

Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Band, S. 297—312

Aufsatzteil

26. Mai 1914

Zur Theorie der Wollfärbungen I.

Orientierende Versuche über die Zusammensetzung und das Färbevermögen der Wolle.

Von K. GEBHARD.

(Eingeg. 21./8. 1914.)

Die Kenntnis der Zusammensetzung des Komplexes Farbstoff-Faser, den wir schlechthin als „Färbung“ bezeichnen, besitzt nicht nur theoretisches Interesse, sondern ist auch — wie ich dies bei Baumwollfärbungen gezeigt habe¹⁾ — von großer Wichtigkeit für die Herstellung echter Färbungen. Die Echtheit einer Färbung hängt nämlich nicht nur von der Konstitution und dem chemischen Verhalten des betreffenden Farbstoffes²⁾, sondern auch von dem Aufbau des gesamten Komplexes Farbstoff-Faser ab. Und welcher bedeutenden Einfluß gerade die chemische Natur der Faser auf die Echtheitseigenschaften ausübt, lehrt die ganz verschiedene Haltbarkeit eines und desselben Farbstoffes auf verschiedene Fasern. So ist z. B. die Lichtechtheit von Methylenblau auf Wolle schlecht³⁾, auf Tannin-Antimon gebeizter Baumwolle dagegen sehr gut, ebenso auf Gelatine, auf Oxy-cellulose wiederum sehr schlecht. Der Einfluß der Faser auf die Echtheit einer Färbung macht sich auch bei Nachbehandlungen zu Verbesserung der Echtheit geltend. U. a. wird die Lichtechtheit vieler Farbstoffe auf Baumwolle durch eine Nachbehandlung mit metaphosphorsaurem Na und Glucose⁴⁾ verbessert, auf Wolle dagegen nicht.

Zur Klarstellung der hier in Betracht kommenden Verhältnisse ist als nächstes Ziel die Kenntnis der Zusammensetzung und des Färbevermögens der einzelnen Fasern notwendig⁵⁾. Über die orientierenden Versuche bei Wollfärbungen in dieser Richtung soll im folgenden berichtet werden.

Zur Feststellung der Zusammensetzung der Wolle und der Gruppen bzw. chemischer Individuen, welche das Zustandekommen der Bindung Faser-Farbstoff ermöglichen, sind zwei verschiedene Wege eingeschlagen worden. Einerseits wurde versucht, direkt die Konstitution der Wolle zu ermitteln, andererseits wurde das Verhalten bekannter Spaltprodukte der Eiweißkörper oder diesen nahestehenden Verbindungen Farbstoffen gegenüber untersucht.

I. Spaltprodukte der Wolle.

Die ersten Untersuchungen in dieser Richtung verdanken wir C h a m p i o n (Compt. rend. 72, 330 [1871]), der eine Verbindung aus Wolle isolierte, welche den Charakter einer Amidocarbonsäure besaß, und die er als Lanuginsäure bezeichnete. Die Lanuginsäure zeigte die empirische Zusammensetzung 38 C, 30 H, 5 N, 20 O. Nun machten aber K n e c h t und A p p l e y a r d⁶⁾ darauf aufmerksam, daß die Formel nicht zutreffend sein könne, da die Substanz ca. 3% S enthält. Diese Forscher nahmen das Studium der Lanuginsäure von neuem auf⁷⁾; sie isolierten die Säure durch Lösen von Wolle in kochendem Barytwasser,

¹⁾ Chem.-Ztg. 1913, 601 ff.

²⁾ Über die Relativität des Begriffs „Echtheit eines Farbstoffes“, s. loc. cit.

³⁾ Daß hierbei die Reduktionswirkung der Wolle nicht ausschlaggebend ist, lehren die Versuche von H a r r i s o n, J. Dyers & Co. s. f. Chem.-Ztg. 1913, 601.

⁴⁾ D. R. P. 255 117; Angew. Chem. 26, II, 152 (1913). D. R. P. 257 876 [M]. Angew. Chem. 26, II, 264 (1913).

⁵⁾ Die Untersuchungen über Baumwollfärbungen sind noch nicht abgeschlossen, es schien jedoch zweckmäßig, zunächst bei verschiedenen Fasern Erfahrungen zu sammeln, da beim Studium der Textilfasern infolge ihres kolloidalen Charakters die zweckmäßigsten Untersuchungsmethoden erst festgestellt werden müssen.

⁶⁾ Ber. 22, 1122 (1889).

⁷⁾ Ber. 21, 2804 (1887); 22, 1122 (1889); 31, 3484 (1913).

worauf das Barium durch Kohlensäure entfernt, die Lanuginsäure mit Bleiacetat gefällt und der ausgewaschene Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt wurde. Das Filtrat lieferte beim Eindampfen zur Trockene die Lanuginsäure als bräunlichgelbe Masse, die zu einem leichten schmutziggelben und in heißem Wasser leicht löslichen Pulver zerreibbar war. Die wässrige Lösung fällte die sauren, sowie die basischen Farbstoffe, unter Bildung tiefgefärbter Lacke; ferner bildete sie Niederschläge mit Gallusgerbsäure, Kaliumbichromat und den Acetaten von Aluminium, Chrom, Eisen und Kupfer.

Da die Existenz dieser Lanuginsäure problematisch schien, wurden diese Versuche nachgearbeitet und folgendes festgestellt:

1. Die Champion-Knechtsche Lanuginsäure ist überhaupt kein einheitlicher Körper, denn je nach den Fällungsbedingungen schwankt ihre Zusammensetzung bedeutend⁸⁾.

2. Löst man Wolle in warmer verdünnter Sodalösung und säuert an, so entweicht H₂S, und man erhält einen grünlichweißen, amorphem Niederschlag, welcher in Wasser vollständig unlöslich ist, außerdem eine braune kolloidale Lösung. Die Zusammensetzung des Niederschlages und der kolloidalen Lösung ist abhängig von der Natur der Säure und ihrer Konzentration. Der grünlichweiße Niederschlag wurde bei Anwendung von so viel Salzsäure erhalten, als gerade genügte, um eine starke Fällung zu erzielen; bei einem Überschuß von Salzsäure entsteht ebenfalls zuerst ein grünlichweißer Niederschlag, der aber an der Luft schnell schmutziggelb wird (wahrscheinlich die Knechtsche Lanuginsäure); er muß also in diesem Falle einen leicht autoxydablen Körper enthalten. Versetzt man das in ersterem Falle erhaltene braune kolloidale Filtrat mit Schwefelsäure, so fällt eine geringe Menge eines kanariengelben Niederschlages.

Diese Versuche lassen jedenfalls klar erkennen, daß es eines systematischen und eingehenden Studiums bedarf, um die einzelnen Bestandteile der Wolle zu trennen. Es erübrigt sich daher, Analysenresultate anzugeben, ebenso wurde von der näheren Charakterisierung der Bestandteile abgesehen.

Die aus der alkalischen Lösung der Wolle mit Säure gefällten Niederschläge wurden nach den beim Färben der Wolle üblichen Methoden mit basischen und sauren Farbstoffen angefärbt, und die kolloidale Lösung mit den Farbstofflösungen versetzt, neutralisiert bzw. angesäuert und aufgekocht. Ferner wurden noch einige Reaktionen gemacht, um die chemische Natur der Spaltstücke näher zu charakterisieren. Die folgende Tabelle I. zeigt das Ergebnis.

Aus diesen Versuchen geht jedenfalls mit Sicherheit hervor, daß es entgegen den Angaben von K n e c h t und S u i d a (Z. physiol. Chem. 50, 174 [1906]) nicht die leicht löslichen und abspaltbaren kolloidalen Produkte der Wolle sind, welche für die Fixierung der Farbstoffe in Betracht kommen, sondern die unlöslichen amorphem. Bei einigen Farbstoffen, z. B. Amidonaphtholrot, ist allerdings zur vollständigen Fixierung noch der durch überschüssige Salzsäure oder durch Schwefelsäure fällbare kanariengelbe Niederschlag notwendig. Diese das färberische Verhalten der Wolle betreffenden Ergebnisse decken sich ganz mit den auf anderem Wege gefundenen.

Kocht man nämlich Wolle mit ganz verdünnter Sodalösung (13 ccm einer Lösung von 40 g Na₂CO₃ in 1000 g H₂O) und säuert an, so findet eine sehr starke und schnelle Farbstoffaufnahme statt; außerdem wird die Aufnahme-

⁸⁾ Übrigens erwähnen auch K n e c h t und A p p l e y a r d schon, daß es von Einfluß sei, ob mit Bleiacetat oder mit Bleinitrat gefällt wird. [Ber. 22, 1121 (1889)]. Siehe auch S k r a u p und K r a u s e, Partielle Hydrolyse von Proteinen durch Schwefelsäure. Wiener Monatshefte 31, 143 (1910); 1, 1932.

Tabelle I.

