

Über ein neues Seidefärbeverfahren.

Von LUDWIG PAUL, Straßburg i. E.

(Eingeg. 28.6. 1911.)

Mein neues Seidefärbeverfahren beruht auf der neuen Beobachtung, daß die Seidenfaser, erschwert oder nicht erschwert, imstande ist, Diazoverbindungen und auch Tetrazoverbindungen aufzunehmen und festzuhalten, daß selbst wiederholtes Waschen nicht imstande ist, die aufgenommene Di- oder Tetrazoverbindung zu entfernen.

Daß hier von einer mechanischen Einlagerung nicht die Rede sein kann, ergibt sich schon aus der schwach gelblichen Färbung, welche die Seide dabei annimmt. Man wird also mit einer regelrechten Verbindung der Di- bzw. Tetrazoverbindungen mit der Seidenfaser zu rechnen haben, und die Theorie, daß die Farbstoffe sich während des Färbens gewissermaßen in der Seidenfaser lösen, kann kaum mehr aufrecht erhalten werden.

In der Ausführung oben skizzierten neuen Seidefärbeverfahrens benutze ich für 0,5 g sogenannter chargierter Seide, die mit 10 ccm Wasser bedeckt sind, 1—3 Tropfen einer sehr verdünnten Lösung einer Diazo- oder Tetrazoverbindung, die nach wenigen Minuten von der Faser vollständig aufgenommen wird. Diese Diazo- oder Tetrazoverbindung erhalte ich beispielsweise aus 0,9 g Benzidin (Tolidin, Dianisidin) usw. usw., welche mit Salzsäure gelöst und auf 100 ccm verdünnt werden. In 1 ccm dieser Lösung sind ca. 27 Tropfen; es entsprächen 3 Tropfen ca. = 0,00033 g der angewandten Substanz. Für stärkere Färbungen können auch 5—10 Tropfen verwandt werden.

Nach dem Verschwinden der Di- bzw. Tetrazoverbindung, was leicht durch Papierreaktion mittels irgend eines Phenols (Resorcin) festgestellt werden kann, wird der kleine Seidenstrang gut gespült, um jede Spur freier Di- oder Tetrazoverbindung zu entfernen und danach mit einer ebenso verdünnten Lösung von 1. salzaurem α - oder β -Naphthylamin oder ähnlichen Substanzen, 2. schwach alkalischen Lösung von α - oder β -Naphthol (Resorcin, Phenol usw.) in gleicher Weise behandelt.

Die von der Seidenfaser energisch festgehaltene Di- resp. Tetrazoverbindung bildet nun nach Art der Azofarbenbildung mit der 2. Komponente den Farbstoff auf der Faser, ohne daß im geringsten eine derartige Farbstoffbildung außerhalb der Faser zu bemerken wäre.

Da nun die Farbstoffe, falls sie außerhalb der Faser hergestellt würden, absolut unlöslich sind, so können die damit auf vorher beschriebene Weise gefärbten Substanzen mit Wasser, Säuren und Alkalien, namentlich Seife behandelt werden, ohne daß die geringste Menge des Farbstoffes zu entfernen ist. Außerdem zeigen einige dieser so auf der Faser erzeugten Farbstoffe bzw. deren Färbungen eine hervorragende Lichtechtheit.

Baumwolle und Wolle verhalten sich vollkommen negativ und sind nur spurenhaft imstande, die Diazo- bzw. Tetrazoverbindung in so starker Verdünnung zu absorbieren und festzuhalten.

Namentlich die Kombination von T (Tetrazoverbindung) mit β -Naphthylamin, rot, T (Tetrazo-

verbindung) mit α -Naphthylamin, blau, p-N (p-Nitrodiazoamidobenzol) mit α -Naphthylamin, carmoisin, erzeugen in schwachsaurer Lösung wunderbare Nuancen. Diese schwachsauer ausgewaschenen Färbungen sind sehr beständig. Die phenolartigen Kombinationen können energisch geseift werden. Die p-N-Kombination zeigt kaum merklichen Farbumschlag.

Über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Resorcin.

Das vorher beschriebene Seidefärbeverfahren ist das Endresultat einer längeren Arbeit, die ihren Ausgang von der Beobachtung nahm, daß kochendes Resorcin mit einer zur Sulfierung unzureichenden Menge Schwefelsäure unter heftiger Reaktion sich in einen neuen prachtvoll roten Farbstoff und Ri verwandelt.

Die hierzu verwandte monohydratische Schwefelsäure wurde durch Vermischen von 12½ ccm Schwefelsäure von 57° Bé. und 20 ccm stark rauchender Schwefelsäure erhalten.

