

Einige Färbeversuche.

Von

Prof. Dr. H. v. Perger.

Vortrag, gehalten den 21. Januar 1891.

(Mit Experimenten.)

Hochverehrte Versammlung!

Sie haben von dieser Stelle aus schon oft die Erfolge der Naturwissenschaften besprechen gehört und kennen den Weg, auf welchem, aus einem Wust empirisch gewordener Thatsachen, nicht abseits zu Trugschlüssen irrend, die logische Denkweise, unbekümmert um vorgefasste Meinungen, das Erfahrene kritisch sichtet, Gleiches sucht, nach diesen ordnet und inductiv durch Vergleiche eine Gesetzmäßigkeit ergründet. Diese, erprobt, wird zum Naturgesetze, an dessen Hand wir weiterschreiten, welches als Gewissheit uns zur Deduction führt.

Meine Aufgabe soll es heute sein, ein noch wenig gepflühtes Gebiet mit Ihnen zu betreten, welches erstaunlich nahe uns zu liegen scheint, weil seine Erscheinungen der Alltäglichkeit angehören, das aber — vielleicht infolge dieses Umstandes — weniger Reiz dem forschenden Geiste bietet als etwa das Studium der Bahnen der Himmelskörper und die chemische Zusammensetzung der letzteren.

Es sei weit von mir, hier geschichtliche Daten über die „Kunst des Färbens“ zu geben, ich möchte den historischen Theil nur so weit berühren, als er

der neueren Zeit angehört und derart der Zusammenhang gegeben erscheint mit den Erfolgen der Chemie speciell auf dem Gebiete der trockenen Destillation des Theers und der Entwicklung der Farbenindustrie.

In den letzten drei Decennien wurde durch die Auffindung von nahezu 400 praktisch verwertbaren Farbstoffen das Gebiet der textilen Veredlung derartig beeinflusst, dass die „Kunst“ des Färbens aufhören musste, diesen Namen zu führen.

An den Chemiker trat neben der Aufgabe der Erforschung neuer Farbstoffe naturgemäß auch die Frage der Verwendbarkeit dieser Producte heran, d. h. er musste auch den Processen des Färbens seine Aufmerksamkeit schenken.

Aus dem Grunde sehen wir in den letzten Decennien in den großen Farbstofffabriken Deutschlands und der Schweiz eigene Laboratorien für Färberei entstehen, in welchen die entdeckten Farbstoffe auf ihre Brauchbarkeit geprüft, die Färbemethoden verbessert und neue ausgedacht werden. Aus gleichem Grunde entstanden Fachlehranstalten, deren Aufgabe es ist, aus dem großen Vorrath empirisch erworbener Kenntnisse das Wichtige herauszuheben, zu ordnen und womöglich ein System zu bilden, um derart den Lernenden ein richtiges Bild der Arbeit des Färbens zu geben.

Diese beiden durch den Fortschritt der Wissenschaften bedingten Institutionen haben als weitere Consequenz zur Folge, dass auch die Forschung die theoretische Seite in Betracht zu ziehen, d. h. dem

„Wie“ das „Warum?“ zuzufügen beginnt. Damit betritt sie aber ein schwieriges Gebiet, dessen Klärlegung meiner Ansicht nach mehr der Physik als der Chemie zufällt.

Es ist das erstemal, dass ich diesen Gegenstand öffentlich bespreche, und ich bin mir bewusst, dass es schwer ist, diese Frage populär darzustellen. Das Experiment möge mich unterstützen.

Es ist Ihnen bekannt, dass zwei Flüssigkeiten sich mit einander mischen können, d. h., dass sich die eine in der anderen löst. In diesem Cylinder befindet sich Wasser, dem ich, um das Experiment sichtbar zu machen, mit etwas Fuchsin gefärbten Alkohol zusetze.

Nicht in allen Fällen tritt aber bekanntlich eine derartige Lösungserscheinung ein. Der Versuch lehrt sofort, dass beispielsweise beim Schütteln von Benzol, welches, um das Experiment besser sichtbar zu machen, mit Amidoazobenzol gefärbt worden ist, keine Mischung der Flüssigkeiten auch nach dem Schütteln stattfindet.

Auf Grund dieser Versuche könnten wir die Flüssigkeiten in Rücksicht auf ihr Verhalten zu Wasser in zwei Gruppen eintheilen, die der löslichen und jene der mit Wasser nicht mischbaren. Die verschiedene Dichte der Flüssigkeiten spielt dabei keine Rolle; die chemische Zusammensetzung ist maßgebend.

Die Mischungen sind moleculare, weder Alkohol noch Wasser werden dadurch chemisch verändert, ihre chemischen Eigenschaften bleiben dieselben; eine frac-

tionierte Destillation genügt zur Trennung. Die Ursache der Lösungserscheinungen ist demnach eine zwischen den Flüssigkeitsmoleculen wirkende physikalische Kraft, welche man „Adhäsion“ nennt.

Zwischen den Moleculen irgend einer Flüssigkeit herrscht Anziehung, das zeigt die Tropfenbildung. Soll eine Mischung zweier Flüssigkeiten statthaben, so muss die „Cohäsionskraft“ zwischen den Theilchen der Flüssigkeit überwunden werden. Bezeichnet man die Cohäsionskräfte in zwei verschiedenen Flüssigkeiten mit C und c und die Adhäsion zwischen den beiden Flüssigkeiten mit A , so wird eine Mischung dann eintreten, wenn $A > C$ und $A > c$ ist; im umgekehrten Falle tritt keine Lösung ein.

