Über das Verhalten der aus β -Naphthol und den Monosulfosäuren des α -Naphthylamins erzeugten Azofarbstoffe gegen Schafwolle

(II. Abhandlung)

von

G. v. Georgievics und L. Springer.

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juni 1900.)

Wie schon in der vorhergehenden Abhandlung erwähnt worden ist, hatten wir uns die Aufgabe gestellt, durch das Studium des Verhaltens der in der Überschrift genannten Farbstoffe beim Färben von Schafwolle dem gewiss vorhandenen Zusammenhänge zwischen den Eigenschaften der Farbstoffe und ihrer Affinität zur Gespinnstfaser — in diesem Falle zur Schafwolle — auf die Spur zu kommen, und versuchten wir, diese Aufgabe durch die Ermittlung der Vertheilung der Farbstoffe zwischen Faser und Farbbad zu lösen.

Nach den Erfahrungen, die der Eine von uns schon vor längerer Zeit bei Färbeversuchen mit Säurefarbstoffen auf Schafwolle gemacht hatte, waren wir darauf gefasst, auf Schwierigkeiten zu stoßen. Bei Schafwollfärbungen bestehen dieselben darin, dass häufig zwei unter anscheinend vollkommen gleichen Bedingungen angestellten Färbeversuche verschiedene Resultate bezüglich der Vertheilung des Farbstoffes zwischen Faser und Farbflotte ergeben. Die Ursache dieses Nichtübereinstimmens gleicher Versuche liegt offenbar in der Natur der Schafwollfaser, welche von Farblösungen viel schwerer als Baumwolle und Seide durchdrungen wird. Wir konnten uns aber mehrfach überzeugen, dass trotzdem in jedem einzelnen Falle (mit Ausnahme des Farbstoffes aus 1.7-Naphthylaminsulfosäure) eine, wenn auch nicht sehr genaue Überein-

stimmung gleicher Versuche durch mehrmalige Wiederholung derselben erreichbar ist. Wenn man diesen Umstand im Auge behält, so wird man nicht zögern, unsere weiter unten mitgetheilten Resultate als Beweis dafür gelten zu lassen, dass die in Rede stehenden Farbstoffe in ihrer Vertheilung zwischen Faser und Farbflotte dem Henry'schen Gesetze gehorchen; sie müssen sich daher in Farbflotte und Faser in demselben chemischen Zustande, also als freie Farbsäuren befinden. Da das Verhältniss $\frac{C_{\text{Faser}}}{C_{\text{Flotte}}}$ eine, wenn auch nicht sehr genaue Constanz aufweist, so müssen die Farbstoffe überdies in Farbbad und Faser dieselbe Molecularconstitution besitzen.

Die Schafwollfärbungen dieser Farbstoffe sind daher keine chemischen Verbindungen der Farbsäuren mit dem Keratin der Wolle, wie man bisher fast allgemein angenommen hatte.

Aus unseren Versuchen ist weiters der Zusammenhang zwischen Löslichkeit und Adsorption der untersuchten Farbstoffe deutlich zu ersehen. Die Farbsäuren werden aus ihren wässerigen Lösungen von der Wollfaser fast gar nicht aufgenommen; das Färben wird erst durch den Zusatz von Essigsäure ermöglicht, und hat eine Vermehrung der Essigsäure auch eine stärkere Farbstoffaufnahme zur Folge (siehe Versuchsreihe 3). Wie früher gezeigt worden ist (siehe die vorstehende Abhandlung), sind thatsächlich diese Farbstoffsäuren in verdünnter Essigsäure schwerer löslich als in reinem Wasser. Trotzdem ist aber der Einfluss der Säure nach dieser Richtung hin von untergeordneter Bedeutung; es wird in einer späteren Publication gezeigt werden, dass die Hauptrolle, welche die dem Farbbade zugesetzte Säure bei diesem und allen analogen Färbeprocessen spielt, eine ganz andere ist.

Aus unseren Versuchen geht weiters hervor, dass ein Zusammenhang zwischen Löslichkeit und Affinität nicht besteht; es kann dies besonders deutlich aus dem Vergleiche der Farbstoffe 1.4 und 1.5 mit den übrigen ersehen werden: Die ersteren besitzen die größte Löslichkeit in Wasser sowohl, wie auch in verdünnter Essigsäure und werden dennoch in viel größerer Menge als die anderen Farbstoffe von der Wollfaser aufgenommen. Sie besitzen also bei größerer Löslichkeit in der

Flüssigkeit, welche die Farbflotte gebildet hatte, eine größere Affinität zur Wollfaser.