Ein solches Gemisch wiegt bei einem Volumen von 36 ccm heiß, 35½ ccm kalt, etwa 64 g, und die hier in Betracht kommenden 10 kleinen Tropfen 0,3 g.

1 g Resorcin wurde im Reagensglas zum Sieden erhitzt und möglichst schnell 10 kleine Tropfen obigen Schwefelsäuregemisches noch warm zugelassen. Beim Eintropfen findet eine äußerst lebhafte Reaktion statt, der durch gelindes Erwärmen über der freien Flamme schon während des Eintropfens nachgeholfen wurde. Es scheint nicht vorteilhaft zu sein, das Erwärmen noch längere Zeit fortzusetzen. Die Reaktionstemperatur betrug ca. 170°. Durch Entweichen von Reaktionswasser und späterem Zurückfließen ist die Reaktion von Zischen begleitet. Man verdünnt mit wenig Wasser, daß keine Ausscheidung erfolgt, und gießt die leichtflüssige Schmelze in ca. 30 ccm 10%iger Sodalösung, die zur Hälfte mit Wasser verdünnt wurde. Dadurch entsteht eine lebhaft blaurot gefärbte Lösung, die durch Zurückgießen in das Reagensglas und Agitieren mit langem Glasstab auch den Rest der Schmelze in Lösung bringt.

Schließlich wird das Reagensglas vollends mit verdünnter Sodalösung ausgespült und der anhaftende Niederschlag entfernt. Hartnäckig dem Glase anhaftende Reste löst man am besten mit Natronlauge 1 : 5, säuert sofort an und hält diesen Teil für das später zu bearbeitende Rx zurück.

Filtrat 1. Die erhaltene rote Lösung wird nun abfiltriert und enthält in der Hauptsache den Farbstoff Ri. Durch vorsichtiges Ansäuern, so zwar, daß ein Farbenumschlag mehr ins Gelbrote stattfindet, ist eine deutliche Abscheidung des sauren Salzes wahrzunehmen, die vollkommen durch späteres Zufügen von schwach sodaalkalischer Kochsalzlösung bewirkt wird.

Der so abgeschiedene Farbstoff stellt das saure Salz dar und bildet ein lebhaft rot gefärbtes Pulver, dessen Menge 0,2 g beträgt. Derselbe löst sich als saures Salz schwer in kaltem Wasser, leicht unter Zusatz von Sodalösung mit prächtig blauroter Nuance. Die Lösung zeigt eine schwache bläuliche Fluoreszenz, die aber leicht einen Stich ins Grünlische erhält, je mehr eine gelbe, in alkalischer

Lösung stark grün fluoreszierende Substanz, die ich FL nenne, weil sie, leichter löslich als Ri, nach dessen Abscheidung namentlich in den Filtraten desselben gefunden wird. Diese Substanz ist es auch, welche der Färbung auf ungbeizter Baumwolle eine mehr gelbliche Nuance gibt, während das reine von FL befreite Ri eine mehr blauästigliche Nuance zeigt, chemisch aber vor allem dadurch charakterisiert wird, daß es in eine rein violett-färbende Bromverbindung übergeführt werden kann.

Die Färbungen mit Ri werden am besten in sodaalkalischer Lösung und in der Kälte ausgeführt, wobei ein zu großer Überschuß an Soda zu vermeiden ist, der ev. durch einige Tropfen Essigsäure fortgenommen wird.

Mutterlauge aus Filtrat 1. Schon bei der Herstellung des 1. Filtrats kann bei nicht genauem Einhalten der Arbeitsbedingungen, namentlich wenn das Lösen des schwerer löslichen Teils forcirt wird, das Filtrat 1 sehr stark grün fluoreszierend erhalten werden, weil neben Ri noch größere Mengen FL in Lösung gegangen sind. Man erkennt das schon daran, daß die Waschwässer bedeutend gelbstichiger sind und auch stärker fluorescieren.

Dasselbe gilt nun von der Mutterlauge, aus der mittels Kochsalzlösung Ri abgeschieden wurde. Vereinigt man beide, das salzhaltige Filtrat aus Filtrat 1 und die Lösungen des schwerer löslichen Anteils, so kann durch vorsichtiges Ansäuern, daß eben die Fluorescenz an der Oberfläche verschwindet, noch mehr Ri erhalten werden, welches durch Umlösen oder Auswaschen mit verdünnter Sodalösung vom FL befreit werden kann.

