

Über Schafwollfärberei.

Von

Ferdinand Breinl.

Die Mittheilung Knecht's: über die Theorie der Färberei (S. 683 d. Z.) veranlasst mich zur Veröffentlichung der Resultate einer noch nicht abgeschlossenen Reihe von Versuchen über Schafwollfärberei, welche ich im Laufe der letzten Jahre angestellt habe und von denen einige in analoger Weise wie von Knecht ausgeführt wurden. Es war allerdings zunächst nicht der Zweck dieser Versuche eine Theorie der Schafwollfärberei aufzustellen, sondern die Ursache des häufig vorkommenden ungleichmässigen Anfallens verschiedener Farbstoffe beim Färben von Schafwollstoffen zu erklären.

In den letzten Jahren hatte ich mich häufig mit der Untersuchung von Schafwollstoffen — meist Tuchen — zu beschäftigen, welche nach dem Färben sehr auffallende Ungleichheiten in der Farbe zeigten, über deren Ursache selbst erfahrene Färber und Appreteure zumeist im Unklaren, öfters sogar ganz entgegengesetzter Ansicht waren. In vielen derartigen Fällen war es schon von vornherein zweifellos, dass die Ursache dieser Übelstände nicht in einer unrichtigen Behandlung beim Färben — etwa schlechtem Netzen u. dgl. — zu suchen sei, da z. B. beim gleichzeitigen Färben mehrerer Stücke in demselben Bade einzelne ganz gleichmässig gefärbt wurden, während die anderen fleckig waren. Gerade in diesen Fällen war es zumeist auch unmöglich, durch die chemische Analyse oder eine mikroskopische Untersuchung die Ursache des Fehlers ausfindig zu machen. Die öftere Wiederkehr solcher Farbflecke, welche, schon nach ihrem Aussen zu schliessen, auf ein und dieselbe Weise entstanden sein mussten, machte es zur Nothwendigkeit, auf indirektem Wege Anhaltspunkte zu gewinnen, welche einen Schluss auf die Entstehungsursache der Flecke gestatten sollten. Den Anlass zu diesen Versuchen gab das häufige Auftreten dunkler, fast schwarzer Flecke in holzblau gefärbten Tuchen. Es wurde die Beobachtung gemacht, dass die Schafwollfasern an jenen dunklen Stellen mitunter eine tiefgreifende Zerstörung erlitten hatten, welche, wie die mikroskopische Untersuchung zeigte, nur durch die Einwirkung stark alkalisch reagirender Flüssigkeiten vor dem Färben hervorgerufen worden sein konnte.

Um nun überhaupt darüber ins Klare zu kommen, in welcher Weise Rückstände der verschiedenen, in der Schafwollindustrie verwendeten chemischen Stoffe nachtheilig

auf den Färbeprocess wirken, wenn sie vor dem Färben aus den Schafwollstoffen nicht vollständig entfernt werden, wurden weisse Schafwollstoffe (Loden oder Tuche) mit Soda-, Ätznatron- und Seifenlösungen sowie verdünnten Säuren stellenweise genetzt, dann getrocknet und zuweilen decatirt, d. i. der Einwirkung von Wasserdampf ausgesetzt. Die so behandelten Stoffe wurden hierauf mit verschiedenen — substantiven (basischen und sauren) und adjectiven — Farbstoffen ausgefärbt. Die gefärbten Stoffe zeigten nun öfters Ungleichheiten in der Farbe, welche mit den in der Praxis auftretenden Fehlern eine so auffallende Ähnlichkeit hatten, dass daraus mit Bestimmtheit ein Schluss auf die Ursache derselben gezogen werden konnte.