	NaOH	Amidonaphtholrot 2 B + H ₂ SO ₄	Malachitgrün + NaCl	H ₂ SO ₄	Fehlingsche Lösung	Diazotiert und mit β-Naphthol- gekuppelt	Ca(OCl) ₂
Niederschlag grünlich	Löst sich gelbgrün	Roter flockiger Niederschlag	Fällt sofort grüner flockiger Niederschlag		Bei Erwärmen grün. Keine Reduktion, sondern grünes Kupfersalz	Diazotiert: reingelb. Gekuppelt: violett	Bei Erwärmen über Gelb nach Weiß
Braunes Fil- trat schwach sauer	Löst sich gelbrot	Trübung; auf Zusatz von H ₂ SO ₄ stärker werdend, aber keine Fällung (Säure- wirkung); Filtrat stark kirschrot; auf dem Filter nur Spuren eines Nieder- schlages	+ CH ₃ COO Na (um Mineralsäure abzustumpfen) gelbgrüne Lösung	Starke gelbe Trübung; filtriert: gelbe Lösung und geringe Mengen eines gelben Niederschlages	Sofort weinrot und undurchsichtig	Diazotiert: brauner Niederschlag. Gekuppelt: olivgrün	Weißer Niederschlag, gelbe Lösung. Bei Erwärmen starke Schaum- bildung

fähigkeit von Bichromat erhöht. Wiederholt man die Operation der Sodasäurebehandlung öfters, so zeigt es sich, daß bei einigen Farbstoffen die Seifenechtheit verschlechtert wird, und zwar sind es die gleichen Farbstoffe, welche mit dem grünweißen Niederschlag die nicht waschechten Lacke liefern (u. a. Amidonaphtholrot). Dagegen werden andere saure Farbstoffe, wie Chrysamin R und basische Farbstoffe tadellos fixiert. Außerdem ist die Reaktionsfähigkeit der so behandelten Wolle der Acetylierung und Diazotierung gegenüber bedeutend gesteigert. Die kolloidalen Bestandteile maskieren also die für die Reaktionsfähigkeit der Wolle charakteristischen Gruppen.

Tabelle II.

	Mit verdünnter Sodalösung gekocht, dann gesäuert
Azowollblau C	Bedeutend schöneres und kräftigeres Blau, dagegen Waschechtheit sehr verschlechtert, und zwar um so mehr, je kräftiger die Einwirkung von Na ₂ CO ₃ war
Chrysamin R	Etwas kräftiger angefärbt
Amidonaphtholrot	Waschechtheit bedeutend schlechter
Malachitgrün	Kräftiger angefärbt
Fuchsin O	Kräftiger angefärbt

Der in der Wolle befindliche und durch Alkali leicht abspaltbare Schwefel vertritt nach Prudhomme (Färberztg. [Lehne] 1898, 346) den Sauerstoff der Carboxylgruppe. Da aber durch Alkalibehandlung der Schwefel entfernt und die Amidogruppe reaktionsfähiger wird, so wäre es möglich, daß der Schwefel in persulfidartiger Form zwischen den beiden Amidogruppen steht. Außerdem könnte der Schwefel aus Cystin stammen, welches in dem Keratin der Wolle enthalten sein soll und beim Kochen mit Alkali einen Teil seines Schwefels abgibt.

Ferner soll Wolle Thiomilchsäure enthalten (Hofmeister, Beiträge 3, 184 [1902]), so daß es sich bei dem leicht abspaltbaren Schwefel möglicherweise um ein Disulfid der Thiomilchsäure handelt (loc. cit.). Mittels Farbenreaktionen (FeCl₃; CuSO₄) war letztere jedoch nicht nachzuweisen. Auch diese Frage bedarf noch der Aufklärung.

II. Vergleich des chemischen und färberischen Verhaltens von Spaltungsprodukten der Eiweißkörper mit dem der Wolle.

Der zweite Weg, nämlich das Verhalten von Spaltungsprodukten der Eiweißkörper und diesen nahe stehenden Verbindungen Farbstoffen und Beizen gegenüber zu untersuchen, wurde von Suida und Gelmo eingeschlagen⁹⁾. Durch Prüfen der in der Tabelle III aufgeführten Körper unter den beim Färben der Wolle üblichen Bedingungen gelangt Suida¹⁰⁾ zu dem wichtigen Resultat, daß das Fällungsvermögen für saure und basische Farbstoffe nur den aromatischen Amidosäuren (aromatischer Kern am Stickstoff) zukommt.

Mit der Erkenntnis, daß eine aromatische Amidosäure

in der Wolle vorhanden ist, welche in erster Linie das Färbevermögen bedingt, war eine gute Grundlage geschaffen, auf der weiter gearbeitet werden konnte. Welche Amidosäure oder Säuren nun tatsächlich in der Wolle enthalten sind und für die färberischen Eigenschaften in Betracht kommen, läßt sich dadurch feststellen, daß man die in der Wolle vermuteten Verbindungen in Parallele mit der Faser chemischen Eingriffen unterwirft. Hinsichtlich des Ausfalles der Reaktionen ist jedoch zu berücksichtigen, daß in der Wolle die einzelnen Gruppen größtenteils maskiert sind, die Reaktionsfähigkeit der Wolle also vielfach geringer oder anders sein wird, als die der einfachen Spaltstücke. So gibt z. B. in Alkali gelöste und mit Säure ausgefällte Wolle sehr schön die Biuretreaction (vgl. Tab. I.), während die Wollfaser sie nicht gibt. (Auch Coheime erwähnt, daß die Biuretreaction durch Gegenwart anderer Körper verdeckt werden kann.) Erhält man daher eine Reaction mit einem vermuteten Spaltstück, nicht aber mit Wolle selbst, so ist es immerhin sehr gut denkbar, daß das Spaltstück trotzdem in der Wolle vorhanden ist; im umgekehrten Falle ist man dagegen berechtigt, auf Abwesenheit des betreffenden Spaltstücks zu schließen.

Unter Zugrundelegung der Suidaschen Versuche (vgl. Tabelle III) war zunächst das Verhalten von Anthranilsäure und Phenylglycin einem genaueren Vergleich mit Wolle zu unterziehen, ferner Tyrosin und Tryptophan, da letztere durch Hydrolyse leicht abspaltbar sind, und nach Ansicht von Suida¹¹⁾ die leicht hydrolysierbaren Spaltstücke der Wolle einerseits für das Färbevermögen in Betracht kommen, andererseits die Reaction der Wolle mit salpetriger Säure bedingen. Dies ist jedoch nicht zutreffend, da sowohl die Haltbarkeit einer Färbung durch längeres Kochen mit verdünnten Säuren nicht verschlechtert wird, als auch die Reaction mit salpetriger Säure nur um so schneller und energischer eintritt. Bei Berücksichtigung dieses Umstandes, sowie des Färbevermögens (s. Tab. III) und des Verhaltens bei der Einwirkung von salpetriger Säure und der Acetylierung¹²⁾ (s. Tab. IV) können Tryptophan und Tyrosin als Farbstoff fixierende Bestandteile nicht in Frage kommen.

Tabelle IV.

	Einwirkung von HNO ₂ und Kupplung		Acetylierung
	Einwirkung von HNO ₂	Kupplung mit β-Naphthol in alk. Lösung	
Tyrosin	gelb und starke Gasentwicklung	rotbraune Lösung	gelb
Phenylglycin . .	gelbbraun dann weiß	rote Lösung	braun
Anthranilsäure .	gelb	roter Nieder- schlag	rotbraun
Wolle	gelb	rotviolett	dunkelbraun

¹¹⁾ Z. physiol. Chem. 50, 202 (1906).

¹²⁾ Ich komme auf diese Reaktionen im folgenden zurück; an dieser Stelle führe ich nur die Farbreaction an.

⁹⁾ Wiener Monatshefte 25, 1107; 26, 413, 855; 27, 225; Z. physiol. Chem. 50, 174 (1906).

¹⁰⁾ Z. physiol. Chem. 50, 174 (1906).

Tabelle III.