Aus den vereinigten FL-Filtraten, die anfangs noch rotstichig sind, wird dann durch Aussalzen in saurer Lösung und Umlösen die FL-Verbindung erhalten. Dieselbe löst sich mit gelber Farbe sauer und alkalisch leicht in Wasser mit stark grüner Fluorescenz.

Auch die Anwendung der monohydratischen Schwefelsäure ist das Ende einer großen Versuchsreihe, welche durch die Varierung der Art und der Menge der Schwefelsäure entstand.

Es ist schließlich gleichgültig, ob 66er Schwefelsäure, ob monohydratische oder rauchende Schwefelsäure verwandt wird, sobald es sich bloß um die Bildung von Ri handelt. Nur eine Bedingung muß erfüllt sein: ein Überschuß von Resorcin. Dies ergibt sich leicht bei Anwendung von rauchender Schwefelsäure, wenn diese, anfangs bei gelinder Temperatur auf Resorcin wirkend, die Abscheidung der grauweißen Sulfosäure bewirkt; in diesem Fall bildet sich keine Spur des roten Farbstoffs. Das Gelingen der Reaktion ist also durch die Einwirkung der Resoreinsulfosäure auf Resorein charakterisiert. Diese Auffassung fand eine weitere Unterstützung durch die Beobachtung, daß nicht nur andere Phenolsulfosäuren, sondern auch diejenigen anderer aromatischer Kohlenwasserstoffe (Benzol- und Naphthalinsulfosäure) an die Stelle der Resoreinsulfosäure treten können.

Der Wert der einzelnen Produkte als Farbstoffe ist wohl nicht groß. Nicht nur allein, daß es eine ganze Reihe substantiver Azofarbstoffe gibt, die meine neuen Körper mit Erfolg ersetzen, vielmehr noch überholen — denn letztere sind nicht nur

äußerst säureempfindlich, sie zeigen auch einen hohen Grad von Zersetzbarkheit. Es handelt sich immer um das röteste Produkt Ri. Je nach der Art des Färbens, mit viel oder wenig Alkali, verwandeln sich die roten Ausfärbungen in solche mit brauner bzw. gelbbrauner Nuance. Auch außerhalb der Faser kann diese Veränderung beobachtet werden, wenn das Ri längere Zeit in Soda- oder besser verdünnter Natronlauge stehen bleibt. Ri ist daher das zuerst auftretende Kondensationsprodukt, eine labile Verbindung, die ebenso schnell vergeht, wie gebildet, und in die stabile Gleichgewichtslage von FL allmählich übergeht, die eine weitere Veränderung in alkalischer Lösung nicht zeigt. Trocken aufbewahrt, hat sich Ri bis jetzt unzersetzt erhalten. Diese Umwandlung geschieht auch auf der Faser und ist leicht darzutun, wenn alte vergilbte Färbungen mit verdünnter Sodalösung behandelt werden. Dadurch werden der Faser ziemlich bedeutende Mengen eines Orangefarbstoffes entzogen, der stark grüne Fluorescenz besitzt und sich auch sonst wie FL verhält.

Gegenüber dieser wenig erquicklichen Eigenchaften zeigen die genannten Produkte die Fähigkeit, ausnehmend leicht mit Di- und Tetrazoverbindungen zu reagieren. Diese sind eben trotz der Kondensation noch phenolartige Körper geblieben, haben aber deswegen Farbstoffcharakter bekommen, infolgedessen sie sich auf der Faser fixieren lassen. Namentlich sind es die alten vergilbten Ri-Färbungen, die gegenüber Tetrazodiphenyl sehr reaktionsfähig sind. Werden dieselben mit Wasser befeuchtet bzw. übergossen, so genügt schon 1 Tropfen einer 1—2%igen Tetrazodiphenyllösung bei einem kleinen Baumwollenstrang, diesem eine braune bis blau-braune haltbare Färbung zu erteilen; gleichzeitig ist viel Farbstoff im Bade zu bemerken. Wenn aber derartige alte veränderte Färbungen vorher mit verdünnter Sodalösung extrahiert werden, und die rotgelbe grün fluoreszierende Lösung entfernt wird, so lassen sich auf der Faser mittels Tetrazodiphenyl reine braune bis blaubraune Färbungen erreichen, ohne daß sich die geringste Menge Farbstoff im Bade befindet. Namentlich sind es die Seidefärbungen, welche bei dieser Behandlung zu vollen satten und beachtenswerten blaubraunen Nuancen umzuwandeln sich vorteilhaft auszeichnen. Die weitere Verfolgung dieser Beobachtung führte zu der Überzeugung, daß namentlich Seide ganz besonders zur Aufnahme dieser Produkte geeignet sei. In weiterer Folge entwickelte sich daraus eine neue Methode, Seide zu färben, die am Anfang und zum Schluß dieser Abhandlung beschrieben ist.