Die genannten chemischen Stoffe bewirkten besonders dann, wenn die damit genetzten Stücke heiss (in der Rähmmaschine) getrocknet oder decatirt wurden, auffallende Verschiedenheiten in der Färbung, welche sich dadurch kennzeichneten, dass die mit Alkalien oder Säuren präparirten Stellen lichter oder dunkler gefärbt erschienen, als die reine Waare. Diese Ungleichheiten traten häufig, sogar dann noch auf, wenn die Stoffe vor dem Färben wiederholt mit heissem Wasser ausgekocht wurden, bis dieselben keine nachweisbare Menge von Alkalien oder Säuren enthielten. Von Säuren wurde bisher nur verdünnte Schwefelsäure in einer Concentration bis zu 4° B. (sowie dieselbe zum Carbonisiren meist gebraucht wird) verwendet. Bei den mit solcher Säure präparirten Stoffen waren Ungleichheiten in der Färbung wohl zu Beginn des Färbens immer bemerkbar; beim Färben mit basischen Farbstoffen waren die säurehaltigen Stellen anfangs lichter, beim Färben mit Säurefarbstoffen dunkler als ihre Umgebung. Diese Verschiedenheiten in der Färbung der Stoffe verloren sich jedoch sehr häufig beim längeren Verweilen der Waare im Farbbade, besonders dann, wenn sehr verdünnte Säure (1 bis 2° B.) verwendet, die Waare nicht gedämpft und vor dem Färben wiederholt ausgekocht wurde.

Bringt man einen mit einer verdünnten Schwefelsäure von etwa 4° B. stellenweise genetzten und dann getrockneten Stoff in eine warme Lösung eines Säurefarbstoffes (Ponceau, Indigo-carmine), so färben sich die säurehaltigen Partien augenblicklich viel intensiver als der übrige Stoff, geben jedoch beim längeren Verweilen in dem kochenden Farbbade ihren Farbstoff allmählich wieder ab und erscheinen dann höchstens im durchgehenden Lichte etwas stärker gefärbt als die Umgebung.

Werden aber die mit Schwefelsäure von 4° B. stellenweise genetzten Stoffe nach dem Trocknen noch decatirt und dann (nach entsprechendem Netzen) mit Säurefarbstoffen im sauren Bade ausgefärbt, so erscheinen die mit Säure behandelten Stellen auch nach lange anhaltendem Kochen im Farbbade häufig noch dunkler gefärbt als die reine Waare. Beim Färben säurefleckiger Schafwollstoffe mit adjectiven Farbstoffen nach vorhergehendem Beizen wurden hisher wenig übereinstimmende Resultate erhalten.

Viel häufiger traten auffallende Ungleichheiten in der Färbung bei den mit alkalischen Flüssigkeiten behandelten Schafwollstoffen auf. Bei den diesbezüglichen Versuchen wurden die Stoffe mit Lösungen, welche 0,5 bis 1 Proc. Soda bez. Ätznatron enthielten, stellenweise genetzt, dann heiss getrocknet und zuweilen decatirt. Bei der decatirten Waare wurde meist schon eine theilweise Zerstörung der Schafwollfasern wahrgenommen, welche sich dadurch kundgab, dass die alkalihaltigen Stellen nicht nur gelbbraun gefärbt waren, sondern auch eine geringere Festigkeit besassen. (Bei einer tiefergreifenden Zerstörung der Schafwolle durch Alkalien zerfallen die einzelnen Fasern nach dem Trocknen leicht in lauter kleine hufeisenförmige Bruchstücke.) Färbt man die so behandelte Waare nach einem maligen Netzen im heissem Wasser mit basischem Farbstoffe im neutralen Bade, so werden die alkalihaltigen Stellen — wenigstens bei Anwendung von Ätznatron — immer lichter als die Umgebung, jedenfalls deshalb, weil das noch vorhandene Alkali die farblosen Farbbasen ausscheidet und so gewissermassen als Reserve wirkt. Wäscht man jedoch die Stoffe vor dem Färben so lange, bis das Waschwasser keine alkalische Reaction mehr zeigt, so werden die vorher mit Alkalien behandelten Stellen durch basische Farbstoffe dunkler gefärbt, als die umliegenden reinen Partien der Schafwollstoffe.