Bekanntlich treten Lösungserscheinungen auch zwischen Flüssigkeiten und festen Körpern ein, wobei in vielen Fällen die Temperatur eine wesentliche Rolle spielt. Die Wärme kann, in Molecularkraft umgesetzt, die Aggregationsform ändern, indem sie die Cohäsionskraft im festen Körper gleichsam lockert; es tritt die Verflüssigung ein. Sie bedingt in den meisten Fällen die größere Löslichkeit eines festen Körpers in einer Flüssigkeit aus ähnlichen Gründen. So lösen sich beispielsweise in 1000 Theilen Wasser 13 Theile Kalisalpeter bei 15°C ., bei 100°C . aber 247 Theile und bei 114°C . 327 Theile. Durch die Zufuhr von Wärme wird die Cohäsionskraft sowohl im festen als im flüssigen Körper verringert und derart die Adhäsion gesteigert.

Auch hier treten diese Lösungserscheinungen als Function der chemischen Zusammensetzung des löslichen festen Körpers und des Lösungsmittels auf. Wird der concentrirten heißen Salpeterlösung Wärme entzogen, so scheidet sich der Salpeter zum Theile aus und die activierte Cohäsion bedingt die gesetzmäßige Lagerung zum Krystall; diese Krystallisation ist ebenfalls wieder eine Folge der chemischen Constitution. Kochsalz, Salpeter und viele andere Salze scheiden sich wasserfrei aus, andere aber krystallisieren mit Wassermoleculen aus, z. B. Alaun, Eisen- und Kupfervitriol.

In dem Falle tritt demnach die interessante Erscheinung ein, dass die Cohäsionskraft gleichsam der Adhäsion eine Concession macht und eine bestimmte Zahl der Wassermoleculé, an den Salzmoecülen adhärierend, mit in den Kreis der Anziehung zur Krystallisation einbezogen werden.

Wir stehen hier vor höchst interessanten Erscheinungen: jenen der Molecularbewegungen der Krystallisation, deren Gesetzmäßigkeiten noch keineswegs ergründet sind, mit dessen Studium speciell die neuere Forschung begonnen hat.

Weitere Erscheinungen, welche hier ebenfalls flüchtig berührt werden mögen, sind jene des „Ausschüttelns“ eines in einer Flüssigkeit gelösten festen oder flüssigen Körpers durch eine mit dem Lösungsmittel nicht mischbare Flüssigkeit und jene des „Aussalzens“. In letzterem Falle wird der in der Flüssigkeit gelöste

Körper durch Zusatz eines anderen festen Körpers ausgeschieden, während letzterer sich löst.

Als Beispiele seien hier einige Versuche vorgeführt:

Schüttelt man die braune Lösung von Jod in wässriger Jodkaliumlösung mit Chloroform, so entfärbt sich die wässrige Lösung sehr bedeutend und das Chloroform ist vom aufgenommenen Jod dunkel gefärbt. Dem Bromwasser entzieht Schwefelkohlenstoff, welcher eine lichtbrechende, wasserhelle Flüssigkeit ist, das Brom und färbt sich dunkel. Die Erklärung dieser für den Chemiker und Industriellen so wichtigen Erscheinungen ist sehr einfach, sobald wir uns begnügen, von Cohäsions- und Adhäsionskraft zu sprechen. Bezeichnet man die Adhäsion zwischen der erst lösenden Flüssigkeit und dem festen Körper mit A und jene zwischen der zur Ausschüttlung benützten Flüssigkeit und dem gelösten Körper mit A' , so muss, um die Erscheinung möglich zu machen, $A < A'$ sein. Dragendorff hat auf die verschiedene Löslichkeit der Pflanzengifte und ihrer Salze in Petroleumäther, Benzol, Chloroform etc. eine Methode der Erkennung und Trennung derselben erfolgreich gestützt. Diese „Ausschüttlungsmethode“ ist besonders für die gerichtliche Chemie von Wert. Auch die Großindustrie bedient sich derartiger Ausschüttlungen. Als Beispiel sei hier auf die fabrikmäßige Gewinnung von Resorcin hingewiesen, aus welchem die prächtigen Farben der Classe der Phtaleine, das Fluoresceïn, Eosin etc. dargestellt werden.

Die früher erwähnte Methode des „Aussalzens“ ist nicht weniger von technischem Werte. Als Beispiel für diese Erscheinung möge das Aussalzen des salzsauren Rosanilins aus seiner concentrirten, wässerigen Lösung vorgeführt werden. Es genügt, die concentrirte Fuchsinlösung mit einer gesättigten Kochsalzlösung zu versetzen, um die Ausscheidung des Farbstoffes zum größten Theile zu bewerkstelligen. Filtrirt man die schwach tingierte Flüssigkeit und behandelt den Filtrerrückstand mit Wasser, so beginnt wieder das Fuchsin sich zu lösen. Die fabriksmäßige Darstellung dieser Theerfarbe, welche die „Anilinfarben“ — unter denen der Laie alle aus den Theerdestillationsproducten erzeugbaren Farben zu verstehen pflegt — in so unverdienten Misscredit gebracht hat, basiert auf dem Aussalzen durch Kochsalz.

Auch andere Farben lassen sich derart einfach gewinnen, so das Methylenblau, viele „Azofarben“ etc. Auch bei der fabriksmäßigen Darstellung der Alizarinmonosulfonsäure wurde von dieser Methode erfolgreiche Anwendung gemacht.

Der Versuch lehrt, wie vollständig sich die zum Färben der Wolle wichtige Alizarinmonosulfonsäure leicht aus ihrer Lösung durch festes Kochsalz ausscheiden lässt.