Die bei der Behandlung alter Ri-Färbungen mit verdünnter Sodalösung erhaltenen, mit grüner Fluorescenz behaftete Lösung reagiert in derselben Weise mit Tetrazodiphenyl wie die rückständigen Färbungen. Doch sind die Produkte infolge ihrer Schwerlöslichkeit nicht mehr auf die Faser zu bringen, ähnlich wie dies vom Resorcin und Tetrazodiphenyl (diese Z. 21, 2218 [1908]) berichtet wurde. Es ist also unter allen Umständen, um derartige Färbung zu erhalten, eine Vorfärbung mit Ri notwendig und in zweiter Linie dessen Umwandlung auf der Faser.

Jedenfalls können die tiefdunkelbraunen Nuancen nur auf der Faser erhalten werden, die sich

durch große Beständigkeit namentlich gegen Säurebehandlung auszeichnen. Dabei ist es gleichgültig, ob diese durch Nachbehandlung der extrahierten Faser mittels Tetrazodiphenyl entstanden, oder ob die Baumwollen- oder Seidenfaser von neuem mit dem Extrakt behandelt und in zweiter Linie die so erhaltenen Färbungen mit Tetrazodiphenyl entwickelt werden.

Es liegen Färbungen dieses Extraktes auf Seide und Baumwolle vor, aus einem Bade erhalten, welches diese nur ganz schwach angefärbt erscheinen läßt. Und doch entsteht bei der Nachbehandlung mit Tetrazodiphenyl eine satt braune Nuance. Man hüte sich dabei, einen Überschuß von Tetrazodiphenyl anzuwenden, da dieser der braunen Nuance einen gelblichen Stich erteilt. Dies röhrt von der Aufnahmefähigkeit der Seidenfaser für Tetrazoverbindungen im allgemeinen her bzw. der Bildung einer beachtenswerten gelben Nuance, wenn gleichzeitig etwas Alkali zugegen ist; darüber später.

Behufs Isolierung des in dem Extrakt gelösten Umwandlungsproduktes kann dasselbe sauer mit Kochsalz gefällt werden. Dasselbe wurde nunmehr mit dem FL verglichen, welches direkt bei der Resorcin-Schmelze entsteht und nach Entfernung von Ri im Filtrat erhalten wird. Die schwach essigsäure Lösung dieses FL färbt Baumwolle und Seide schwach gelblich, mit Stich ins Rötliche, um dann mit einigen kleinen Tropfen Tetrazodiphenyl erst sauer, dann alkalisch nachbehandelt, sich in Braun zu verwandeln, namentlich gilt dies von der Seidenfärbung. Um jede Spur Ri zu entfernen, auf welches vielleicht die schwach rötliche Färbung schließen ließe, wurde die vorhergehende erwähnte FL-Lösung nochmals ausgesalzen und das hellgelbe grünfluoreszierende Filtrat in gleicher Weise wie vorher mit Baumwolle, Wolle und Seide behandelt. Während Wolle und Baumwolle bei der Nachbehandlung mit Tetrazodiphenyl fast vollkommen versagen, wurde auf Seide eine ziemlich starke Braufärbung erhalten. Die Seide ist somit befähigt, aus den aller dünnsten Lösungen noch so viel FL aufzunehmen, um genügend starke ansehnliche Braunuane zu bewirken.

Nur darf die Anwesenheit von FL bei der artigen verdünnten Lösungen nicht ausschließlich nach der grünen Fluoreszenz beurteilt werden, die auch kleinen Beimengungen zugeschrieben werden kann, die nicht mehr mit Tetrazodiphenyl reagieren.

Wenn trotzdem mit letzterem Färbungen erhalten werden, so sind einige Fehlerquellen daran die Schuld, auf die ich hier kurz eingehen möchte. Die eine Fehlerquelle ergibt sich aus der Eigenschaft des Tetrazodiphenyls, sich mit Natronlauge zu einem gelbbraunen Farbstoff zu zersetzen, der äußerst leicht auf Seide geht und diese schön gelb anfärbt, die andere in der Fähigkeit der Seide, Tetrazodiphenyl sowie andere Tetrazoverbindungen leicht direkt als solche aufzunehmen und trotz wiederholten eingehenden Waschens nicht wieder abzugeben. Bei einer Nachbehandlung mit Natronlauge tritt auch in diesem Falle Gelbfärbung der Seide ein. Daher kommt es, daß der Unterschied einer mit Tetrazophenyl allein behandelten Seidenprobe mit einer anderen, durch sogenannte verdünnte FL-Lösung, die aber kein FL mehr enthält, vor-