Auffallenderweise wurden unter gewissen, bisher noch nicht näher studirten Bedingungen die mit Alkalien behandelten Stoffe auch durch einzelne Säurefarbstoffe dunkler gefärbt, ausnahmslos war dies beim Färben mit Alkaliblau der Fall. Adjective Farbstoffe färbten die mit Alkalien präparirten Theile der Schafwollgewebe nach vorhergehendem Beizen mit Thonerde-, Eisen- und Kupfersalzen dunkler; diese dunkle Färbung tritt besonders bei Anwendung von Blauholz sehr deutlich hervor. Beim Beizen mit chromsauren Salzen allein, sowie bei Verwendung von Zinnsalzen als Beizen traten nur selten merkliche Farbenunterschiede auf.

Nicht uner wähnt soll hier bleiben, dass bei grösseren Sodafliecken insbesondere deren Ränder sehr dunkel erscheinen; außerdem tritt hier auch früher eine Zerstörung der Fasern ein als in der Mitte der ursprünglichen Sodafliecke, was offenbar auf eine Capillaritätswirkung zurückzuführen ist. — Dass diese dunklere Färbung der mit Alkalien behandelten Schafwolle nicht durch die gelbbraune Färbung bedingt wurde, welche die weissen Stoffe bei der Einwirkung von Alkalien annehmen, sondern darauf zurückzuführen ist, dass wirklich mehr Farbstoff bez. Beize aufgenommen wurde, wurde einerseits durch colorimetrische Vergleichung der durch Abkochen mit Lösungsmitteln erhaltenen gefärbten Flüssigkeiten, andererseits durch Aschenbestimmungen nachgewiesen. So enthielten z. B. die dunklen Flecke in holzblau gefärbten Stoffen¹⁾ 2,35 Proc., die fehlerfreie Waare blos 2,06 Proc. Aschenbestandtheile (vorwiegend mineralische Beizen). Ein Vergleich der durch Abkochen gleicher Gewichtsmengen der dunkelfleckigen und nichtfleckigen Theile des Schafwollstoffes mit gleichen Mengen verdünnter Salzsäure erhaltenen gefärbten Flüssigkeiten ergab, dass die dunklen Stellen des Stoffes mindestens doppelt soviel Farbstoff (Hämatoëin) enthielten, als die reine Waare.

Diese Thatsachen liessen vermuten, dass bei der Einwirkung von Alkalien auf Schafwolle aus letzterer durch Zersetzung ein oder mehrere Stoffe (wahrscheinlich Säuren bez. deren Alkalosalze) entstehen, welche ähnlich den Gerbstoffen die Eigenschaft haben, basische Farbstoffe und Metallsalze zu fällen und daher der Schafwolle in erhöhtem Maasse die Fähigkeit verleihen, letztere aufzunehmen. Diese Zersetzungspoducte können entweder unlöslich oder löslich sein; in letzterem Falle müssten sie jedoch, ähnlich den substantiven Farbstoffen, Gerbstoffen u. dgl. eine gewisse Affinität zur Faser selbst besitzen, zufolge welcher sie auch trotz wiederholten Waschens noch von derselben zurückgehalten würden.

Anderseits machten es auch die mit säurefleckigen Schafwollstoffen wenigstens beim Färben mit Säurefarbstoffen gewonnenen Resultate wahrscheinlich, dass durch die Einwirkung von Säuren auf Schafwolle ein oder mehrere Zersetzungspoducte entstehen, welche mit gefärbten Sulfosäuren unlösliche Verbindungen geben.

Von den Zersetzungspoducten der Schafwolle sind nun allerdings schon mehrere be-

¹⁾ Die mit Alaun, Kupfervitriol, doppelchromsaurem Kali, Weinstein und Oxalsäure gebeizt, und mit Blausalz gefärbt waren.

kannt, genauer aber nur die einfacheren: Leucin, Asparaginsäure, Tyrosin u. A. Von diesen wurde das Leucin und die Asparaginsäure sowie deren Salze, welche jedenfalls bei der Einwirkung von Alkalien auf Schafwolle zunächst entstehen, bezüglich ihres Verhaltens zu Farbstoffen und Beizen etwas näher untersucht.