Nicht weniger interessant und wichtig sind die Erscheinungen der „Fällung“, auch sie sind oft nur auf Molecularwirkungen zurückzuführen.

Löst man beispielsweise sogenanntes „Spritblau“ (salzsaures Salz des Triphenylpararosanilin) in Alkohol auf und gießt die Lösung in Wasser, so scheidet sich die Farbe aus, da sie in sehr verdünntem Alkohol nur wenig löslich ist. Von dieser Thatsache hat die Schafwollfärberei längst Anwendung gemacht, um lose Wolle ziemlich walkecht färben zu können. Wenn die Wolle im Kessel mit Wasser kocht, schüttet der Färber partienweise die alkoholische Lösung zu, und unter Verflüchtigung des Alkohols adhäriert die Farbe an der Wolle derart, dass selbst eine Behandlung mit Schmierseife die entstandene Färbung nicht ändert.

Solche Erscheinungen der Fällung, bei welchen keine chemische Veränderung, d. i. eine Umlagerung der Atome zu neuen Molecülgruppen, statthat, sind viele bekannt. Die Lösung des Eosins in concentrirter Schwefelsäure gibt in Wasser gegossen eine orange-rothe Fällung, eine Ausscheidung des in verdünnter Säure unlöslichen Farbstoffes. Wenn man gewisse in Wasser unlösliche Theerfarben (z. B. Induline) mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, so löst sich der größte Theil, ein Theil bleibt unverändert; beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich der scheinbar nur mechanisch gelöste Farbstoff theilweise wieder aus, sobald man jedoch nach dem Filtrieren aus dem gefällten Theile durch Waschen die Säure entfernen will, beginnt Lösung einzutreten, der Farbstoff ist chemisch verändert, in eine Sulfonsäure umgewandelt worden,

welche in verdünnten Säuren schwer, in Wasser oder Alkalilösungen löslich ist.

Die Kenntnis solcher Verhältnisse ist für den Techniker von großem Werte.

Es treten aber in vielen Fällen Fällungserscheinungen in den Lösungen fester Körper bei Vermischung derselben mit anderen Lösungen durch chemische Veränderungen ein. Der qualitative Nachweis der anorganischen und vieler organischen Verbindungen gelingt in wässriger Lösung durch Zusatz einer zweiten Lösung, welche eine chemische Umsetzung, die Bildung eines in Wasser unlöslichen Körpers bedingt, dessen Eigenschaften einen Schluss auf die ursprünglich gelösten Verbindungen zulässt.

Als Beispiele seien hier die Fällung von Eisenhydroxyd in Eisenchloridlösung mit Ammoniak, die Entstehung von Chromgelb, Berlinerblau, Chromroth und anderen Mineralfarben etc. angeführt.

Der Chemiker kennt die Bedeutung dieser Erscheinungen in der qualitativen und quantitativen Analyse.

Ein Experiment möge Ihnen die Unterschiede zwischen Molecularwirkung, physikalische Lösung und der durch chemische Veränderung bedingten geänderten Lösungs- und Fällungserscheinungen darlegen.

Fluoresceïn ist eine Theerfarbe, welche sich durch die Fluorescenz ihrer Lösung auszeichnet und nach diesem Verhalten ihren Namen erhielt. Die Farbe ist in Wasser unlöslich, in verdünntem Ammoniak löst

sie sich unter Bildung einer Ammoniumverbindung; wird dieser Lösung Salzsäure zugesetzt, so scheidet sich das Fluoresceïn wieder aus; schüttelt man jetzt mit Äther, so löst sich in demselben die Farbe, und der obenstehende Äther ist gefärbt; versetzt man nunmehr die Ätherschichte mit Ammoniak, so bildet sich wieder die Fluoresceïn-Ammoniumverbindung, welche, in Äther unlöslich, sich in demselben ausscheidet und langsam wieder in die untere wässerige Lösung übertritt.

Unschwer wäre es, den vorgeführten Experimenten noch eine große Reihe anzufügen, welche die Erscheinungen des Ausschüttelns, Ausfällens und Aus-salzens erweisen würden.

Diese Erscheinungen der Adhäsion und Cohäsion wurden hier kurz besprochen, weil mit denselben die Erklärung einer Reihe von Färbeerscheinungen unmittelbar zusammenhängt.

Aus dem vorigen Jahrhunderte stammt die sogenannte chemische Theorie des Färbens; sie hat in Dufay (1738), Bergmann (1776), Chevreul, Kuhlmann hervorragende Vertreter gefunden, und in neuester Zeit suchte Ed. Knecht auf experimentellem Wege die Ansicht, dass bei vielen Färbeoperationen die Farbstoffe sich mit der zu färbenden Faser chemisch verbinden, zu begründen.

Dieser Ansicht — denn von einer Theorie des Färbens konnte und kann heute noch nicht die Rede sein — steht die mechanische Theorie entgegen, welche

die Fixation der Farben in der Faser durch Adhäsion zu erklären sucht; sie fand in Hellot, Le Pileur, d'Apligny, Maqueur, insbesondere in Walter-Crum und Persoz ihre Vertreter.

Wir kennen eine Reihe von Färbungen allgemeiner Art, welche als Adhäsionserscheinungen aufgefasst werden müssen.

Der Kreidestrich, der die Tafel färbt, ist ebenso eine Adhäsionserscheinung als die Wirkung von Klebmitteln aller Art (Dextrin, Leim etc.), der Anstrich mit Firnis- und Ölfarben, als das Malen und Zeichnen u. s. w.

