausdruckes, sondern

¹ » C_{Faser} « bedeutet die von 100 g Seide aufgenommene und » C_{Flotte} « die in 100 cm³ der Flotte verbliebene Menge von Pikrinsäure.

sogar ein Kleinerwerden desselben eintritt. Während also bei den in den Versuchen 2, 3, 4 und 5 angewendeten Konzentrationen die bei den meisten Färbungen herrschende Gesetzmäßigkeit, zufolge welcher aus verdünnten Farblösungen relativ mehr Farbstoff als aus konzentrierteren aufgenommen wird, Geltung hat, würde aus dem Fallen des Wertes für $\frac{C_{\text{Faser}}}{C_{\text{Flotte}}}$ bei Versuch Nr. 1 der Schluß zu ziehen sein, daß bei sehr stark verdünnten Lösungen von Pikrinsäure eine Umkehrung eintritt. Etwas Ähnliches ist bei Adsorptionsvorgängen bisher noch nicht beobachtet worden und würde zu der Annahme führen, daß in diesem Falle die Natur des Vorganges eine andere sein könnte. Dieses Verhalten würde auch mit einer anderen Tatsache im Einklang stehen, die, wenn ich nicht irre, von Sisley zuerst beobachtet worden ist. Behandelt man nämlich Seide in äußerst verdünnten Lösungen von Pikrinsäure, deren Färbung eben noch gut sichtbar ist, so wird keine Spur von Farbstoff aufgenommen. Es wäre aber immerhin noch möglich, daß die Aufnahme von Pikrinsäure durch Seide aus so stark verdünnten Lösungen außerordentlich langsam vor sich geht und daß infolgedessen das Gleichgewicht in der Verteilung des Farbstoffes zwischen Faser und Flotte bei dem Versuch Nr. 1 noch nicht eingetreten war. Hierüber werden spätere Versuche zu entscheiden haben.

Schließlich sei noch erwähnt, daß die Färbungen von Pikrinsäure auf Seide durch wiederholte Behandlung mit Aceton schon bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen abgezogen werden können. Die Löslichkeit dieser Färbungen in heißem Alkohol ist schon früher mitgeteilt worden.¹

Pikrinsäure-Naphthalin. Von verschiedenen Seiten ist die Vermutung geäußert worden, daß beim Färben von animalischen Fasern mit Säurefarbstoffen molekulare Verbindungen von Farbsäure und Fasersubstanz entstehen dürften. Die Leichtigkeit, mit welcher sich Pikrinsäure mit Naphthalin verbindet, bot die Möglichkeit, die Zulässigkeit dieser Annahme zu prüfen. Es wurden 0.5 g Naphthalin in Alkohol gelöst, die

¹ Zeitschr. f. Farben- und Textilchemie, II. Jahrg., p. 254.

Lösung in Wasser gegossen und das in fein verteilter Form ausgeschiedene Naphthalin in eine konzentrierte Lösung von Pikrinsäure in Wasser gebracht.¹ Die ganze Lösung enthielt mehr Pikrinsäure als zur Bildung der Verbindung $C_{10}H_8 \cdot C_6H_2OH(NO_2)_3$ nötig war. Nachdem täglich mehrmals umgeschüttelt worden war, wurde nach etwa $2\frac{1}{2}$ Wochen die vom Naphthalin fixierte Farbstoffmenge indirekt durch Bestimmung des Farbstoffgehaltes der Lösung auf kolorimetrischem Wege ermittelt. Die Farbstoffaufnahme betrug rund 0.5 g. Naphthalin hatte also 100% Farbstoff aufgenommen, während Seide oder überhaupt Gespinnstfasern nicht befähigt sind, auch nur annähernd gleiche Farbstoffmengen aufzunehmen. Das entstandene Naphthalinpikrat wurde dann filtriert² und auf dem Filter mit Wasser gewaschen. Die kolorimetrischen Bestimmungen im Waschwasser zeigten bald einen konstanten Farbstoffgehalt von zirka 0.08 g Farbstoff in 100 cm^3 . Es konnte angenommen werden, daß Naphthalin aus einer Lösung von dieser Konzentration keine Pikrinsäure aufnehmen wird. Der Versuch bestätigte diese Voraussetzung: Eine Lösung von 0.08 g Pikrinsäure in 100 cm^3 Wasser wurde in zwei gleiche Gefäße gegeben, wovon das eine gefälltes Naphthalin enthielt. Ein Unterschied in der Farbstärke der beiden Lösungen war auch nach 10 Tagen nicht zu konstatieren.