Eine wässrige Lösg. oder Suspension von	Gibt mit einer wässrigen Lösung der salz. Salze der basischen Farbstoffe	Gibt mit einer warmen wässrigen Lösg. von Pararosanilin	Gibt mit einer neutralen wässrigen Lösung der sauren Farbstoffe	Gibt mit einer wässrigen Lösung der Farbsäuren	Gibt mit einer wässrigen Lösung von Aluminium oder Chromsulfat	Gibt mit einer wässrigen Lösung von Aluminiumacetat	Gibt mit einer wässrigen Lösung von Tannin
Glykokoll . . .	—	—	—	—	—	—	—
Alanin	—	—	—	—	—	—	—
Leucin	—	—	—	—	—	—	—
Tyrosin	—	—	—	—	—	—	—
Phenylalanin . .	—	—	—	—	—	—	—
Sarkosin . . .	—	—	—	—	—	—	—
Phenylglycin	Niederschlag	Prächtige metallglänz. Krystalle	—	Intensiv gefärbte Krystalle	—	Niederschlag	—
Phenylglycinyphenylglycin	Niederschlag	Prächtig metallglänz. Masse	Niederschlag	Niederschlag	—	Niederschlag	—
Phenylamino-diessigsäure	Niederschlag	Metallglänzende Krystalle	—	—	—	Niederschlag	—
Phenylglycin-o-Carbonsäure	Niederschlag	—	—	—	—	Niederschlag	—
α-Naphthylglycin	Niederschlag	—	—	—	—	—	—
Kreatin	—	—	—	—	Niederschlag	—	Niederschlag
Argininnitrat	—	—	Erst nach Zusatz von Natriumacetat eine Krystallisation	In einigermaßen konzentrierter Lösg. eine schwer lösliche Krystallisation	Beim Kochen in einer mit NaCl versetzten Lösung entsteht ein dicker Niederschlag	—	Trübung
Histidin-chlorhydrat	—	—	—	Krystallinischer Niederschlag	—	—	—
Cystin	—	—	—	—	—	—	—
Asparaginsäure	—	—	—	—	—	—	—
Asparagin	—	—	—	—	—	—	—
Glutaminsäure	Mit den meisten bas. Farbstoffen schwer od. unlösl. Niederschläge	—	—	—	—	—	—
Tryptophan	Schwache Trübg.	—	—	—	—	—	—
Oxanylsäure	Schwache Trübung	Krystallinischer Niederschlag	—	—	—	—	—
Amidodiphenyl-oxaminsäure	—	—	—	—	—	—	—
Anthranilsäure	Niederschlag	Schwer lösliche krystallinisch. Masse	—	Gefärbte Krystalle	—	Niederschlag	—
Acetantranilsäure	Krystallinischer Niederschlag	Goldglänzende Masse	—	—	—	Niederschlag	—
Anthranilsäuremethylester	Angefärbtes Öl	—	—	Goldglänzendes Öl	Beim Erwärmen dicker Niederschlag	Beim Erwärmen dicker weißer Niederschlag	—
m-Aminobenzoesäure	Niederschlag	—	—	Krystallinischer Niederschlag		—	—
p-Aminobenzoesäure	Niederschlag	—	—	Krystallinischer Niederschlag		—	—
Aminophenyl-pyrazolon-carbonsäure	Niederschlag	Niederschlag	Niederschlag	Niederschlag	—	—	—

Also auch die Einwirkung von salpetriger Säure, sowie von Essigsäureanhydrid weisen ebenso wie das Färbvermögen darauf hin, daß Phenylglycin und speziell Anthranilsäure in ihrem Verhalten der Wolle am nächsten stehen. Trotzdem würde ich bei der komplizierten Zusammensetzung der Wolle diese orientierenden Versuche noch nicht für ausreichend halten, wenn nicht, wie ich weiter unten zeigen werde, das chemische Verhalten der Anthranilsäure bzw. ihrer Derivate in jeder Beziehung dem der Wolle entspräche.

Zunächst wurde versucht, einen Anhalt zu gewinnen, ob es sich um einfache Aminosäuren handelt oder um Ketten von Aminosäuren, wie sie Fischer im Eiweiß nachgewiesen, und welche Gruppen dieser Aminosäuren im speziellen das Färbvermögen bedingen. Da die größere oder geringere Löslichkeit von Verbindungen von der Größe des Moleküls abhängig ist, derart, daß Salze hochmolekularer Säuren oder Basen meist schwerer löslich sind, als solcher Körper mit niedrigerem Molekulargewicht, so wurde als nächster Schritt eine Verdopplung von Phenylglycin und Anthranilsäure ins Auge gefaßt. Phenylglycinyphenylglycin bildet in der Tat Niederschläge mit Farbstoffen (s. Tab. III). Bei der Einwirkung verschiedener Reagenzien verhielt sich diese Verbindung jedoch anders als Wolle; dagegen besitzen wir in der Anthranoylanthranilsäure eine Verbindung, welche in weitgehendstem Maße dieselben Reaktionen und das gleiche Verhalten wie die Wolle zeigt. Unter anderem kommt diesem Körper eine bemerkenswerte, ganz ohne Analogie dastehende charakteristische Eigenschaft zu: beim Diazotieren und Behandeln mit NaOH entsteht ein Triazon, welches in verdünnter salzsaurer Lösung mit β -Naphthol kuppelt! Genau das gleiche Verhalten zeigt Wolle. Ebenso decken sich die bei der Acetylierung und Oxydation der Anthranoylanthranilsäure gemachten Erfahrungen, gänzlich mit dem Verhalten der Wolle bei diesen Reaktionen, und die färberischen Eigenschaften der Wolle können unter Zugrundelegung der Anthranoylanthranilsäure weitgehender erklärt werden als bisher. Sollte trotzdem die Anthranoylanthranilsäure nicht der Hauptbestandteil der Wolle sein, so muß man jedenfalls eine sehr ähnliche Gruppenverteilung in der Wolle wie in dieser Säure annehmen.

Die Anthranoylanthranilsäure wurde von Mohr und Köhler (Ber. 39, 1057 [1906]) als Nebenprodukt der Isatosäuredarstellung nach dem D. R. P. 127 138, sowie bei der Anthranilsäuredarstellung nach dem D. R. P. 55 988 erhalten. Nach der Methode, nach der E. Fischer und Curtius die Vereinigung aliphatischer Aminosäurereste realisierten, gelang es zwar nicht, die Anthranoylanthranilsäure herzustellen, wohl aber durch Vereinigung des o-Nitrobenzoylchlorids mit Anthranilsäure und nachfolgender Reduktion (Liebigs Ann. 351, 268 [1907]).

Bevor ich nun den Parallelismus im Verhalten der Wolle einerseits, der Anthranoylanthranilsäure andererseits bei verschiedenen chemischen Eingriffen genauer zeigen, und die Ursache des Färbvermögens der Wolle darlegen werde, möchte ich einiges über die Technik der Versuche vorausschicken.

Wird die Wolle einem chemischen Eingriff unterworfen, so ist es durchaus erforderlich, durch geeignete Lösungsmittel dafür zu sorgen, daß nach Beendigung der Reaktion die überschüssige Substanz und ein eventuell vorhandenes Kondensationsmittel vollständig entfernt wird. Andernfalls darf man nicht erwarten, ein geändertes Färbvermögen zutreffend beurteilen zu können, denn es handelt sich dann möglicherweise nur um Säure- oder Alkaliwirkung, wie es bei manchen früheren Arbeiten ganz offensichtlich der Fall ist (s. w. u.).

Wird das Färbvermögen einer Faser studiert, so ist es von grundlegender Wichtigkeit, auch die Echtheitseigenschaften zu prüfen, denn es kann z. B. die Affinität zu Farbstoffen anscheinend unverändert, dagegen die Waschechtheit stark verschlechtert sein; mit anderen Worten: die Affinität ist geringer geworden. Hinsichtlich des Färbens ist zu bemerken, daß stets normal ausgefärbt wurde. Wenn die Echtheitseigenschaften eine wesentliche Änderung er-

fahren haben, so wurde dies hervorgehoben, andernfalls entsprechen sie denen der normalen Färbung.

III. Reaktionen zur Ermittlung der Konstitution der Wolle und der Gruppen, welche der Wolle die Fähigkeit verleihen, Farbstoffe zu fixieren.

A. Reaktionen der Amidogruppe.

Diazotierung der Wolle.

Die Einwirkung von salpetriger Säure auf Wolle ist öfters studiert worden, in erster Linie, um die Frage zu entscheiden, ob Wolle eine Amidogruppe enthält. Zu eindeutigen Resultaten gelangten die betr. Forscher nicht. Während Richard, Bentz und Farrel, sowie Lidow für die Bildung einer Diazoverbindung eintreten, glauben Prudhomme, Flick und Suida, es mit Nitrosierung zu tun zu haben, während Silbermann annimmt, daß in der diazotierten Wolle ein Gemisch von Diazo- und Nitrosoverbindung vorhanden ist¹³⁾.

Suida¹⁴⁾ führt im speziellen die Gelbfärbung der Wolle durch salpetrige Säure auf eine Reaktion der letzteren mit Tryptophan zurück. Da nun Tryptophan keine primäre aromatische Aminogruppe enthält, ist dieser Forscher der Ansicht, daß es sich nicht um Diazotierung der Wolle handeln kann. Wie jedoch oben schon hervorgehoben wurde, wird einerseits Tryptophan leicht hydrolytisch abgespalten, andererseits sind es nicht die leicht hydrolysierbaren Spaltstücke, welche mit salpetriger Säure die unten beschriebenen charakteristischen Reaktionen geben. Dieses Argument von Suida gegen die Diazotierung ist daher unzutreffend. Ich werde im Gegenteil zeigen, daß es sich bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Wolle zweifellos um eine Diazotierung handelt.