gebeizte nicht sehr groß ist, wenn die Nachbehandlung mit Natronlauge bei beiden erfolgte. Dafür spricht auch der Umstand, daß Wolle und namentlich Baumwolle versagen. Schließlich ist es eine Tatsache, daß die sogenannte verdünnte FL-Lösung durch wiederholte Seidenbehandlung von ihrer grünen Fluoreszenz nicht befreit werden kann. Aber trotzdem bleibt es unbestritten, daß immer, wo FL — frei von Ri — auf der Faser fixiert wird, bei sorgsamer Behandlung mit Tetrazodiphenyl ein sattes Braun entsteht. Bei später ausgeführten Versuchen wurde die sauer mit Tetrazodiphenyl behandelte Färbung gewaschen, um jeden Überschuß zu entfernen. Dabei stellte es sich dann heraus, daß die sauer erhaltene Färbung rot, die spätere mit Natronlauge behandelte, in Braun überging. Es sind also auch hier, wie zwischen Resorcin und Tetrazodiphenyl, zwei Phasen zu beobachten.

Ei n w i r k u n g v o n β - N a p h t h o l s u l f o s ä u r e a u f R e s o r c i n. 1 g β -Naphthol wurde einige Zeit mit 25 Tropfen monohydratischer Schwefelsäure bei 120—130° erhitzt, um die Disulfosäure zu bilden, und danach mit 2 g Resorcin bis zur sichtbaren Reaktion bei ca. 150° verschmolzen. Mit Wasser verdünnt und mit Soda-Lösung behandelt, geht eine kleine Menge Ri-Farbstoff in Lösung. Der bleibende Rückstand, mit Natronlauge und Soda-Lösung gekocht, löst sich gelbbraun. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich ein grauer Niederschlag ab, der nur in Natronlauge löslich ist und sich äußerlich als β -Naphthol erwies. Da sich derselbe schwer abfiltrieren ließ, wurde alles mit Salzsäure gefällt, abfiltriert und danach mit Soda-Lösung extrahiert. Da nun frisch gefälltes β -Naphthol nicht nur in verdünnter Soda-Lösung, sondern auch in Wasser löslich ist, so war in dem direkten Soda-Extrakt sowohl, wie auch nach der Verdünnung mit Wasser β -Naphthol zu verniutzen. Seide nimmt aus diesen verdünnten, schwach essigsäuren Lösungen einen Körper auf, der bei der Nachbehandlung mit 1 Tropfen Diazobenzol oder Tetrazodiphenyl leicht reagiert und der Seide eine orange bzw. violette Färbung erteilt. Ganz genau verhält sich β -Naphthol allein. Wird 1 g β -Naphthol in 5 ccm Natronlauge 1 : 5 gelöst, so kann eine Seidenprobe von ca. 0,5 g mit ca. 1—3 Tropfen dieser Lösung, die mit 10 ccm Wasser verdünnt sind, behandelt, erhebliche Mengen β -Naphthol aufnehmen, die auch durch eingehendes und wiederholtes Spülen nicht zu entfernen sind. Diazobenzol, Tetrazodiphenyl, p-Nitrodiazobenzol erzeugen auf einer so vorbehandelten Seidenprobe die bekannten Farbstoffe; namentlich der mit p-Nitrodiazobenzol behandelte Teil zeigt die Nuance des bekannten p-Nitranilinrots.

In dieser Beziehung ähneln sich die hier in Betracht kommenden Körper. Aber in einem Punkte zeigen sie eine bemerkenswerte Verschiedenheit. Während die β -Naphthol-Lösung auf Baumwolle nicht einwirkt, eine spätere Nachbehandlung mit Tetrazodiphenyl vollkommen versagt, läßt sich auf solcher Baumwolle, die eine Zeit mit dem vorher beschriebenen sodaalkalischen Filtrat der Schmelze behandelt wurde, eine ausgesprochene braune Nuance erzielen. Diese Lösung enthält also einen β -naphtholähnlichen Körper, denn die braune Färbung auf Baumwolle kann unmöglich von Resorcin

herühren, welches durch Fällen mit Säuren und Auswaschen entfernt wurde. Auch hier geben die Seidenfärbungen vollkommenen Aufschluß über die Verschiedenheit des fraglichen Körpers mit β -Naphthol und Resorcin.