Leucinlösungen fällen basische Farbstoffe aus ihren Lösungen nur sehr unvollständig, hingegen werden diese durch die Alkalosalze des Leucins fast vollständig — offenbar als Leucinsalze — gefällt. Mit den Lösungen von Säurefarbstoffen sowie von den gewöhnlichen Beizen geben weder Leucin noch dessen Alkalosalze Niederschläge. Kalt gesättigte Lösungen von Asparaginsäure und deren Salzen fallen weder basische noch saure Farbstoffe, noch Beizen.

Nach diesen Resultaten wäre es also höchstens möglich, die beim Färben mit basischen Farbstoffen auftretende dunklere Färbung der mit Alkalien behandelten Schafwollstoffe unter der freilich nicht sehr wahrscheinlichen Voraussetzung zu erklären, dass die bei der Zersetzung von Schafwolle gebildete Alkaliverbindung des Leucins von der Faser zurückgehalten wird.

Da weitere Zersetzungspoducte der Schafwolle nicht zur Verfügung standen, so wurden die durch Kochen von Schafwolle mit Alkalien und Säuren erhaltenen Lösungen der verschiedenen Zersetzungspoducte in nahezu derselben Weise, wie dies von Knecht ausgeführt wurde, auf ihr Verhalten gegen Farbstoffe untersucht. Da sich diese Untersuchungen, nicht wie die von Knecht mitgetheilt, blos auf Säurefarbstoffe, sondern auch auf basische Farbstoffe und Beizen erstreckten, so dürfen sie wohl auch hier angeführt werden. Da ferner von einigen praktischen Färbern behauptet wurde, dass gewisse dunkle Flecke beim Färben auch durch die blosse Einwirkung von Wasserdampf (beim Decatiren) auf die stellenweise durchnässte Waare vor dem Färben entstehen können²⁾, so wurden auch die durch Zersetzung von Schafwolle mit Wasser unter höherem Druck entstehenden Zersetzungspoducte in den Kreis der Untersuchungen gezogen.

Schafwolle zersetzt sich schon beim Kochen mit Wasser unter dem gewöhnlichen Atmosphärendrucke — wenn auch nur sehr lang-

²⁾ Thatsächlich wurde auch von mir die Beobachtung gemacht, dass stellenweise mit Wasser genetzte und dann decatirte Stücke, trotzdem sie vor dem Färben gut genetzt worden waren, wenigstens zu Beginn des Färbens an den vor dem Decatiren genetzten Stellen den Farbstoff in grösserer Menge aufnahmen, als die umgebenden Partien.

sam — unter Bildung von mit Wasserdampf flüchtigen Basen und Schwefelwasserstoff. Wenn man Schafwolle im zugeschmolzenen Rohre durch mehrere Stunden auf etwa 150° erhitzt, so löst sie sich vollständig auf. Die so erhaltene gelbbraune, übelriechende Flüssigkeit reagirt stark alkalisch und lässt beim Ansäuern einen flockigen, klebrigen Niederschlag fallen. Diese Flüssigkeit fällt die Salze der Erd- und Schwermetalle (Beizen) — chromsaure Salze ausgenommen —, sie gibt mit basischen Farbstoffen sowie Benzidinfarbstoffen intensiv gefärbte Niederschläge; mit den übrigen Säurefarbstoffen (Säurefuchsins, Ponceau u. dgl.) wurden höchstens schwache Trübungen erhalten, erst nach dem Ansäuern entstanden gefärbte Niederschläge. Wird die wässrige, alkalisch reagirende Lösung der Zersetzungspoducte der Schafwolle solange mit verdünnter Säure versetzt, bis sie schwach sauer reagirt, der entstandene Niederschlag durch Filtration getrennt, so erhält man eine klare Lösung, welche mit allen Säurefarbstoffen (Azoverbindungen, Sulfosäuren der Rosanilinbasen u. s. w.) intensiv gefärbte Niederschläge gibt; selbst basische Farbstoffe werden dadurch aus ihren Lösungen gefällt, wenn das Filtrat nur schwach sauer reagirt; endlich gab dieses saure Filtrat auch mit $K_2Cr_2O_7$ eine gelbe Fällung. Mit anderen metallischen Beizen (Eisen-, Thonerdesalzen u. s. w.) wurden, solange das Filtrat noch deutlich sauer reagirte, keine merklichen Niederschläge erhalten. Neutralisiert man das Filtrat, was wegen der Anwesenheit von Ammonsalzen nur schwer vollständig zu erreichen ist, so erhält man auf Zusatz der erwähnten Beizen deutliche Niederschläge.