Von solchen Adhäsionserscheinungen macht die Kattundruckerei heute noch einen weitgehenden Gebrauch bei der Fixierung aller unlöslichen Mineralfarben auf der Kattunfläche mit Hilfe des klebenden und gerinnenden Eiweißes.

Mischt man trockenes Hühnereiweiß oder Blutalbumin mit Wasser im Verhältnis 1 : 1, so entsteht eine klebende dicke Lösung, in welche man Zinnober, Chromgrün, Ultramarin, Ruß, Chromgelb etc. einrühren kann. Die derart erhaltene Eiweißfarbe kann auf die Kattunfläche mittels einer Walze oder eines Model gedruckt werden und ein nachfolgendes „Dämpfen“ (Einbringen in Dampf), genügt, um das Eiweiß gerinnen zu machen. Dasselbe ist dann im Wasser unlöslich geworden und haftet sammt der Farbe so fest auf der Faser, dass die Schichte sogar dem Waschen mit Seifenlösung Widerstand leistet. Das ist ein rein mechani-

scher Vorgang und ebenso ist die Erzeugung gewisser Mineralfarben in der Baumwollfaser aufzufassen.

Eine Lösung von Kaliumbichromat gibt mit Bleizucker eine schöngelbe Fällung von Chromgelb, eine bekannte Malerfarbe.

Dieselbe Fällung lässt sich in der Baumwollfaser erzeugen. Wird Baumwollgarn in Bleiessiglösung getaucht, ausgerungen und dann durch Ammoniaklösung gezogen, wodurch das Bleiacetat zersetzt und Bleihydroxid auf der Faser gefällt wird, so entsteht beim Eintauchen des derart vorgebeizten und gewaschenen Garnes in das Chromat Chromgelb, das in der Faser derart fixiert ist, dass das Garn gewaschen werden kann, ohne die Farbe abzugeben.

Die Wiederholung der Operation steigert die Farbenintensität durch das Fällen neuer Mengen und können somit beliebige Nuancen, schließlich sogar durch Einbringen in kochende Ätzkalkmilch Chromorange-Nuancen in der Faser erzeugt werden. Das sind reine Adhäsionserscheinungen, welche in der Praxis vielfach verwendet werden.

Ebenso kann die Fällung der Eisenoxydsalze mit gelbem Blutlaugensalze in der Faser erzeugt, Berlinerblau auf Seide, Wolle und Baumwolle fixiert werden.

Das billige Eisenchamois oder die „Nankingfarbe“ wird in der Faser erhalten, wenn man erst das Garn in Eisenvitriollösung bringt, mit Sodalösung, welcher etwas unterchlorigsaures Natron (*Natrium hypochlorit*) beigefügt ist, das Eisenoxydulhydrat fällt und oxydiert.

Wie fest der Eisenrost haftet, zeigen die Rostflecken in weißer Wäsche.

Taucht man Seide in die Lösung von Kaliumpermanganat, so färbt sich der Faserstoff nach kurzer Einwirkung durch die Bildung von Manganhyperoxydhydrat braun. Diese Reduction des Permanganates lässt sich mit vielen organischen Verbindungen hervorrufen, sie gebürt nicht allein den Bestandtheilen der Seide, der Wolle, sondern vielen oxydierbaren Körpern. Leicht aber kann die Farbe wieder entfernt werden, wenn man ein derart gefärbtes Strähnchen in eine Lösung von Natriumhydrosulfit, die schwach angesäuert ist, eintaucht.

Wurde das Seidensträhnchen früher mit einer Theerfarbe beliebig gefärbt, z. B. grün dann durch das Eintauchen in Permanganat braun überfärbt, so lässt sich dann stellenweise das Braun ätzen und das Strähnchen erscheint grün und braun.

Man erzeugt beim Färben in vielen Fällen in der Faser eine in derselben haftenbleibende Farbe; solche Färbungen hat man früher adjective genannt und sprach von Beizen und Farbstoffen. Das Bleiacetat wäre im früheren Beispiele der Chromgelbbildung die Beize und der Farbstoff das Kaliumbichromat. Beide sind keine Farben, sondern erst das entstehende Bleichromat.

Die vorliegenden Strähne sind mit Türkischroth gefärbt, d. h. es wurde auf umständlichem Wege erst Thonerdehydrat oder ein basisches Salz des Alu-

miniums (Beize) in der Faser erzeugt, dann mit Alizarin kochend gefärbt und Thonerdealizarat gebildet.

Das Alizarin ist keine Farbe; es ist ein Farbstoff. Die Farbe ist das Thonerdealizarat.

Erzeugt man eine Farbe erst in der Faser, dann sind die Vorgänge andere, als wenn man mit einer fertigen Farbe färbt.

Zwischen Farbstoff und Farbe ist also wohl zu unterscheiden und von der Eintheilung in adjective oder polygenetische und substantive Farbstoffe hat man ganz abzusehen, das ist eine unrichtige Bezeichnung, die aber allgemein gilt, verwirrt und aus den Lehrbüchern entfernt werden muss. Es wird entweder mit Farben oder Farbstoffen gefärbt; aus letzteren entstehen erst in der Faser Farben.

Es gibt Farben und Farbstoffe, letztere sind mit den „Beizen“ die Componenten einer Farbe, d. h. diejenigen Verbindungen, aus welchen sich die Farbe mit den gewissen Bestandtheilen der Beize zusammensetzt.