Wird nämlich die in Frage stehende Lösung, die eine gelbliche Färbung und schwach grüne Fluorescenz besitzt, nur kurze Zeit mit Seide behandelt, so wird eine schwach gelblichgraue Färbung erhalten, die nach dem Spülen mit einigen Tropfen p-Nitrodiazobenzol eine dem Paranitranilinrot ähnliche Nuance entwickelt. Wird die so angefärbte Seidenfaser gut gespült, um jede Spur von p-Nitrodiazobenzol zu entfernen, mit 1 Tropfen einer Tetrazodiphenyllösung behandelt und gleichzeitig vorsichtig verdünnte Natronlauge zugefügt, so verwandelt sich die anfänglich rotorange Färbung in Braun. Dieses Verhalten zeigt die mit β -Naphthol allein behandelte Seide nicht, man mag die Verhältnisse wechseln wie man will. Beim Nachbehandeln mittels Tetrazodiphenyl kann das vorher auf der Faser entstandene Paranitranilinrot wohl etwas gelbstichiger werden, weil, wie ich schon vorher auseinandersetzte, Natronlauge Diazo- und Tetrazoverbindungen zu gelben Farbstoffen zersetzen, die mit Leichtigkeit von Seide aufgenommen werden.

Auch Resorcin läßt sich auf der Seidenfaser fixieren. Die p-Nitrodiazobenzolkombination wird durch Natronlauge violett, bei der Nachbehandlung mit Tetrazodiphenyl aber rotbraun — nicht braun.

Nach eingehender Wiederholung der Versuche kann kein Zweifel sein, daß sich ein Körper gebildet hat, der die Eigenschaften des Resorcins mit denen des β -Naphthols vereinigt. Er geht mit Soda leicht in Lösung, läßt sich aussalzen und findet sich infolge seiner größeren Löslichkeit in den Filtraten. Eine Beimengung, die sich gleich anfangs abscheidet, ist mehr braunrot gefärbt und zeigt eine grüne Fluorescenz. Diese zeigt der hier in Betracht kommende Körper nicht. Derselbe — β -N°-R — ähnelt äußerlich und frisch abgeschieden dem β -Naphthol und kombiniert wie dieses mit Di- resp. Tetrazoverbindungen.

Namentlich die Kombination mit p-Nitrodiazobenzol auf der Faser in saurer Lösung und die spätere Nachbehandlung mit Tetrazodiphenyl in natronalkalischer Lösung — unterscheidet diesen Körper β -N°-R scharf vom β -N° (β -Naphthol) und Resorcin. Während die β -N°-Färbung nur eine Nuance gelber wird, nimmt die β -N°-R-Färbung eine braune Nuance an.

Mit Resorcin kann dieser Körper kaum verglichen werden, obwohl eine gewisse Ähnlichkeit darin besteht, daß auch Resorcin durch Tetrazodiphenyl in alkalischer Lösung in ein Braun übergeht (diese Z. 21, 2218 [1908]).

Werden Baumwolle und Seide gleichzeitig in einem Bade mit β -N°-R behandelt, so fallen die Seidenfärbungen immer stärker und ansehnlicher aus. Denn aus ganz verdünnten sodaalkalischen β -N°-R-Lösungen kann Seide noch den größten Teil der Substanz ausziehen, und es wurden noch stets schließlich satte Braufärbungen erhalten.

Die Kombination des β -N°-R mittels p-Nitrodiazobenzol scheint sich entsprechend seiner Natur in zwei Phasen zu vollziehen. Eine β -N°-R-Färbung

auf Seide wird durch 1—2 Tropfen einer p-Nitrodiazobenzollösung falls die Einwirkung sauer, in der Kälte und nur kurze Zeit dauert, zunächst orange gefärbt, welche Nuancen sich später bei gelindem Erwärmen unter Hinzufügung noch einiger Tropfen der Nitrodiazoverbindung in eine rotorange Nuance umsetzt. Es scheint also zunächst das Resorcin zu reagieren, später der β -Naphtholrest.