Beim Diazotieren färbt sich die Wolle gelb; die Einwirkung der salpetrigen Säure ist eine sehr allmähliche; etwa nach 16 Stunden beendet. Um den Einfluß der Zeitdauer des Diazotierens festzustellen, wurde Wolle 2 Stunden, 4 Stunden usw. bis 24 Stunden lang diazotiert und alle gleichzeitig mit der gleichen Menge β -Naphthol gekuppelt. Während die 2 Stunden lang diazotierte Wolle die hellste Färbung lieferte, wurden die folgenden immer stärker. Bei 16 Stunden war meist das Maximum an Farbtiefe erreicht. Durch Erhöhung der Temperatur wird die Diazotierung beschleunigt. Da die gelbe Diazoverbindung äußerst lichtempfindlich ist, und die Wirkung des Lichtes, wie wir unten sehen werden, je nach den Bedingungen eine verschiedene ist, so ist hier für die Weiterverarbeitung eine große Fehlerquelle gegeben. Kann man die diazotierte Wolle nicht sofort weiterverarbeiten, so muß sie bei vollkommenem Lichtabschluß an einem kühlen Orte aufbewahrt werden. Die Frage, ob es sich um Diazo- oder Nitrosoverbindung handelt, wird durch die im folgenden beschriebenen Reaktionen in ersterem Sinne entschieden.

1. Mit Phenol und H_2SO_4 erfolgt keine Reaktion. Bei dem Versuch, die Nitrosogruppe nachzuweisen, muß darauf geachtet werden, daß Wolle die salpetrige Säure ziemlich festhält; es muß daher gut gewaschen oder mit Harnstoff oder NH_4Cl gekocht werden. Dagegen findet

2. bei der Kupplung mit den drei Dioxyphenolen nur mit Resorcin Farbstoffbildung statt¹⁵⁾.

3. Bei der Kupplung mit β -Naphthol entsteht eine violette Färbung, welche beim Säuren mit CH_3COOH je nach den Bedingungen in Rotviolett bis Rotorange übergeht. Wegen Kupplung mit anderen Komponenten siehe Tabelle.

4. Daß es sich um Diazotierung der Amidogruppe handelt, geht auch daraus hervor, daß die Diazotierung verhindert oder geschwächt wird, wenn die Amidogruppe schon anderweitig in Reaktion getreten ist, z. B. bei der Acetylierung, Oxydation, Formylierung, Kondensation mit $\text{HC}\begin{smallmatrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{H} \end{smallmatrix}$, Benzaldehyd, Behandlung mit Phosphorwolframsäure oder CuSO_4 . Umgekehrt findet die Diazotierung

¹³⁾ Lit. s. Schwalbe, Färbetheorie S. 44.

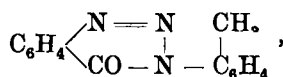
¹⁴⁾ Z. physiol. Chem. 50, 202 (1906).

¹⁵⁾ Regel von Griess, Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen, S. 490.

leichter und schneller statt, wenn die sauren Eigenschaften der Wolle geschwächt sind, z. B. durch Veresterung der COOH-Gruppe, oder wenn die in der Wolle an der NH₂-Gruppe haftenden Komplexe durch Vorbehandlung mit Na₂CO₃ abgespalten sind. In letzterer Hinsicht wirkt auch ein Säureüberschuß bei der Diazotierung; es ist deshalb stets notwendig, mit einem Überschuß von Säure zu arbeiten, ferner eine Mineralsäure anzuwenden.

5. Triazonbildung. Behandelt man die diazotierte Wolle mit verdünnter NaOH in der Kälte, so entsteht eine braune Färbung, welche durch Säure in Braungelb übergeht.

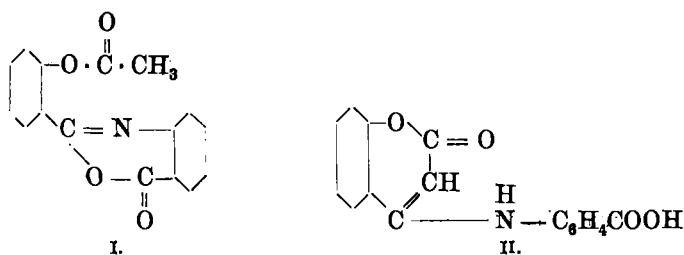
Diese Verbindung zeigt nun, abgesehen von der Farbe, ganz das äußerst charakteristische Verhalten des Triazons der Anthranoylanthranilsäure¹⁶⁾: beim Kochen mit β -Naphthol und verdünnter Salzsäure färbt sich die Flüssigkeit bald gelb, und während das Naphthol verschwindet, wird das Triazon in einen roten Farbstoff verwandelt. In der Farbe entspricht das Triazon der Wolle, allerdings nicht jenem der Anthranoylanthranilsäure, sondern dem von H. Mehner beschriebenen¹⁷⁾ n-o-Tolylphen- β -triazon



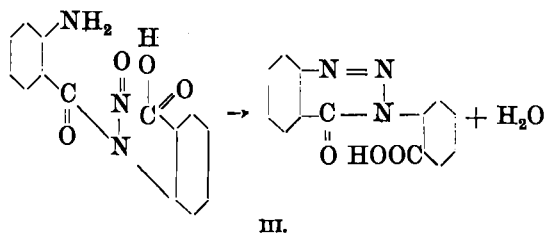
welches bräunlich ist. Dieser Farbenunterschied scheint mir jedoch bei der komplexen Zusammensetzung der Wolle nicht sehr wesentlich.

Mit Essigsäureanhydrid reagiert das Triazon sehr schnell (bedeutend schneller als unbehandelte Wolle), wobei es sich bald dunkelbraun färbt, was auf weitere Kondensation hinweist (vgl. S. 303).

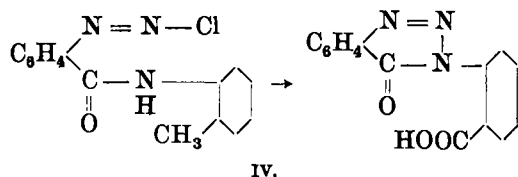
Es dürfte Abspaltung von N und Acetylierung der Hydroxylgruppe stattfinden und entweder gleichzeitig Lactonbildung eintreten, wie sie H. Meyer beschreibt (I), oder nach dem färberischen Verhalten zu urteilen, entsteht wahrscheinlicher eine Verbindung der Formel II.



Was nun die Entstehung des Triazons betrifft, so glaubt Meyer, daß zunächst Nitrosierung, dann Wasserabspaltung stattfindet:



während Mehner bei o-Amidobenz-o-toluidid eine primäre Diazoverbindung für das Wahrscheinlichere hält:

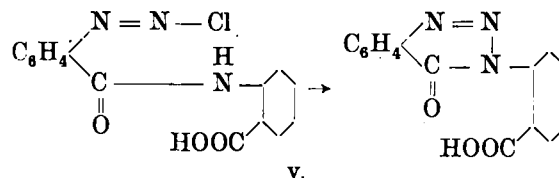


Bei der Wolle haben wir es nach den oben angegebenen Reaktionen zweifellos mit einer primären Diazoverbindung

¹⁶⁾ H. Meyer, Liebigs Ann. 351, 267 (1907).

¹⁷⁾ J. prakt. Chem. 63, 241 (1901).

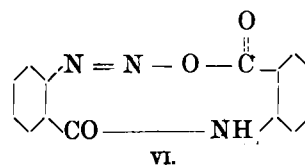
zu tun; die Triazonbildung vollzieht sich also entsprechend der Mehnerschen Auffassung:



Die Triazonbildung verstärkt die sauren Eigenschaften der Wolle, wie aus ihrem Verhalten gegen basische Farbstoffe hervorgeht. Das Färbevermögen für saure Farbstoffe wird geschwächt (siehe Tabelle VI).

6. Ersatz der Diazogruppe durch Hydroxyl oder Wasserstoff. Ein Hauptargument früherer Forscher für Nitrosierung und gegen Diazotierung der Wolle war der negative Ausfall der Versuche, Wolle zu desamidieren¹⁸⁾, ferner das färberische Verhalten der mit salpetriger Säure behandelten Wolle. In einigen Fällen wurde nämlich die Affinität zu basischen Farbstoffen geschwächt, in anderen zu sauren oder zu sämtlichen Farbstoffen. Beim Kochen mit Wasser oder Chlorammonium findet allerdings keine Stickstoffabspaltung statt, dagegen konnte ich bei Anwendung von Salzsäure oder Zinnchlorür häufig eine sehr stürmische Stickstoffentwicklung beobachten. Ob letztere eintritt oder nicht, hängt ganz von der Temperatur und der speziellen Ausführungsform ab. Vollständige Klarheit konnte in dieser Richtung noch nicht geschaffen werden; sie muß einer speziellen Untersuchung vorbehalten bleiben. In ihrem Verhalten, daß nämlich vielfach keine Stickstoffentwicklung stattfindet, steht die Wolle durchaus nicht vereinzelt da, besonders wenn wir ihre stark reduzierenden Eigenschaften berücksichtigen. In den Fällen, in denen keine Stickstoffentwicklung stattfindet, sind nämlich folgende Möglichkeiten in Betracht zu ziehen:

a) Ein Ringschluß zwischen Azo- und Carboxylgruppe, wie ihn Griess beobachtete¹⁹⁾.