Durch das Studium der aus dem Steinkohlentheer darstellbaren Verbindungen haben wir Farben kennen gelernt, welche man bloß in Wasser zu lösen braucht, um sie durch passende Manipulation in oder auf der Faser abzuscheiden. Die Seide nimmt aus den Lösungen alle Theerfarben leicht auf. Viele derselben, besonders bei Kochhitze, werden auch von der Schafwolle festgehalten. Die Baumwollfaser ist in der Beziehung am wenigsten aufnahmefähig, und doch kennen

wir heute auch Theerfarben, welche bei höherer Temperatur im schwach alkalischen Bade sehr leicht von der Cellulose zurückgehalten werden (Diphenylfarben, Baumwollfarben etc.).

Einige Experimente sollen das verschiedene Verhalten erweisen.

Hier sind Strähnchen von Seide, Wolle und Baumwolle, welche zusammen in eine Lösung eines Farbstoffes, des Alkaliblau, eingebracht werden. Die Lösung ist heiß. Die Strähnchen nehmen von dem gelösten Farbstoff auf; um die Farbe zu entwickeln, muss das Alkalisalz zerlegt werden. Zu dem Zwecke tauchen wir nun die drei Strähnchen erst in Wasser, dann in verdünnte Schwefelsäure und sofort tritt die Färbung, aber sehr verschieden ein. Die Baumwolle ist kaum gefärbt, Seide und Wolle dagegen schön blau. Es gibt nun Chemiker, welche behaupten, dass die Farbe sich mit den Stoffen der Seide (dem Fibroin) und mit den Bestandtheilen der Wolle chemisch verbunden habe, nicht aber mit der Cellulose der Baumwolle, d. h., es wird das Färben mit Theerfarben als chemische Verbindung aufgefasst.

Diese Ansicht entspricht der sogenannten chemischen Theorie.

Wendet man statt Alkaliblau z. B. Deltapurpurin an, so sind die Resultate bezüglich des Färbevermögens der verschiedenen Faserarten andere: nach dem Waschen zeigt sich die Wolle kaum gefärbt, die Seide und die Baumwolle prächtig roth. Diese Farbe hätte dem-

nach die Eigenschaft, sich mit den Bestandtheilen der Seide und mit der Cellulose chemisch zu verbinden, nicht aber mit der Wolle.

Betrachtet man diese Experimente näher, so wird man auch hier nur Adhäsionserscheinungen erblicken, welche natürlich ebenso von der chemischen Zusammensetzung der Faser und der Farbe abhängig sind, wie überhaupt alle Adhäsionserscheinungen zwischen Flüssigkeiten untereinander, festen Körpern und Flüssigkeiten. Dieser Ansicht steht, wie schon erwähnt, die chemische Theorie des Färbens entgegen, welche neuerer Zeit Herr Dr. Edmund Knecht durch seine in den Berichten der Deutschen chemischen Gesellschaft publicierten Versuche zu bewahrheiten suchte.¹⁾

Die chemische Theorie war bis dahin unhaltbar, weil sie den chemischen Grundgesetzen widersprach:

1. Die Körper verbinden sich nach bestimmten Gewichtsverhältnissen.

2. Die entstandene chemische Verbindung zeigt andere Eigenschaften als jene Körper, aus welchen sie gebildet wurde.

Herr E. Knecht glaubt in der von Champion aus Wolle darstellbaren Lanuginsäure den Körper gefunden zu haben, welcher die Färbekraft der Wolle bedinge, weil alle Theerfarben mit dieser Säure gefärbte

¹⁾ Bericht der Deutsch. chem. Gesellschaft 1888 p. 2804 und 1889 p. 1120.

Fällungen geben; auch Gerbstoffe, die meisten Metall-oxyde werden durch sie gefällt.

Er nennt diese Fällungen „Lacke“.

Das ist der gebräuchliche Name für Farben, welche aus Farbstoffen und Metalloxyden gebildet werden.

Herr E. Knecht hat zwar eine dieser Verbindungen auf elementaranalytischem Wege untersucht, allein es bleibt doch sehr sonderbar, dass es einen Körper geben soll, welcher im Stande ist, sich mit so vielen chemischen Individualitäten, wie es die Theerfarben sind, chemisch zu verbinden.

Letztere können Nitrosoverbindungen, Nitrokörper, Azoxy- und Azofarben, Hydrazon-, Diphenyl-, Triphenylmethanfarben, Anthracenfarbstoffe, Indophenole, Oxazine, Thioninfarben, Eurhodine, Safranine, Induline, Indigo, Chinolin- und Acridinfarben sein; sogenannte saure und basische Farben und alle diese sollen sich mit einem Körper chemisch verbinden können? Bekanntlich wird Schwefel, welchen man durch Zersetzung von unterschwefligsaurem Natron mit Salzsäure in wässriger Lösung ausscheiden kann, in großer Menge von der Wolle aufgenommen. Die so präparierte Wolle ist befähigt, gewisse Theerfarben leichter aufzunehmen. Sollte auch dieses Verhalten für ein chemisches gelten?

Liegt es da nicht näher anzunehmen, dass die Lanuginsäure eine Verbindung ist, welche große Adhäsionserscheinungen zeigt?

Wie letztere Eigenschaft bestimmten Körpern zueigen ist, zeigt am besten die Fällung, welche man erhält, wenn man Brechweinsteinlösung (die Lösung des weinsauren Antimonoxydkali $C_4 H_4 (Sb.O) KO_6 + \frac{1}{2} H_2 O$ mit der Lösung reinen Tannins oder einem Gerbstoffextract zusammenbringt; es entsteht sofort eine Fällung, welche eine wichtige Rolle in der Färberei der Baumwolle spielt.