Überträgt man diesen Versuch auf Seide, so erhält man ein ganz anderes Resultat: 1 g Seide (welche 0.03 g Pikrinsäure enthielt) wurde mit 150 cm^3 H_2O einen Tag lang unter zeitweisem Schütteln stehen gelassen. Die kolorimetrische Bestimmung der in Lösung gegangenen Menge von Pikrinsäure konnte nur annähernd richtig gemacht werden, weil die Lösung einen etwas anderen Farbton angenommen hatte; sie enthielt ungefähr 0.004 g Pikrinsäure. Wenn nun die Pikrinsäure-Seidenfärbung eine dem Naphthalinpikrat analoge Verbindung wäre, so müßte man erwarten dürfen, daß Seide aus einer Lösung von 0.004 g Pikrinsäure in 150 cm^3 Wasser keinen

¹ Bei höherer Temperatur konnten die Versuche nicht gemacht werden, weil dann die feine Verteilung des Naphthalins aufgehoben wird.

² Ein spezieller Versuch ergab, daß das zur Anwendung gebrachte Filtrierpapier keine Pikrinsäure adsorbiert.

Farbstoff aufnehmen werde. Bringt man aber Seide in eine solche oder noch verdünntere Lösung oder in das oben erwähnte Waschwasser, so kann man schon nach einigen Minuten, auch ohne Kolorimeter konstatieren, daß die Seide Farbstoff aufnimmt und nach einigen Stunden ist fast der ganze Farbstoff aus der Lösung in die Seide gewandert.

Analoge Versuche mit Anthracen waren nicht durchführbar, weil das Anthracenpikrat gegen Wasser zu wenig beständig ist. P. Sisley¹ hat aber doch geglaubt, diesen Versuch machen zu können. Er fand, daß beim Erwärmen einer konzentrierten wässrigen Lösung von Pikrinsäure mit 0.1 g Anthracen und 1 cm³ konzentrierter Schwefelsäure Anthracenpikrat gebildet wird und da dies ohne Schwefelsäure (in obiger Menge) nicht geschieht, so folgert er, daß hier ein dem Färben von animalischen Fasern mit Säurefarbstoffen analoger Vorgang vorliegt, da ja auch Säurefarbstoffe nur bei Gegenwart einer Säure von Wolle und Seide in einer für praktische Zwecke genügenden Menge aufgenommen werden.

Die nähere Betrachtung der Umstände, unter welchen Sisley seinen Versuch ausgeführt hat, zeigt aber sofort, daß die Art der Entstehung des Anthracenpikrats nicht nur keine Analogie mit der Bildung einer Färbung bei Säurefarbstoffen hat, sondern dieser geradezu entgegengesetzt verläuft. Wenn man nämlich einen Säurefarbstoff auf Wolle oder Seide anfärben will, so werden nur einige Prozent einer Säure (auf das Gewicht der zu färbenden Fasermenge bezogen) angewendet; nimmt man mehr, so wird die Farbstoffaufnahme gehemmt.² Sisley hat aber bei seinem Versuche Anthracen mit Pikrinsäure zu »färben« auf 0.1 g Anthracen rund 1 g H₂SO₄, also zehnmal 100% Säure anwenden müssen, um die Bildung von Anthracenpikrat herbeizuführen! Sein Versuch beweist also das Gegenteil von dem, was er beweisen wollte. —

Schließlich mögen hier noch einige Versuche angeführt werden, die gemacht worden sind, um die Dunkelfärbung, welche Pikrinsäure beim Liegen an der Luft erleidet, zu er-

¹ Bull. Soc. chim., 3, 919; C. B., 1908, II., p. 1390.