Ob nicht vielleicht eine Beziehung zwischen der Stärke einer Farbsäure und ihrer Affinität zur Faser besteht, konnte bisher noch nicht ermittelt werden (siehe die vorstehende Abhandlung).

Bevor wir zur Beschreibung der Versuche übergehen, sei noch erwähnt, dass die Färbungen des Farbstoffes 1.4 am lichtesten sind; am wenigsten echt sind die der Farbstoffe 1.8, 1.7 und 1.6.

Experimenteller Theil.

Zu den Versuchen wurde eine La Plata-Primawolle verwendet, welche sich in der Indigoküpe leicht vollkommen gleichmäßig färben ließ und somit für den vorliegenden Zweck gut geeignet erschien. Die Versuche sind in folgender Weise durchgeführt worden: 2 g Wolle wurden mit 350 cm^3 einer Essigsäure, die pro Liter 0.114 g $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ enthielt, und einer wechselnden Menge Farbsäure während $1\frac{1}{4}$ bis $1\frac{1}{2}$ Stunde in mit langen Rückflussröhren versehenen Glaskolben kochend gefärbt. Farbflotte und Faser blieben also bei allen Versuchen constant, und bedeutet der Ausdruck $\frac{C_{\text{Faser}}}{C_{\text{Flotte}}}$ in den nachstehenden Tabellen das directe Verhältniß der Farbstoffmenge, welche nach dem Färben im Farbbade zurückgeblieben war, zu jener, welche die Faser aufgenommen hatte. Die erstere Zahl wurde durch colorimetrische Bestimmung ermittelt, die zweite aus der Differenz gerechnet. Nach dem Färben wurde die Schafwolle möglichst vollständig und rasch aus dem Farbbade entfernt und dieses abgekühlt. Bei manchen Versuchen trat hiebei eine theilweise Abscheidung des Farbstoffes ein; in diesen Fällen musste die Farbflotte zunächst abgemessen werden, da sie durch die Entfernung der gefärbten Wolle eine Verringerung erfahren hatte, und hierauf durch Zugabe einer bestimmten Menge von Wasser und Erwärmen eine klare Lösung hergestellt. Die in einer Tabelle angeführten Versuche sind gleichzeitig in einem gemeinschaftlichen Glycerinbade gemacht worden.

Färbungen des Farbstoffes aus 1.8-Naphtylaminsulfosäure.

Versuch Nr.	Menge des angewendeten Farbstoffes	In der Farbflotte verbliebene Farbstoffmenge	Auf- genommene Farbstoff- menge	$\frac{C_{\text{Faser}}}{C_{\text{Flotte}}}$
1	0.01 g	0.0029 g	0.0071 g	2.4
2	0.02	0.0059	0.0141	2.5
3	0.04	0.0104	0.0297	2.8
4	0.06	0.0182	0.0419	2.3
5	0.1	0.0274	0.0726	2.6

Die Farbflotten zeigten nach dem Färben genau denselben Farbenton und ließen sich daher, trotz ihrer stark gelben Farbe, sehr gut colorimetrieren. Der Ausdruck $\frac{C_{\text{Faser}}}{C_{\text{Flotte}}}$ zeigt eine befriedigende Konstanz.

Färbungen des Farbstoffes aus 1.2-Naphtylaminsulfosäure.

Versuch Nr.	Menge des angewendeten Farbstoffes	In der Farbflotte verbliebene Farbstoffmenge	Auf- genommene Farbstoff- menge	$\frac{C_{\text{Faser}}}{C_{\text{Flotte}}}$
1	0.01 g	0.00253 g	0.00747 g	2.9
2	0.02	0.0056	0.0144	2.6
3	0.04	0.0114	0.0286	2.5
4	0.06	0.0193	0.0408	2.1

Die Farbflotten waren hier nach dem Färben bräunlich gefärbt und war daher eine genaue Bestimmung durch Vergleich mit einer Type-Lösung unmöglich. Etwas besser fielen einige Versuche aus, die wir durch Anwendung von mehr Essigsäure (der fünffachen Menge) angestellt hatten:

Versuch Nr.	Menge des angewendeten Farbstoffes	In der Farbflotte verbliebene Farbstoffmenge	Auf- genommene Farbstoff- menge	$\frac{C_{\text{Faser}}}{C_{\text{Flotte}}}$
5	0·06 g	0·007 g	0·053 g	7·6
6	0·1	0·0122	0·0879	7·2

Färbungen des Farbstoffes aus 1.6-Naphtylaminsulfosäure.