Diese Fällung besitzt die Eigenschaft, gewisse Theerfarben festzuhalten. Darauf basiert das Färben der Baumwolle. Indem man letztere erst in Tanninlösung (10 *gr* pro Liter) einlegt, nach mehreren Stunden aus der Lösung nimmt, durch Auswinden vom Überschusse befreit und in eine Brechweinsteinlösung (gleicher Concentration) einlegt. Die Fällung wird nun in der Faser erzeugt, sie haftet in derselben sehr fest. Bringt man die gewaschene präparierte Baumwolle in gewisse Theerfarblösungen, so werden Farben wie Fuchsin, Solidgrün, Methylenblau, die meisten sogenannten basischen Farbstoffe mit Leichtigkeit fixiert.

In dem Falle wird doch niemand behaupten können, dass die Cellulose sich mit der Tannin-Brechweinsteinfällung und diese neue chemische Verbindung sich weiter z. B. mit dem salzsauren Salze des Orthoros-anilins zu verbinden vermag.

Dieser Fällung des Brechweinsteins mit Tannin setzen wir Brillantgrünlösung zu und filtrieren; Sie sehen, dass der ganze Farbstoff zurückgehalten wird. Ganz derselbe Vorgang findet in der Faser statt.

Das sind Adhäsionserscheinungen.

Um die chemische Theorie des Färbens zu begründen, suchte Herr E. Knecht auch dem Gesetze der Stöchiometrie zu genügen und zu erweisen, dass sich die Schafwolle thatsächlich mit den Farbstoffen in molecularem Verhältnis verbinde.

Er fand, dass die Wollfaser im Stande ist, nachstehende Farben in folgenden Verhältnissen aufzunehmen:

	1 Molecül	Pikrinsäure
	1	„ Naphtholgelb S
	$\frac{3}{4}$	„ Tartrazin und
	$\frac{1}{3}$	„ Methylviolett

Damit soll erwiesen sein, dass die verschieden zusammengesetzten Theerfarben sich in Verhältnissen ihrer Moleculargewichte mit der Wolle vereinigen. Auf meine Veranlassung hat Herr Gustav Ulrich im Seminar des k. k. technologischen Gewerbemuseums die von Herrn E. Knecht beschriebenen Versuche wiederholt.

Es wurden circa 15 Versuche durchgeführt, welche jedoch keine Resultate gaben, die als Herrn E. Knechts Versuche fördernd angesehen werden könnten.

Die Resultate waren sehr wechselnde und würden wir uns nicht erlauben, aus denselben einen Schluss zu ziehen, dass sich diese Theerfarben in stöchiometrischen Verhältnissen mit der Wolle verbinden.¹⁾

¹⁾ Die Ergebnisse der Versuche, mit chemisch reiner Wolle durchgeführt, waren folgende:

Selbst aber zugegeben, dass die von Herrn E. Knecht angegebenen Methoden nicht scharf genug

I. 0.8936 *gr* Wolle mit 0.4468 *gr* Krystallviolett 6 B ($C_{25}H_{30}N_3Cl + 8H_2O$) (Gesellschaft für chemische Industrie zu Basel) wurden in 26.81 cm^3 Wasser allmählich zum Kochen gebracht und die Wolle dann in 2000 cm^3 Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen.

Die Titration der restierenden Methylviolettlösung ergab 0.3393 *gr*, woraus sich die zum Färben verwendete Menge mit 0.1075 *gr* ergibt, der an wasserfreier Substanz 0.08079 *gr* entsprechen würden oder = 9.17 % Gewichtszunahme. Die directe Bestimmung ergab eine Gewichtszunahme von 6.91 %.

Würde aus dem Methylviolett das Chlor ausgetreten sein, so müsste die Gewichtszunahme nach dem Titrationsergebnis 7.5 % sein.

II. 0.6818 *gr* Wolle wurden mit 0.3409 Krystallviolett in 20.45 cm^3 Wasser gefärbt.

Die Zunahme der Wolle betrug 0.065 *gr* = 8.703 %. An einzelnen Stellen war der Farbstoff mit Bronzeglanz abgeschieden; es wurde daher weiter mit Wasser gewaschen und die Gewichtszunahme betrug dann 7.7368 %.

Die Titration mit Pikrinsäure ergab in den benützten Lösungen 0.2307 *gr* Methylviolett, somit wären 0.1102 *gr* Farbe aufgenommen und diese Menge auf Trockensubstanz umgerechnet würde 0.08142 *gr*, resp. 0.07433 *gr* oder im letzteren Falle = 9.83 % ergeben.

Im Mittel somit aus den zwei Bestimmungen der Titrierung = 8.78 % Gewichtszunahme und aus den directen Wägungen der Wolle = 7.32 %.

III. 0.6581 *gr* Wolle wurden mit 0.3291 chemisch reiner Pikrinsäure, der gleichen Menge Schwefelsäure und 19.74 cm^3 Wasser gefärbt.

sind, um stets gleiche Resultate zu erhalten, so mag hier ein Umstand besonders bemerkt werden, dass näm-

Die Gewichtszunahme nach dem Waschen betrug $0.15065 \text{ gr} = 17.39 \%$.

Die Titration der Laugen ergab 0.1774 gr Pikrinsäure.

IV. 1.0723 gr Wolle mit 0.5361 Pikrinsäure der gleichen Menge Schwefelsäure und 32.17 cm^3 Wasser ergab nach dem Waschen 0.269 Gewichtszunahme, nach weiterem Waschen $0.2062 \text{ gr} = 16.128 \%$ Zunahme.

1.0128 Wolle wurden mit 0.5064 gr Pikrinsäure, der gleichen Menge Schwefelsäure in 50.64 cm^3 Wasser gefärbt, demnach mit fünfzigfacher Wassermenge. Die Färbung geschah in einem Apparate mit Rückflusskühler. Nach dem Waschen und Trocknen betrug die Gewichtszunahme $0.1777 = 14.293 \%$. Die Titration hingegen gab: 0.3422 gr Pikrinsäure in Lösung, wonach nur 0.1642 gr der Farbe fixiert worden wären, somit 13.953% .