Mit einem solchen Ringschluß dürften wir es auch bei der Wolle in den Fällen zu tun haben, bei denen das Färbevermögen zu sauren und basischen Farbstoffen abgeschwächt oder vernichtet wird.

b) Reduktion entweder durch die reduzierenden Bestandteile der Wolle oder durch Zinnchlorür²⁰⁾ zum Hydrazin bzw. den betreffenden Salzen²¹⁾.

Bei der diazotierten Wolle wird die Reduktion zum Hydrazin²²⁾ noch durch ihre Unlöslichkeit begünstigt, denn wie E. Fischer gezeigt hat, sind besonders unlösliche Verbindungen dieser Reaktion zugänglich. Anthrachinonhydrazinsulfonsäure wird durch überschüssige NaOH blau und blauviolett; ganz entsprechend wird auch die ver-

¹⁸⁾ Eine ziemlich weitgehende Disamidierung durch bloßes Erwärmen gelang Schiff (Ber. 29, 1354 [1896]) bei Eieralbumin. Beim Behandeln mit NaNO₂ und CH₃COOH und Erwärmen auf 30–40° trat massenhafte Schaumbildung ein, welche durch N und CO₂ verursacht wurde. Die entstehende Verbindung ist strohgelb und färbt sich mit Alkali nicht wesentlich dunkler. Das Verhalten der Wolle ist unter den gleichen Verhältnissen ein durchaus anderes, es findet keine Gasentwicklung statt, und beim Behandeln mit Alkali färbt sich die Wolle ganz dunkelbraun. Dieser Versuch zeigt jedenfalls schon, daß es nicht angängig ist, die bei Albuminen gefundenen Ergebnisse auf Wolle zu übertragen, wie dies häufig geschieht.

¹⁹⁾ Ber. 17, 603 (1884).

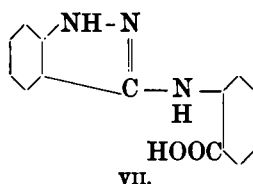
²⁰⁾ Über einen andern, hier aber wohl nicht in Betracht zu ziehenden Ringschluß bei der Reduktion mit Zinnchlorür siehe Ber. 24, 3059 (1891).

²¹⁾ Vgl. J. prakt. Chem. 79, 373 (1909); Friedländer, 301; Ber. 17, 572 (1884).

²²⁾ Bei der Reduktion des Triazons der Anthranoylanthranilsäure mit Zinnchlorür findet ebenfalls Hydrazinbildung statt (J. prakt. Chem. 63, 273 [1901]).

kochte Wolle durch überschüssige NaOH violett. Bei Wolle dürften wir ein inneres Komplexsalz des Hydrazinrestes mit der Carboxylgruppe vor uns haben, wodurch die Schwächung der sauren Eigenschaften der Wolle (Verhalten gegen basische Farbstoffe) erklärt wird.

Vielfach bleibt die Reduktion der diazotierten Wolle mit Zinnchlorür jedenfalls nicht bei der Bildung einer Hydrazinverbindung stehen, sondern es tritt, wie schon erwähnt, weitgehende Desamidierung ein. Da bei Diazoanthrachinonen die gleiche Beobachtung gemacht worden war, und in letzterem Fall durch Überführung der Diazoverbindung in Diazosulfonsäure (durch Behandeln mit Bisulfit), die Hydrazinverbindung glatt erhalten wurde²³⁾, so versuchte ich diesen Weg auch bei Wolle; und in der Tat gelang es nun jedesmal leicht, das gleiche Resultat zu erzielen. Die Überführung in Diazosulfonsäure und Reduktion kann bei Anwendung von Bisulfit in einer Operation ausgeführt werden. Ebenso wie bei α -Amidoanthrachinon ist die Hydrazinsulfonsäure der Wolle gelborange gefärbt, was nicht auffallend ist, da der farbgebende Komplex in beiden Fällen ziemlich ähnlich konstituiert ist²⁴⁾. Kocht man die Hydrazinsulfonsäure der Wolle mit ZnCl_2 , so erhält man eine rotorange Färbung; hier dürfte es sich um einen Ringschluß entsprechend Formel VII handeln, denn wir wissen durch das D. R. P. 171 293²⁵⁾, daß solche Hydrazinderivate sehr leicht, häufig schon durch Kochen mit Wasser in Derivate des Pyrazolons übergehen.



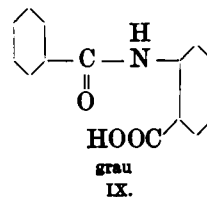
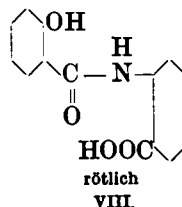
Da der Pyrazolonring schwach basische Eigenschaften hat, können saure Farbstoffe zum Teil noch fixiert werden; je ausgesprochener sauren Charakter letztere aber haben, um so stärker ist die Reservierung der Wolle. Mit diesem Ringschluß stimmt jedenfalls das Färbevermögen, sowie die stärkere Reduktionsfähigkeit der verkochten, diazotierten Wolle gut überein (siehe Tabelle VI). Die Steigerung der sauren Eigenschaften der Wolle ist auch von Flick beobachtet worden²⁶⁾. Nach Flick wird das Färbevermögen von basischen Farbstoffen gesteigert, das von sauren geschwächt.

Tabelle V.

Wolle diazotiert und gekuppelt	Farbe	Mit Chromkall nachbehandelt	Gesäuert
β -Naphthol (sauer)	Schönes Rotbraun	Stumpfes Violett	Rot
β -Naphthol (NaOH)	Rotviolett	Hellviolett	Rot
β -Naphthol (Na_2CO_3)	Rot	Hellviolett	Rot
Resorcin (NaOH)	Braun mit Mono-Na-Salz: braunrot, mit Di-Na-Salz: ziegelrot	Schönes dunkles Violett mit Fluorchrom: bordeaux	Gelb
Toluylendiamin (HCl)	Schönes Braunrot	Braun	
Pyrazolon (HCl)	Gelbbraun	Bordeaux	

Was endlich das Verhalten von diazotierter Wolle bei der Belichtung betrifft, so erhält man ganz verschiedene Resultate, je nachdem man sie trocken oder feucht be-

lichtet und je nach den Lichtverhältnissen. Bei feuchter Belichtung färbt sich die Wolle rotorange, während sie bei trockener Belichtung eine schmutzige graue Farbe annimmt. Die rötliche Farbe erhält man ebenfalls bei der Behandlung mit Wasserstoffsperoxyd. Wir dürften es in diesem Falle mit Phenolbildung zu tun haben, während die graue Farbe dem gleichen Produkt entspricht, welches bei energischer Reduktion entstand: der Benzoylanthranilsäure.



Auch Meyer gibt an, daß sich bei der Phenolbildung des Triazons der Anthranoylanthranilsäure die Lösung rötlich färbte.

Diese verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten der diazotierten Wolle lassen die Diazotierung als ziemlich ungeeignet erscheinen, um Aufschluß über die Rolle der Amidogruppe auf das Färbevermögen zu erhalten, denn die je nach den Reaktionsbedingungen entstehenden Verbindungen können ja ihrerseits sowohl basische wie saure Farbstoffe binden. Man darf also nicht erwarten — wie dies früher geschehen —, daß durch die Diazotierung der Wolle stets das Färbevermögen für saure Farbstoffe vernichtet wird. In welcher Art die hier besprochenen Reaktionen das Färbevermögen beeinflussen, lehrt Tabelle VI.

Tabelle VI.

Diazotierte Wolle:

	Triazon	Ver- kocht	SnCl_2	Bisulfit	NH_4CNS
Amido-naphtholrot 2 B	stark geschwächt		vernichtet	fast vernichtet	fast vernichtet
Viktoria-violett 4 BS					
Chrysamin R	fast vernichtet		geschwächt Waschechtheit vernichtet		
Malachitgrün	verstärkt	fast vernichtet	verstärkt	vernichtet	
Fuchsin O	etwas verstärkt. Lichtechtheit verbessert		geschwächt	verstärkt	vernichtet
Methylenblau	verstärkt				vernichtet

Acetylierung der Wolle.

Die Acetylierung der Wolle ist zuerst von Suida zum Nachweis der Amidogruppe der Wolle unternommen worden. Bei Suida handelt es sich jedoch offensichtlich um Säurewirkung, wie aus nachstehender Tabelle ersichtlich ist.

Die von mir erhaltenen Ergebnisse lassen ohne weiteres erkennen, daß es sich nicht um Säurewirkung handelt, sondern daß die sauren Eigenschaften der Wolle zu-, die basischen abgenommen haben, wie es ja auch bei der Acetylierung zu erwarten war (s. a. Tabelle VIII).