Es sind nun weiter eine große Anzahl von Versuchen angestellt worden, die zeigen, daß, wie β -Naphthol, sich auch andere phenolartige Körper: α -Naphthol, Resorcin, Salicylsäure aus ihrer Lösung gleichfalls auf Seide fixieren und auf der Faser nach gutem Auswaschen mit Diazo- bzw. Tetrazoverbindungen zu Farbstoffen entwickeln lassen. Die so erhaltenen Färbungen sind meines Erachtens sehr bemerkenswert, denn es lassen sich auf diese Weise Nuancen vom zartesten Rosa bis zum tiefsten Braunrot, vom lichtesten Rotblau bis fast zum Schwarz erhalten. Daß es je gelingen wird, dieser Methode des Seidefärbens eine praktische Verwendung in der technischen Seidenfärberei zu verschaffen, glaube ich nicht, denn die Abneigung von alten bewährten Verfahren mit Hilfe der vorhandenen Seidenfarbstoffe abzugehen, ist zu groß. Einmal erscheint diese Methode zu umständlich und zu teuer; dann soll sie das Nuancieren erschweren, und schließlich braucht man keine all zu echten Färbungen für Seide.

Jedenfalls aber haben diese zahlreichen Versuche einen weiteren bemerkenswerten Unterschied mit dem neuen Körper β -N°-R ergeben. Während nämlich die mit α - oder β -Naphthol vorgebeizte Seide in saurer Lösung fast momentan mit 1 Tropfen Tetrazodiphenyl reagiert, vollzieht sich diese Reaktion auf der mit β -N°-R behafteten Seide äußerst langsam, auch sind die Nuancen im letzteren Falle viel gelber.

Im großen ganzen konnten aus der Schmelze 3 Körper isoliert werden:

1. ein dem früheren R ähnliches Produkt, welches vielleicht dem Resorcin allein seine Entstehung verdankt;
2. das in Soda leicht lösliche β -N°-R, welches sauer sehr schwer mit Tetrazodiphenyl reagiert und wenig gefärbt ist;
3. ein gelbes Produkt, welches mit p-Nitrodiazobenzol einen gelben Farbstoff gibt.

Das letzte in Natronlauge unlösliche Produkt ist nur als ein mit anorganischen Körpern verunreinigtes 2. oder 3. anzusehen.

Das Resultat des Versuchs ergab also, daß — abgesehen von einem kleinen harzigen, braungefärbten Anteil — der größte Teil mit Soda leicht in Lösung geht und die neue Verbindung β -N°-R darstellt.

Wenn schon anfangs von der Eigenschaft der Seidenfaser, leicht Tetrazoverbindungen zu fixieren, gesprochen wurde, so ist dies der Entwicklung bzw. der Reihenfolge der Beobachtungen vorgegriffen. Denn erst viel später, nachdem die vorher beschriebenen Versuche längst gemacht waren, namentlich das Fixierungsvermögen der Seide für β -N°-R und phenolartige Körper festgestellt war, wurde die Umkehrung versucht. Diese ergab sich aus der Beobachtung, daß mit Naphthol gebeizte Seide bei der Nachbehandlung mit Tetrazodiphenyl verschiedene Nuancen zeigte, je nachdem letzteres

direkt im Überschuß oder so langsam und vorsichtig angewandt wurde, daß ein erneuter Zusatz erst nach vollständigem Verschwinden der vorher zugesetzten Probe erfolgte. Es ist klar, daß hier die sogenannten Zwischenprodukte sich geltend machten. Es konnte nicht ausbleiben, zu erkennen, daß die Seide imstande war, eine über das zur Bildung eines Zwischenproduktes notwendigen Menge Tetrazodiphenyl aufzunehmen bzw. auch ohne vorherige Beizung mit Naphthol von der Seidenfaser fixiert zu werden.

Die weitere Folge war die Herstellung einer großen Anzahl von Seidenfärbungen bzw. die Ausarbeitung einer neuen Seidefärbmethode auf dieser Grundlage. Es kamen dabei die gebräuchlichen Diazo- und Tetrazoverbindungen zur Anwendung, die bei der Nachbehandlung mit den üblichen Phenolen und Aminen zu einer großen Anzahl von Färbungen führte, die sich durch die Vielseitigkeit und Schönheit der Nuancen auszeichneten. So z. B. die Kombination p-Nitrodiazobenzol, vorgebeizt und mit salzaurem α -Naphthylamin nachbehandelt, die ein prachtvolles seifen-namentlich aber hervorragend lichtechtes Carmoisin ergab.

Wird eine mit Tetrazodiphenyl vorgebeizte Seidenprobe in gleicher Weise behandelt, so entsteht die blaue Nuance des salzauren substantiven Azofarbstoffs, dessen blaue Nuance auf der Seidenfaser sich trotz rücksichtsloser Behandlung derselben bis jetzt nach einem Jahr ziemlich gut erhalten hat. Eine Wind und Wetter, Regen preisgegebene Färbung braucht lange Zeit, um ihre Nuance zu verlieren; eine kurze Nachbehandlung mit ganz verdünnter Salzsäure stellt sie schnell wieder her.