Eine Controlbestimmung ergab 14.92% bei directer Wägung.

V. 0.8811 gr Wolle mit 0.5405 gr Pikrinsäure, gleichviel Schwefelsäure und 54.05 cm^3 Wasser gefärbt, gab eine Zunahme von 12.896% .

Die Titration ergab in den Lösungen nach dem Färben 0.46139 gr Pikrinsäure, demnach zu viel.

VI. 0.9956 gr Wolle mit 0.4978 gr Naphtolgelb *S* der Badischen Anilin- und Sodafabrik (Kalisalz), der gleichen Menge Schwefelsäure ergab eine Gewichtszunahme von $0.15425 \text{ gr} = 13.417 \%$ freier Säure.

Die mit Nachtblau durchgeführte Titration ergab 0.2435 Naphtolgelb; dem entsprechend wären 19.687% der Sulfonsäure von der Wolle aufgenommen worden.

VII. 1.092 Wolle wurden mit 0.5486 Naphtolgelb *S*, der gleichen Menge Schwefelsäure und mit 32.9 cm^3 Wasser

lich die Wolle abfärbte und sich bei einzelnen Färbungen Farbkristalle auf der Faser zeigten.

gefärbt. Zufolge der Titration der Farblösungen nach dem Färben waren 19·749 % Sulfonsäure aufgenommen worden, die directe Wägung ergab in dem Falle 15·858 %.

VIII. 0·6136 *gr* Wolle mit 0·3068 Naphtolgelb *S*, der gleichen Menge Schwefelsäure und 30·68 *cm*³ Wasser gefärbt gab eine directe Gewichtszunahme von 11·398 %.

IX. 0·5017 *gr* Wolle mit 0·2508 *gr* Naphtolgelb *S*, gleicher Säuremenge und 25·01 *cm*³ Wasser gefärbt, ergab eine Gewichtszunahme von 11·149 %.

X. 0·9561 *gr* Wolle gefärbt mit 0·47805 *gr* Tartrazin, der gleichen Menge Säure und 28·68 *cm*³ Wasser ergab eine directe Gewichtszunahme von 0·1307 = 12·026 %.

XI. 0·8915 *gr* Wolle mit 0·4457 *gr* wiederholt umkrystallisirten Tartrazin zwei Stunden mit gleichviel Schwefelsäure und 44·6 *cm*³ Wasser gefärbt, ergab eine Gewichtszunahme von 0·1271 *gr* = 12·478 %.

XII. 1·0159 *gr* Wolle mit 0·5079 *gr* reinem Tartrazin, der gleichen Schwefelsäuremenge und 50·8 *cm*³ Wasser gefärbt ergab eine Gewichtszunahme von 12·317 % Farbstoff (87·683 % Wolle).

XIII. 0·98825 *gr* reine Wolle wurden mit 0·4942 *gr* aus Aceton wiederholt umkrystallisierten Rosanilinbase in Alkohol gelöst und mit 49·11 *cm*³ Wasser gefärbt. Die Gewichtszunahme der Wolle betrug 0·1257 *gr*, somit waren 11·284 % Farbe auf der Wolle.

XIV. Ein Controlversuch mit 1·1014 Wolle und 0·5507 Base ergab 0·1384 Gewichtszunahme oder 11·163 % Farbe.

XV. Die mit Naphtolgelb *S* des Versuches VII gefärbte Wolle wurde (1·304 *gr*) mit 0·652 *gr* Methylviolett in 39·12 *cm*³ Wasser gelöst überfärbt. Das Gewicht nach dem Färben betrug 1·2008 *gr*. Die Wolle war dunkelgrün, färbte

Diese Thatsachen sprechen doch für keine chemische Verbindung. Jeder Färber weiß, dass die Farbe sich von der Faser abreiben lässt, wenn sie schlecht fixiert ist oder zu viel Farbstoff in dieselbe gebracht wird, und das war bei den Versuchen der Fall.

Würde aber auch zugegeben werden können, es treten die Farben in molecularen Mengen in die Faser der Wolle, wären also Herrn E. Knechts Versuche zweifellos zu acceptieren, so ist damit noch nichts erreicht, denn zum Wesen der chemischen Verbindung gehört, dass sie andere Eigenschaften als ihre Componenten zeige.

Gesetzt, das Fuchsin hätte sich mit dem Fibroin der Seide bei dem soeben vor Ihnen gemachten Färbversuche chemisch verbunden, so darf nicht mehr Fuchsin, sondern nur eine Verbindung desselben vorhanden, sein. Taucht man dieses gefärbte Strähnchen in Alkohol, so gibt es wieder unverändertes Fuchsin an denselben deshalb ab, weil die Adhäsionserscheinung sich geltend macht, d. h. das Fuchsin unverbunden auf der Faser sich befindet. Die Annahme, dass die Ver-

bedeutend ab; in der Farblösung fand sich eine Fällung welche 0.5034 gr wog. Aus dem Gewichte der Wolle nach dem Färben ergab sich:

8.627 % Farbstoff und
91.373 % Wolle,

bei weiterem Waschen nahm die Farbstoffmenge bis auf 6.0455 % ab.

bindung der Farbe mit der Faser durch Alkohol zerlegt werde, dürfte doch zu weit hergeholt sein.