Der von dem sauren Filtrate getrennte Niederschlag verhält sich nach dem vollständigen Auswaschen der freien Mineralsäure gegenüber basischen und sauren Farbstoffen ebenso wie Schafwolle, nimmt vielleicht diese Farbstoffe in noch grösserer Menge auf als Schafwolle selbst.

Um den Einfluss der durch die Einwirkung von Säuren auf Schafwolle entstehenden Zersetzungspoducte auf Farbstoffe und Beizen zu prüfen, wurde Schafwolle mit verdünnter Salzsäure (1:1) solange gekocht, bis sie nahezu vollständig aufgelöst war. Die nach dem Verdünnen filtrirte gelbbraune Flüssigkeit gibt, ebenso wie die von Knecht durch Zersetzung von Schafwolle mit Schwefelsäure erhaltene, mit Säurefarbstoffen intensiv gefärbte Niederschläge und auch mit $K_2Cr_2O_7$ eine gelbe Fällung. Die von mir erhaltenen, in Salzsäure löslichen Zersetzungspoducte der Schafwolle fallen fast alle Säurefarbstoffe, selbst solche, deren freie Sulfosäuren

in verdünnten Mineralsäuren löslich sind (wie Säureviolett, Ponceau, Indigcarmin u. s. w.); hingegen wurden mit reinem Säurefuchsin und Säuregrün keine Niederschläge erhalten. Basische Farbstoffe, sowie Thonerde-, Eisensalze u. s. w., werden wegen des Überschusses an freier Salzsäure nicht gefällt. Wird die saure Lösung der Zersetzungspoducte mit Natronlauge vorsichtig neutralisiert, so entsteht ein flockiger Niederschlag, der sich ebenso verhält, wie der aus den mit Wasser erhaltenen Zersetzungspoducten durch Ansäuern gefällt. Das von diesem Niederschlage getrennte Filtrat fällt selbst dann, wenn es noch schwach sauer reagirt, alle basischen Farbstoffe ebenso wie Tannin, ferner gibt dasselbe mit den meisten Säurefarbstoffen stark gefärbte Niederschläge; die Lösungen der Sulfosäuren der Rosanilinbasen (bez. deren Alkalosalze) werden dadurch entweder gar nicht oder doch nur äusserst unvollständig gefällt. Dieses indifferente Verhalten der Säurefarbstoffe der Rosanilingruppe steht vielleicht damit im Zusammenhange, dass dieselben aus ihren sauren Lösungen von Schafwolle nicht so vollständig ausgezogen werden als andere Säurefarbstoffe.