Auch die verschiedenen Vorgänge bei der Acetylierung lassen sich unter Zugrundelegung der Anthranoylanthranilsäure gut erklären. Wird kalt oder bei mittlerer Temperatur acetyliert, so bleibt die Wolle rein weiß. Ihre chemische Natur hat sich jedoch entschieden geändert. Sie reagiert wenig oder überhaupt nicht mehr mit salpetriger Säure, und zeigt ausgesprochenen sauren Charakter, so daß sie auch in saurem Bade von basischen Farbstoffen angefärbt wird,

²³⁾ Friedländer 8, 301; D. R. P. 163 447.

²⁴⁾ Beim Behandeln mit H_2O_2 findet in beiden Fällen Farbaufhellung statt.

²⁵⁾ Friedländer 8, 304.

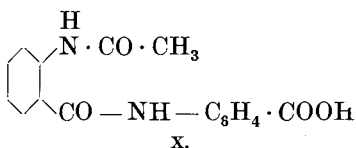
²⁶⁾ Mulhouse 1899, 225.

und zwar von einigen Farbstoffen leuchtender und kräftiger als in neutralem Bade. Das Anfärben saurer Farbstoffe wird zum Teil beeinträchtigt (vgl. hierüber später).

Tabelle VII.

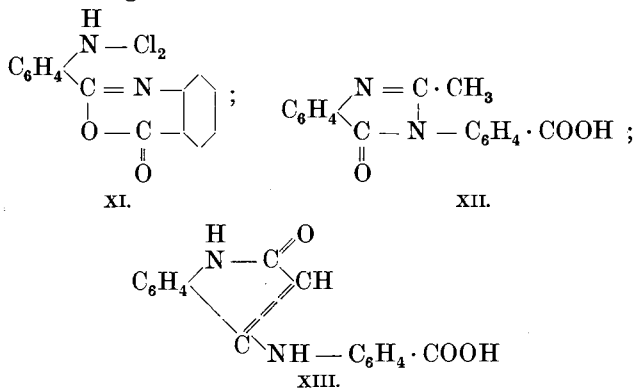
	Nicht behandelte Wolle		acetylierte Wolle	
	Suida	Gebhard	Suida	Gebhard
Fuchsin	stark gefärbt	stark gefärbt	nicht gefärbt	sehr stark gefärbt ²⁷⁾
Krystallviolett	"	"	"	"
Azofuchsin ²⁹⁾	bläurot gefärbt ²⁸⁾	normal gefärbt	intensiv fuchsinrot gefärbt	schwächer gefärbt als unbehandelt

War die Amidogruppe schon vorher in Reaktion getreten, z. B. bei der Oxydation, Diazotierung oder Einwirkung von Formaldehyd, so wird je nach der Stärke dieser Behandlung die Acetylierung geschwächt oder aufgehoben, woraus zur Genüge hervorgeht, daß die Acetylierung an der Amidogruppe stattfindet. Der Acetylverbindung dürfte bei kalter Acetylierung folgende Formel zukommen, die mit ihrem Verhalten aufs beste im Einklang steht:



Wird beim Acetylieren die Temperatur gesteigert, so färbt sich Wolle zuerst gelb, dann rein braun³⁰⁾. Die Wolle läßt sich nun nicht mehr diazotieren, und ihr Färbvermögen wird je nach der Konstitution der betreffenden Farbstoffe sowohl sauren als auch basischen Farbstoffen gegenüber verändert (vgl. hierzu weiter unten).

Es handelt sich wahrscheinlich um innere Kondensation unter H₂O-Abspaltung, wie sie bei Anthranilsäure und Anthranoylanthranilsäure stets bei kräftiger Acetylierung beobachtet worden ist³¹⁾. Und zwar sind in erster Linie drei Ringschlüsse in Betracht zu ziehen: Lacton- und Miacinbildung:



Ihrem ganzen Verhalten nach zu schließen, dürfte für die braun acetylierte Wolle Lactonbildung nicht in Frage kommen, dagegen geben Formeln XII und XIII eine weitgehende Erklärung für alle Eigentümlichkeiten der acetylierten Wolle. Für die bei 80° acetylierte Wolle besitzt Formel XII den größten Grad der Wahrscheinlichkeit.

Das o-Carboxylphenylmethyloxophenylmiacin XII ist von Kowalski und Niemcewicz (Ber. 30, 1187 (1897) und R. Anschütz und O. Schmidt (Ber. 35, 3470 (1902) dargestellt worden.

²⁷⁾ Auch in saurem Bade.

²⁸⁾ Suida färbt neutral bei 80°.

²⁹⁾ Vgl. benutzte Marke G (By); die von Suida fraglich.

³⁰⁾ Über Gelb- und Braunfärbung bei dieser Reaktion vgl. l. c.

³¹⁾ Z. B. E. Mohr, J. prakt. Chem. 79, 281 (1909); 80, 1, 521, 546 (1909); 81, 473 (1910); 82, 60, 322 (1910); Schroeter und Eisleb, Liebigs Ann. 367, 100 (1909); Ber. 40, 1613 (1907); H. Meyer, Liebigs Ann. 351, 271 (1907); Friedländer Ber. 16, 2227.

Ganz entsprechend dieser Formulierung reagiert die Wolle nicht mehr mit HNO₂. Sie zeigt ausgesprochenen Säurecharakter und färbt einzelne basische Farbstoffe wie Fuchsin O und Malachitgrün auch in saurer Lösung kräftig und echt an, andere dagegen, welche zu ihrer Fixierung noch das saure H der Imidogruppe benötigen, werden nur schlecht angefärbt (vgl. weiter unten). Saure Farbstoffe, welche zu ihrer Fixierung die Amido- oder Imidogruppe oder beide Gruppen bedürfen, werden nicht mehr angefärbt.

Für diesen Ringschluß spricht ferner das abweichende Verhalten der Acetylierung bei 100°, dem kein Analogon bei der Formylierung und Benzoylierung an die Seite zu stellen ist. Bei starker Acetylierung dürfte Ringschluß XIII in Betracht kommen, zu dem Ameisensäure und Benzoesäureanhydrid nicht befähigt sind, nämlich Pyridonbildung, wie sie von der Acetylierung von α-Aminoanthrachinon her bekannt ist.³²⁾

Dieser Ringschluß erklärt sehr gut die schöne dunkelbraune Farbe, welche nur bei starker Acetylierung eintritt, nicht aber bei Benzoylierung und Formylierung. Für diese Formel spricht auch der Umstand, daß der Ringschluß und damit die Braunfärbung nicht stattfindet, wenn der Carbonylsauerstoff schon in Reaktion getreten ist, z. B. bei der Oxydierung (vgl. S. 305).

Die sehr schöne und einheitliche Braunfärbung der bei 100° acetylierten Wolle ist übrigens bei ähnlich konstituierten Verbindungen öfters beobachtet worden (z. B. bei starker Acetylierung der Anthranilsäure mit Essigsäureanhydrid³³⁾).

Hinsichtlich des Färbvermögens der bei 80 und 100° acetylierten Wolle ist den angenommenen Konstitutionen nach natürlich nicht zu erwarten, daß das Färbvermögen aller sauren Farbstoffe einheitlich vernichtet wird. Je nach ihrer Konstitution können sie noch mehr oder minder stark angefärbt werden, wie es ja auch tatsächlich der Fall ist. Mit der früher herrschenden Auffassung, wonach die sauren Farbstoffe nur von der Amidogruppe, die basischen nur von der Carboxylgruppe gebunden werden, muß selbstverständlich endgültig gebrochen werden. Daß allerdings gerade für die basischen Farbstoffe vornehmlich die Carboxylgruppe in Betracht kommt, werde ich weiter unten zeigen.

Tabelle VIII.

	Formyliert ³⁴⁾	(CH ₃ CO) ₂ O kalt	(CH ₃ CO) ₂ O bei 80°	Benzoyliert mit Benzoesäure Anhydrid + CH ₃ COONa
Amido-naphtholrot	—	geschwächt	geschwächt	—
Chrysamin R	—	geschwächt, Waschechtheit sehr schlecht	?	—
Viktoria-violett 4 BS	Waschechtheit sehr schlecht	stark geschwächt	—	stark geschwächt
Malachitgrün	vernichtet	bedeutend verstärkt	verstärkt, Licht- und Waschechtheit sehr gut	—
Fuchsin O	—	verstärkt	verstärkt, Licht- und Waschechtheit sehr gut	stärker angefärbt, Seifen- und Lichtechtheit sehr gut im Gegensatz zu unbehandelt
Methylenblau	vernichtet	etwas verstärkt	—	—

³²⁾ Chem. Z. 1907, Repert. S. 627; By D. R. P. 192 201; Weyl S. 358; Friedländer 9, S. 738, 732; Bad. D. R. P. 212 204, 216 597.

³³⁾ Siehe ferner J. prakt. Chem. 79, 281 (1909); 80, 1 (1909); Ber. 16, 2228 (1883).

³⁴⁾ Ob für die Formylierung Formel XI in Betracht zu ziehen ist, oder ob es sich um Säurewirkung handelt, bedarf noch der Aufklärung.

Einwirkung von Aldehyden.