Die mit Pikrinsäure gefärbte Wolle zeigt alle Reactionen der Pikrinsäure; ich erwärme die mit Pikrinsäure gefärbte Seide mit Cyankalium und sie färbt sich so wie eine Pikrinsäurelösung.

Die mit Naphtholgelb *S* und Tartrazin gefärbte Wolle gibt alle die Reaction der unverbundenen Farben.

Ein Versuch dürfte Ihnen das deutlich erweisen.

Behandelt man in alkoholischer oder in stark essigsaurer Lösung das früher genannte Fluoresceïn mit Bromwasser, so entsteht Eosin, das Tetrabromid dieser Verbindung.

Dieses vorliegende Seidensträhnchen ist mit Fluoresceïn gefärbt. Taucht man es in Bromwasser, so erhält man die Reaction des Fluoresceïns auch auf der Faser.

Das spricht doch für keine chemische Verbindung, sondern für eine einfache Adhäsionserscheinung, durch welche Fluoresceïn in der Faser festgehalten wurde, die Farbmolecüle reagieren auf Brom, sowie in der Eprouvette.

Unter dem Namen „Primulin“ kommt ein die Seide und Baumwolle gelb färbender Farbstoff in den Handel, welcher sich leicht in rothe Farbstoffe auch in der Faser verwandeln lässt.

Versetzt man die Lösung des Primulins mit Natriumnitrit und Salzsäure und gießt diese Lösung dann

in eine alkalische β -Naphtollösung, so bildet sich sofort eine rothe Lösung. Es ist aus dem gelben ein rother Farbstoff entstanden.

Dieselbe Reaction gelingt leicht in der Faser.

Dieses mit Primulin gefärbte Seidensträhnchen taucht man in die Nitritlösung, welcher Salzsäure zugesetzt wurde; es entsteht eine Diazoverbindung und beim Eintauchen in die β -Naphtollösung ist die Seide roth gefärbt. Die Reaction geht auf der Faser wie im Becherglase vor sich.

Salzsaures Phenylhydrazin gibt mit dioxyweinsaurem Natron Tartrazin, eine in Wasser unlösliche schön gelbe Farbe.

Die Reaction sehen Sie hier vor sich.

Ein Wollsträhnchen wurde mit salzsaurer Phenylhydrazinlösung (1 : 10) imprägniert; bringt man dasselbe in die Lösung des dioxyweinsauren Natrons, so tritt die Bildung des Tartrazins in der Faser sofort ein.

Solche Reactionen könnte ich Ihnen viele vorführen und sie beweisen, dass dem zweiten Grundgesetze der Chemie, dass die chemische Verbindung andere Eigenschaften, als die Componenten, aus welchen sie entstand, besitzen muss — in all den Fällen nicht entsprochen ist.

Die Azofarbstoffe des Naphtols werden direct in der Baumwollfaser abgelagert und haften in der unlöslichen Form ziemlich fest.

Ebenso lassen sich Farben in der Wolle und der Seide erzeugen.

Die Küpenfärberei ermöglicht die Abscheidung des Indigos in der Faser der Seide, Wolle und Baumwolle.

In keinem von all diesen Fällen haben wir es mit chemischen Verbindungen der Faserstoffe mit den Farben zu thun.

Es reicht die Zeit nicht hin, alle möglichen Beweise zu erbringen, dass beim Färben der Faserstoffe die physikalischen Erscheinungen der Adhäsion eine wesentliche Rolle spielen. Es wäre einseitig, alles mit Constitutionsformeln erklären zu wollen; wer die Praxis des Färbens kennt, der weiß, wie viele Momente dabei in Betracht zu ziehen sind, welche Rolle die Temperatur, die Concentration der Lösungen und die mechanische Manipulation spielen.

Ein hervorragender Forscher, O. N. Witt, hat — vor kurzem noch ein Anhänger der chemischen Theorie — in einer geistreichen Abhandlung diesen Standpunkt aufgegeben und ist zu ähnlichen Schlüssen gekommen, wie ich sie seit einem Decennium experimentell lehre und heute zum erstenmale öffentlich besprochen habe.

Es ist ein interessantes und noch wenig gekanntes Gebiet und in seinem ganzen Umfange kaum zu über-

sehen. Ich hatte Ihnen dasselbe vorgeführt, um Ihnen zu erweisen, wieviel noch der Forschung zu thun bleibt, um einfache alltägliche Erscheinungen zu erklären.

Wer kennt all die Prozesse, durch welche die Farben erzeugt und auf Seide und Wolle fixiert werden? Wen kümmert diese selbstverständliche Kleinigkeit? Tausende standen und stehen an dem Färbetisch und nur wenige dachten über die Vorgänge im Bottich nach.

Die Chemie reicht zur Erklärung all dieser Erscheinungen nicht aus, dazu bedarf es eingehender physikalischer Studien über die Molecularkräfte, welche gewiss eine Function der chemischen Zusammensetzung sind, welche Kräfte wir aber heute noch viel zu wenig kennen, um Gesetze abzuleiten, eine Theorie der Färbeprocesses aufzustellen.

Das Gebiet ist betreten, die Gesichtspunkte sind geschaffen, es bedarf neuer Thatsachen und des eingehenden Experimentes, um aus der „Kunst“ des Färbens eine Wissenschaft zu gestalten, welche nicht ein Abschnitt bloß der Chemie, sondern auch der Physik sein dürfte.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Schriften des Vereins zur Verbreitung naturwissenschaftlicher Kenntnisse Wien](#)

Jahr/Year: 1891

Band/Volume: [31](#)

Autor(en)/Author(s): Perger Hugo von

Artikel/Article: [Einige Färbeversuche. 413-441](#)