Wird Schafwolle mit Natronlauge von etwa 10° B. gekocht, bis sie sich vollständig gelöst hat, die Lösung mit Salzsäure neutralisiert, so scheidet sich ebenfalls ein flockiger Niederschlag aus, welcher sich gegenüber Farbstoffen ebenso verhält, wie die früher erhaltenen im Wasser unlöslichen Zersetzungspoducte der Schafwolle. Das neutralisierte Filtrat fällt alle basischen Farbstoffe, ebenso auch Thonerde-, Eisensalze u. s. w. Mit basischen Farbstoffen werden selbst dann noch intensiv gefärbte Niederschläge erhalten, wenn das Filtrat schwach sauer reagirt. In den Lösungen von Säurefarbstoffen bringt das neutrale Filtrat entweder gar kein Fällung oder nur eine ganz schwache Trübung hervor; auf Zusatz von Säure werden jedoch alle Säurefarbstoffe ohne Ausnahme gefällt.

Aus den Resultaten dieser Untersuchungen geht demnach hervor, dass bei der Zersetzung von Schafwolle mit Wasser, Säuren und Alkalien sowohl wasserlösliche als auch im Wasser unlösliche Verbindungen entstehen, welche die Fähigkeit besitzen, verschiedene Farbstoffe und Beizen aus ihren Lösungen zu fällen. Auf das Vorhandensein solcher Zersetzungspoducte ist vielfach das ungleichmässige Anfallen von Farbstoffen und Beizen auf Schafwollgeweben zurückzuführen. Der Umstand, dass wenigstens einzelne der wasserlöslichen Zersetzungspoducte mit Farbstoffen und Beizen Niederschläge geben, lässt wohl kaum einen Zweifel darüber, dass dieselben

mit den Farbbasen, gefärbten Sulfosäuren bez. Metallhydroxyden unlösliche chemische Verbindungen eingehen. Da nun Schafwolle sowie alle thierischen Fasern in viel höherem Maasse als vegetabilische Fasern die Fähigkeit haben, Farbbasen und Metallhydroxyde aus deren Salzlösungen sowie auch gefärbte Sulfosäuren (Säurefarbstoffe) aus deren angesäuerten Lösungen aufzunehmen, so gewinnt dadurch die chemische Theorie des Färbens — wenigstens was die thierischen Fasern anbelangt — an grosser Wahrscheinlichkeit. Man braucht nur, wie dies Knecht (S. 683 d. Z.) bereits gethan hat, die Voraussetzung zu machen, dass die die Verbindungsfähigkeit der wasserlöslichen Zersetzungspoducte mit Basen und Säuren bedingenden Atomgruppen (NH_2 , COOH u. s. w.) in den thierischen Fasern wenigstens theilweise vorgebildet sind.

Dass sich aber durch Kochen von thierischen Fasern mit Alkalien oder Säuren eine in diesen Fasern vorgebildete Substanz ausziehen liesse, welche die Verbindungsfähigkeit dieser Fasern mit Farbstoffen und Beizen bedingt, ist — nach dem chemischen Charakter dieser Fasersubstanzen, dessen Einheitlichkeit freilich noch nicht bewiesen ist, zu schliessen — mindestens doch höchst unwahrscheinlich.

Es ist jedoch, wie Knecht vermutet, sehr leicht möglich, dass beim Färben thierischer Fasern mit Säurefarbstoffen durch den Einfluss der freien Mineralsäure des Farbbades auf die Faserstoffe Zersetzungspoducte desselben entstehen, welche mit den gefärbten Sulfosäuren unlösliche Verbindungen geben.

Da ich übrigens nicht die von Knecht in seiner letzten Mittheilung (S. 684 d. Z.) ausgesprochene Absicht habe, die bei der Zersetzung von thierischen Fasern entstehenden Producte sowie deren Verbindungen mit Farbstoffen zu studiren, sondern nur beabsichtigte, den nachtheiligen, durch die Einwirkung von Alkalien und Säuren auf Schafwolle bedingten Einfluss auf die Fixirung verschiedener Farbstoffe und Beizen weiter zu verfolgen, glaube ich dadurch Knecht's Arbeiten nicht zu stören. Zweck dieser Mittheilung ist nur, mir das Recht zu wahren, meine Arbeiten in der angedeuteten Richtung ungehindert fortsetzen zu können.

Bielitz, Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule, November 1888.