Prudhomme (Rev. mat. col. 2, 212 [1898]) konnte bei der Einwirkung von Formaldehyd auf Wolle keine Vermehrung der sauren Eigenschaften der Wolle feststellen; er glaubte deshalb, daß keine Amidogruppe in der Wolle vorhanden sei. Demgegenüber stehen die Versuche von Pelet-Jolivet, welcher zeigte, daß mit HCOH behandelte Wolle ihre Verwandtschaft zu Krystallponceau fast gänzlich eingebüßt hat³⁵⁾. Diesem Ergebnis kommt allerdings nur bedingter Wert zu, da Pelet kalt „färbte“. Immerhin, der Einfluß war vorhanden. Nach den Versuchen des Vf. mit Formaldehyd, Acetaldehyd und Benzaldehyd wird das Färbvermögen saurer Farbstoffe geschwächt bzw. vernichtet, dasjenige basischer Farbstoffe verstärkt. Nach der Behandlung mit Chloralhydrat wird auch das Färbvermögen der basischen Farbstoffe abgeschwächt, was wohl auf Salzsäureabspaltung beim Färben zurückzuführen sein dürfte. Ob die Kondensation mit Formaldehyd in Gegenwart oder Abwesenheit von Bisulfit ausgeführt wird, beeinflußt das Resultat nicht wesentlich. Aus färbetheoretischen Gründen, auf die ich später zurückkomme, wurde auch der Einfluß studiert, den Metallsalze auf die mit Formaldehyd behandelte Wolle ausüben (siehe

Tabelle IX.). Interessant ist hierbei das gegensätzliche Verhalten von Methylenblau einerseits, Malachitgrün und Fuchsin O andererseits, ferner des dreiwertigen Aluminiums und des zweiwertigen Kupfers und Zinks. Wird normale Wolle mit Aluminiumacetat behandelt, so wird das Färbvermögen von Malachitgrün, Chrysamin R und Amidonaphtholrot verstärkt (in letzterem Fall Waschechtheit allerdings aufgehoben), von Viktoriaviolett 4 BS, Fuchsin O und Methylenblau nicht beeinflusst. In jüngster Zeit berichtet A. K a n n (Färberztg. [Lehne] 1914, S. 73) über die Einwirkung von Formaldehyd auf Wolle und gibt an, daß vielfach die Affinität zu Farbstoffen (?) vollständig vernichtet wurde, unter andern Bedingungen jedoch nicht (in sehr verdünnter Lösung und in Gegenwart von Alkali). Nach K a n n soll außerdem bei der Reaktion der Wolle mit Formaldehyd die Diazotierbarkeit erhalten bleiben; nach meinen Erfahrungen findet dagegen keine Einwirkung mit salpetriger Säure statt. K a n n arbeitet allerdings vielfach mit äußerst verdünnten Lösungen von Formaldehyd. Der negative Ausfall des Diazotierungsversuches, sowie das veränderte Färbvermögen (siehe Tabelle) spricht entschieden dafür, daß unter den von mir gewählten Bedingungen eine Reaktion des Aldehyds mit der Amidogruppe der Wolle stattfindet.

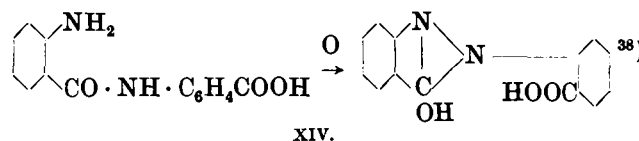
Tabelle IX.

	Acetaldehyd	Chloralhydrat. + NaHSO ₃ bei 80°	Benzaldehyd + NH ₃	$\text{HC}\begin{smallmatrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{H} \end{smallmatrix}$ bei 80°	$\text{HC}\begin{smallmatrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{H} \end{smallmatrix}$ + NaHSO ₃ kalt	$\text{HC}\begin{smallmatrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{H} \end{smallmatrix}$ + NaHSO ₃ bei 80°	$\text{HC}\begin{smallmatrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{H} \end{smallmatrix}$ + NaHSO ₃ → Zn(CH ₃ COO) ₂	$\text{HC}\begin{smallmatrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{H} \end{smallmatrix}$ + NaHSO ₃ → Cu(CH ₃ COO) ₂	$\text{HC}\begin{smallmatrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{H} \end{smallmatrix}$ + NaHSO ₃ → Al(CH ₃ COO) ₃
Amidonaphtholrot	stark geschwächt	geschwächt		geschwächt	geschwächt	geschwächt Waschechtheit vernichtet	etwas geschwächt	etwas geschwächt	?
Chrysamin R	geschwächt	fast vernichtet	stark geschwächt	geschwächt	geschwächt	geschwächt	geschwächt	geschwächt	geschwächt
Viktoriaviolett 4 BS	aufgehoben	geschwächt	stark geschwächt	blauer	geschwächt	blauer und kräftiger? Waschechtheit geringer	geschwächt		geschwächt
Fuchsin O	verstärkt, bes. Waschechtheit verbessert	fast vernichtet		stark verstärkt	verstärkt	stark verstärkt	etwas verstärkt	verstärkt	fast vernichtet
Methylenblau	geschwächt	fast vernichtet		etwas verstärkt	geschwächt	verstärkt	fast vernichtet	fast vernichtet	vernichtet
Malachitgrün	verstärkt	fast vernichtet	verstärkt Lichtecktheit gut	?	verstärkt	verstärkt	etwas verstärkt	etwas verstärkt	fast vernichtet

Oxydation.

Bei der Oxydation der Wolle mit Chlorkalk in saurer oder alkalischer Lösung wird die Faser zuerst gelb und orange gefärbt, bei stärkerer Oxydation nußfarben³⁶⁾. Bei der Oxydation mit Permanganat und Lösen des Braunsteins mit Bisulfit bleibt die Wolle dagegen weiß; bei längerer oder stärkerer Einwirkung wird sie jedoch auch in diesem Fall etwas gelblich. Die oxydierte Wolle läßt sich nicht mehr diazotieren und acetylieren (oder bei gelinder Oxydation schwach), sie färbt sich mit basischen Farbstoffen intensiv an, auch in saurem Bade, dagegen hat sie das Vermögen, saure Farbstoffe zu fixieren, stark eingebüßt oder verloren³⁷⁾. Diese Reaktionen sprechen dafür, daß die Amidogruppe in Reaktion getreten ist, daß sie ihre basischen Eigenschaften verloren hat, und daß die Wolle eine starke Säure geworden ist. Da Schulz (Z. physiol. Chem. 1899, 86) bei der Oxydation von Eieralbumin ein Oxy-

protein erhielt, das dem Ausgangsmaterial gegenüber einen ausgesprochenen Säurecharakter zeigte, so ist es möglich, daß auch im vorliegenden Fall die Amidogruppe durch Hydroxyl ersetzt wird (Über Oxyprotsäuren und Oxyprot-sulfonsäuren bei der Oxydation von Eiweißkörpern mit Permanganat vgl. C o h n h e i m, Chemie der Eiweißkörper 1909.), oder aber es findet Indazolbildung statt:



Letzterer Vorgang dürfte, wenigstens den färberischen Eigenschaften nach zu urteilen, der wahrscheinlichere sein, denn eine Verbindung der Formel XIV gibt nicht nur eine Erklärung für die sehr große Affinität basischen Farbstoffen gegenüber, sondern auch für das Färbvermögen saurer

³⁵⁾ Pelet-Jolivet, Theorie des Färbeprozesses, S. 166.

³⁶⁾ S. a. Mohr, J. prakt. Chem. 80, 1 (1909).

³⁷⁾ Diese Angaben beziehen sich auf die auch bei den andern Reaktionen von mir verwendeten Farbstoffe.

³⁸⁾ Ein solches Indazol ist von P. Freundler hergestellt worden (Bll. Soc. Chim. 9—10, 601 [1911]).

Farbstoffe. Diese werden nämlich von der oxydierten Wolle zum Teil noch aufgenommen, es bildet sich jedoch nur eine lockere Additionsverbindung, denn beim Seifen werden sie glatt abgezogen. Auf die große Additionsfähigkeit solcher Indazole bzw. ihrer Lactone hat schon E. Mohr hingewiesen (J. prakt. Chem. 82, 322 [1910]). Über das leichte Öffnen und Schließen solcher Lactone siehe E. Mohr, J. prakt. Chem. 80, 251 (1909) und G. Schroeter, Ber. 40, 1613 (1907).

Einwirkung von Bisulfit³⁹⁾.

Nach Prudhomme (Rev. mat. col. 2, 209 [1898]) wird durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Wolle die Affinität zu basischen Farbstoffen vermehrt, zu sauren vermindert. Beim Dämpfen der Wolle mit Bisulfit ist das Resultat das nämliche.

	Mit Bisulfit gedämpft
Amidonaphtholrot	schwächer, Waschechtheit aufgehoben
Chrysamin R	schwächer
Malachitgrün	sehr stark angefärbt, Lichtechtheit sehr gut
Fuchsin O	stärker angefärbt, Wasch- und bes. Lichtechtheit bedeutend verbessert

Ob hierbei die Amidogruppe durch Hydroxyl ersetzt wird oder durch den Sulfinssäurerest, muß vorläufig dahingestellt bleiben (vgl. hierzu Bucherer, J. prakt. Chem. 79, 369 [1909]; 72, 403 [1905]).