Bei diesem Farbstoffe war es sehr schwierig, eine befriedigende Übereinstimmung von zwei gleichen Versuchen zu erzielen; die Ursache liegt darin, dass der Farbstoff durch Kochen mit Wasser verändert wird. Die folgenden drei Versuche waren die besten:

Versuch Nr.	Menge des angewendeten Farbstoffes	In der Farbflotte verbliebene Farbstoffmenge	Auf- genommene Farbstoff- menge	$\frac{C_{\text{Faser}}}{C_{\text{Flotte}}}$
1	0·01 g	0·00138 g	0·00862 g	6·2
2	0·04	0·00544	0·0346	6·3
3	0·06	0·00864	0·0514	6·0

Färbungen des Farbstoffes aus 1.7-Naphtylaminsulfosäure.

Dieser Farbstoff verliert beim Kochen seine Löslichkeit, und waren auch nur annähernd genaue Bestimmungen undurchführbar. Die folgenden Zahlen sind nur angeführt, um zu zeigen, dass der Farbstoff von Wolle in beiläufig gleicher Menge wie der vorhergegangene aufgenommen wird.

Angewendete Farbstoffmenge:	Von der Faser aufgenommen:
0·01 g	0·0086 g
0·02	0·02

Färbungen des Farbstoffes aus 1.5-Naphtylaminsulfosäure.

Versuch Nr.	Menge des angewendeten Farbstoffes	In der Farbflotte verbliebene Farbstoffmenge	Auf- genommene Farbstoff- menge	$\frac{C_{\text{Faser}}}{C_{\text{Flotte}}}$
1	0·01 g	0·0016 g	0·0084 g	5·3
2	0·02	0·0032	0·0168	5·2
3	0·04	0·00617	0·034	5·4
4	0·06	0·009	0·051	5·7
5	0·1	0·016	0·084	5·3

Die Konstanz des Theilungscoefficienten kann hier als sehr befriedigend bezeichnet werden.

Färbungen des Farbstoffes aus 1.4-Naphtylaminsulfosäure.

Versuch Nr.	Menge des angewendeten Farbstoffes	In der Farbflotte verbliebene Farbstoffmenge	Auf- genommene Farbstoff- menge	$\frac{C_{\text{Faser}}}{C_{\text{Flotte}}}$
1	0·02 g	0·00313 g	0·0169 g	5·3
2	0·06	0·0091	0·0509	5·5
3	0·1	0·0152	0·0848	5·5

Aus einer zweiten Versuchsreihe seien folgende Versuche angeführt:

Versuch Nr.	Menge des angewendeten Farbstoffes	In der Farbflotte verbliebene Farbstoffmenge	Auf- genommene Farbstoff- menge	$\frac{C_{\text{Faser}}}{C_{\text{Flotte}}}$
1	0·02 g	0·00255 g	0·0175 g	6·8
2	0·06	0·0077	0·0523	6·8
3	0·1	0·01294	0·08706	6·7

Färbungen des Farbstoffes aus 1.3-Naphtylaminsulfosäure.

Bei diesem Farbstoffe, der ähnlich wie jener aus 1.7-Naphtylaminsulfosäure beim Kochen verändert wird, gelang es, bei den folgenden drei Versuchen eine sehr befriedigende Übereinstimmung zu erzielen. Die angeführten Zahlen besitzen aber nur relative Genauigkeit, denn infolge einer geringen Nuancenänderung, welche die Farbflotten beim Kochen erlitten hatten, konnten sie mit Genauigkeit nur untereinander verglichen werden.

Versuch Nr.	Menge des angewendeten Farbstoffes	In der Farbflotte verbliebene Farbstoffmenge	Auf- genommene Farbstoff- menge	$\frac{C_{\text{Faser}}}{C_{\text{Flotte}}}$
1	0·0064 g	0·00268 g	0·00372 g	1·4
2	0·00896	0·00362	0·00534	1·5
3	0·0179	0·00786	0·01006	1·3