² Georgievics, Monatsh. f. Chemie, 1894, p. 711.

klären. Die Raschheit, mit welcher diese, wenn auch nur ganz oberflächliche Färbung eintritt, machte es unwahrscheinlich, daß sie durch eine Salzbildung, etwa durch Bildung von Ammonpikrat bedingt sei. Es scheint dies aber doch der Fall zu sein, da der folgende Versuch, bei welchem es sich wohl um eine Salzbildung handelt, zeigt, wie leicht eine solche bei Pikrinsäure eintreten kann. Es wurde Pikrinsäure in luftdicht verschlossenen Glasröhren, sowie auch unter einer Glasglocke dem Lichte ausgesetzt. Hierbei war also die Luft, mit Ausnahme jener geringen Menge, die in den genannten Gefäßen enthalten war, von der Substanz ferngehalten. Es trat keine Dunkelfärbung der Pikrinsäure ein. Dies konnte aber möglicherweise durch die Eigenschaft des gewöhnlichen Glases, ultraviolettes Licht nicht durchzulassen, bedingt sein. Es wurde daher Pikrinsäure in Eprovetten aus Uviolglas eingeschlossen, dem Lichte ausgesetzt. Es trat nach kurzer Zeit starke Gelbfärbung auf. Auffallenderweise war aber nur die (äußerst dünne) Schichte der Pikrinsäure, welche an den Glaswänden haftete, gelb gefärbt. Ebenso auffallend war es, daß diese Gelbfärbung bei allen zehn Röhren, die zur Anwendung kamen, genau an gleichen Stellen, und zwar an den beiden Enden der Röhren, nicht stattgefunden hatte. Das Licht spielt hierbei keine Rolle, da dieselbe Gelbfärbung auch beim Liegen der Röhren im Dunkeln eintrat. Die Röhren wurden nun geöffnet, die licht gebliebene Pikrinsäure ausgeleert, der an der Wandung des Glases haftende, intensiv gelb gefärbte Anteil mechanisch herausgebracht und durch mehrmalige Behandlung mit kaltem Benzol, in welchem diese gelbe Substanz sehr schwer löslich ist, von der Pikrinsäure getrennt. Die gelbe Substanz verpufft beim Erhitzen; der geringe Glührückstand zeigte im Spektralapparat nur ein Aufleuchten der Natriumlinie. Mit heißem Wasser behandelt, löst sich alles bis auf geringe Mengen einer graubraunen Substanz. Die Titration dieser Lösung mit Lauge ergab, daß nur etwa der siebente Teil der gelben Substanz Pikrinsäure in freiem Zustand sein konnte. Die in Frage kommende Gelbfärbung von Pikrinsäure ist also in diesem Falle wohl durch die Bildung eines Salzes bedingt.

Das oben beschriebene Verhalten der Pikrinsäure bietet nun auch die Möglichkeit, die auffallende Erscheinung, daß kalt hergestellte Pikrinsäure-Wollfärbungen beim Kochen mit Wasser dunkler werden,¹ in ungezwungener Weise zu erklären: Pikrinsäure wird beim Färben als solche von der Faser adsorbiert; durch das bei diesem Prozeß übliche Kochen entstehen basische Zersetzungsprodukte der Schafwolle, welche die Pikrinsäure zum Teil in ein Pikrat verwandeln, welches, wie alle Pikrate, dunkler gelb als freie Pikrinsäure gefärbt ist. Diese Erklärung steht in Übereinstimmung mit der von mir schon früher konstatierten Tatsache, daß dieses Dunklerwerden durch den Zusatz einer Mineralsäure gehemmt wird. Bei den Färbungen von Pikrinsäure auf Seide ist die besprochene Erscheinung kaum wahrnehmbar.

Daß aber auch in solchen dunkler gewordenen Pikrinsäurefärbungen Pikrinsäure zum größten Teil in freiem Zustand enthalten ist, habe ich im Jahre 1903 gezeigt, indem ich nachwies, daß die alkoholischen Auszüge solcher Färbungen auf Wolle und Seide fast nur freie Pikrinsäure enthalten.²

Das wäre also das zweite Beispiel einer Färbung, welche infolge einer Nebenreaktion nicht einheitlich ist. Den ersten Fall dieser Art habe ich bei Rosanilinfärbungen nachgewiesen,³ bei welchen durch eine Säurewirkung auf Rosanilin ein violett-blauer Farbstoff in geringer Menge gebildet wird. —

Unerklärt bleibt aber noch immer das Dunklerwerden von wässrigen Pikrinsäurelösungen beim Kochen, das auch bei solchen Lösungen auftritt, welche etwas Salzsäure enthalten.

¹ Georgievics, Berl. Ber., 1906, p. 1537.

² Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie, II. Jahrg., p. 254.

³ Chem. Ztg., 1902, p. 130.