Daß die Nuancen mittels Dianisidin besonders blaustrichig ausfallen braucht nicht besonders hervorgehoben zu werden.

Ich habe mir viel Mühe gegeben, während eines Jahres der beschriebenen neuen Seidefärbmethode einen Eingang in die Technik zu verschaffen. Vergebens. Die ablehnenden Gründe erwähnte ich schon früher. Die Anilinfarbenfabriken lehnen dieselbe aus dem naheliegenden Grunde ab, daß sie nur ein Interesse daran hätten, fertige Farben zu verkaufen, nicht Methoden, die die Fabrikation bzw. den Verkauf fertiger Farbstoffe unterbinde. Eine Seidenfärberei hatte wohl Lust, meine Sache zu prüfen, wenn ich derselben nach beigefügtem Muster ein Grün herzustellen imstande wäre.

Ich habe ferner im hiesigen bakteriologischen Laboratorium eine Anzahl pathogener und nicht-pathogener Bakterien nach meiner Methode zu färben versucht und auffallenderweise nicht die Spur einer Färbung erhalten. Die große Verwandtschaft des Bakterienkörpers zu den sogenannten basischen Farbstoffen, die Abneigung, sich mit substantiven Farbstoffen anzufärben, ließen eine gewisse Ähnlichkeit mit der Seidenfaser erhoffen, was nach den negativen Versuchen sich als irrig erweist.

Zum Schluß bemerke ich noch, daß auch Kunstseide sich in gleicher Weise wie die Naturseide mit Hilfe der Methode färben läßt.

[A. 115.]

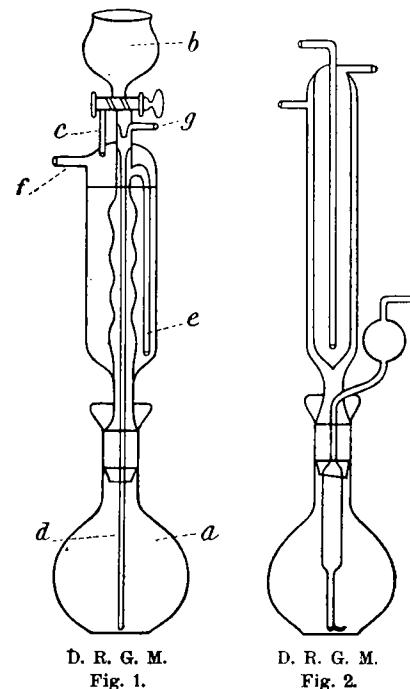
Neue Apparate zur Schwefel- und Kohlenstoffbestimmung in Eisen und Stahl.

Von D. A. WENNMANN.

(Eingeg. 26/8. 1911.)

1. Schwefelbestimmungsapparat.

Es ist vielfach bei Schwefelbestimmungen üblich, daß man die Substanz in konz. Säure löst. Dieses erfordert jedoch ein Durchleiten der Gase durch Wasser. — Zum Kühlenden der Gase ist ein fortwährendes Fließen des Kühlwassers gar nicht erforderlich, sondern meine Versuche haben ergeben, daß sich der Zu- und Abfluß vollständig erübrigert, und daß durch eine einmalige Füllung des Kühlers mit Wasser die Gase unter vollständiger Kondensation der Salzsäuredämpfe absorbiert werden.



D. R. G. M.
Fig. 1.

D. R. G. M.
Fig. 2.

Häufig werden aber auch beim Lösen in verd. Säure, um die Schlauchverbindungen für den Zu- und Abfluß zu sparen, die Gase durch Wasser geleitet. Obenstehender Apparat, Abb. 1, eignet sich für beide Zwecke außerordentlich gut, und man erspart hierbei die sonst beim Lösen in konz. Säure übliche Waschflasche, sowie Zu- und Abflüsse und die dazu erforderlichen Schlauchverbindungen. —

Die Handhabung des Apparates ist folgende: Man bringe die Probe mittels Einfülltrichters in den Lösungskolben a und lasse den Kühler bis zur obersten Kugel voll Wasser laufen, indem man den Hahn so stellt, daß dasselbe durch Röhrchen e einfließen kann.

Durch eine weitere Umdrehung lasse man die Salzsäure durch Röhrchen d in den Lösungskolben einfließen. Alsdann verschließe man den Hahn.

Die aufsteigenden Gase werden mittels Röhrchen e durch Wasser geleitet und entweichen oben durch Röhrchen f. Mit letzterem verbindet man ein Kugelrohr und leitet die Gase hierdurch weiter