Salzbildung.

Phosphorwolframsäure bildet mit primären Aminen unlösliche Verbindungen. Läßt man Phosphorwolframsäure auf Wolle einwirken, so wird das Färbvermögen saurer Farbstoffe herabgesetzt, dasjenige basischer Farbstoffe verstärkt (mit Ausnahme von Methylenblau). Acetylieren schwächt oder verhindert diese Salzbildung, dagegen wird sie durch Esterifizierung der Carboxylgruppe nicht beeinflusst. Über die Natur dieser Salzbildung kann daher kein Zweifel bestehen: es handelt sich um Salzbildung an der Amidogruppe. Auch Kaliumbichromat lagert sich an die Amidogruppe an, denn es zeigt der acetylierten und esterifizierten Wolle gegenüber das gleiche Verhalten wie Phosphorwolframsäure. Von Zinnchlorür gilt das nämliche. Während die Salzbildung durch Acetylieren verhindert wird, tritt sie um so leichter ein, je reaktionsfähiger die Amidogruppe ist. Kocht man z. B. einerseits unbehandelte, andererseits mit Schwefelsäure oder Soda vorbehandelte Wolle mit Phosphorwolframsäure, so findet hauptsächlich im letzteren Falle eine innige Additionsverbindung statt⁴⁰⁾. Dieses Verhalten der Wolle, welches nach den obigen Ausführungen über den Bau derselben vorauszusehen war, besitzt für das sogenannte „Reservieren“ praktisches Interesse. (Unter „Reservieren“ versteht man bekanntlich die Behandlung der Wolle mit farblosen Verbindungen, um das Anfärben bestimmter oder aller Farbstoffe zu verhindern. Die Tannin-Zinnreserve hat sich bis jetzt am besten bewährt; sie liefert jedoch kein ganz reines Weiß.)

Eine erleichterte und erhöhte Aufnahmefähigkeit der Wolle für Bichromat kann auf dem gleichen Wege erzielt werden.

Da die Affinität der sauren Farbstoffe zur Wolle nicht nur durch das Vorhandensein der Amidogruppe bedingt ist,

³⁹⁾ Die Einwirkung von Bisulfit auf Wolle ist in neuerer Zeit von Elsässer (E. 148, 85) verwendet worden, um Wolle Seidenglanz zu verleihen. Die Festigkeit der Wolle leidet jedoch, sowie die färberischen Eigenschaften, besonders die Waschechtheit saurer Farbstoffe.

⁴⁰⁾ Da Phosphorwolframsäure kräftiger wirkt, wenn die leicht hydrolysierbaren Gruppen der Wolle abgespalten werden, kann es sich nicht um ein Absättigen der leicht abspaltbaren basischen Gruppen der Wolle handeln.

genügt es natürlich auch nicht, die Amidogruppe reaktionslos zu machen, um das Anfärben zu verhindern. Soll letzteres geschehen, so müssen auch die übrigen an dem Zustandekommen der Färbung beteiligten Gruppen reaktionslos gemacht werden (s. w. u.).

Tabelle X.

	Phosphorwolframsäure → Ca(OH) ₂	SnCl ₄
Amidonaphtholrot	geschwächt	geschwächt
Chrysamin R	stark geschwächt	fast vernichtet
Viktoriaviolett 4 BS	geschwächt	schwächer und Waschechtheit verschlechtert
Malachitgrün	verstärkt	Wasch- und Lichtechtheit verbessert
Fuchsin O	verstärkt	verstärkt; Lichtechtheit verbessert und Waschechtheit sehr gut, im Gegensatz zur normalen Wolle
Methylenblau	?	verstärkt

B. Reaktionen der Carbonylgruppe.

Um die Carbonylgruppe nachzuweisen und ihren Einfluß auf das Färbvermögen kennen zu lernen, wurde Wolle bei 80° mit salzsaurem Hydroxylamin und Bariumcarbonat behandelt, gesäuert und gründlichst gewaschen. Das Färbvermögen von sauren Farbstoffen wird herabgesetzt, das von basischen nicht geändert oder erhöht. Durch Komplexsalzbildung kann entweder das Färbvermögen der sauren Farbstoffe noch mehr abgeschwächt, oder die Affinität zu basischen Farbstoffen vernichtet werden, je nachdem nämlich die innere Komplexsalzbildung zwischen Amidogruppe und >C = NOH oder Carboxylgruppe und >C = NOH stattfindet. Ein Beispiel für den ersten Fall bietet NH₂OH → Phosphorwolframsäure, für den zweiten NH₂OH — Al (CH₃COO)₃ (siehe Tabelle XI).

Tabelle XI.

	Hydroxylamin HCl + BaCO ₃ bei 80°	Hydroxylamin HCl + BaCO ₃ → Phosphor- wolframsäure	NH ₂ OH — HCl + BaCO ₃ bei 80° → Al(CH ₃ COO) ₃
Amidonaphtholrot	geschwächt, Waschechtheit aufgehoben	sehr stark geschwächt	geschwächt
Chrysamin R	stark geschwächt, Waschechtheit aufgehoben	sehr stark geschwächt	geschwächt
Viktoriaviolett 4 BS	geschwächt, Waschechtheit aufgehoben	—	geschwächt u. viel blauer
Malachitgrün	verstärkt	sehr verstärkt, Licht- und Waschechtheit sehr gut	nicht gefärbt
Fuchsin O	verstärkt, Waschechtheit sehr gut im Gegensatz zu unbehandelt	—	nicht gefärbt
Methylenblau	verstärkt	—	nicht gefärbt

C. Carboxylgruppe

Suida (Wiener Monatshefte 26, 419 [1905]) ist es gelungen, die Carboxylgruppe der Wolle durch Kochen mit Alkohol und H₂SO₄ konz. zu verestern. Die Wolle hatte jegliche Affinität zu basischen Farbstoffen verloren, wurde dagegen durch saure Farbstoffe intensiv angefärbt:

	Ursprüngl. Wolle	Wolle mit H ₂ SO ₄ und H ₂ O bei 80° behandelt	Wolle mit H ₂ SO ₄ und Alkohol bei 80° behandelt
Krystallviolett	stark gefärbt	stark gefärbt	farblos
Fuchsin	"	"	"
Azofuchsin	blaßrot	intensiv rot gefärbt	intensiv rot gefärbt

Ich konnte diese Versuchsergebnisse von Suida bestätigen.

Suida hält es für möglich, daß nicht Veresterung, sondern Anhydrierung stattgefunden hat. Dies scheint mir jedoch weniger wahrscheinlich, da die Lactongruppe äußerst leicht aufgespalten wird oder zum mindesten Additionsverbindungen mit basischen Farbstoffen bildet. Beides ist indessen nicht der Fall; wir haben es also mit Veresterung zu tun.

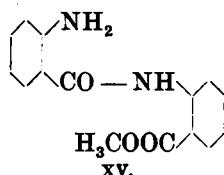


Tabelle XII.

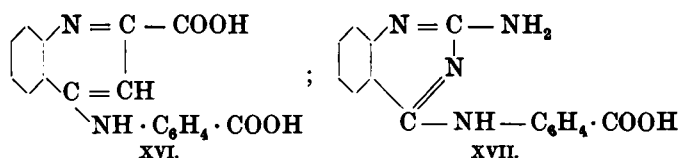
	Mit H ₂ O und H ₂ SO ₄ gekocht → Na ₂ CO ₃	Mit Alkohol und H ₂ SO ₄ konz. und HCl konz. gekocht → Na ₂ CO ₃
Amidonaphtholrot	Waschechtheit verschlechtert	Waschechtheit verbessert
Viktoriaviolett 4 BS	geschwächt und Waschechtheit verschlechtert	verstärkt
Chrysamin R	verschlechtert	?
Malachitgrün	etwas verstärkt	nicht gefärbt
Fuchsin O	"	"
Methylenblau	"	"

Die Carboxylgruppe bildet mit Metallsalzen gefärbte Verbindungen; so färbt sich z. B. die Wolle beim Kochen mit Kupfersulfat grün. Daß die Carboxylgruppe in Reaktion getreten ist, lehrt das Verhalten der esterifizierten Wolle; diese färbt sich nämlich nur schwach schmutzig oliv, während sie beim Kochen mit Bichromat dunkelgelbbraun wird; in letzterem Falle tritt nämlich die Amidogruppe in Reaktion (vgl. oben).

D. Affinität dieser Gruppen zu basischen und sauren Farbstoffen, sowie weitere Kondensationen.

Überblicken wir die Beeinflussung des Färbevermögens der sauren und basischen Farbstoffe durch die im vorigen beschriebenen Reaktionen, so zeigt sich ein ganz auffallender Unterschied hinsichtlich dieser beiden Farbstoffklassen. Das Anfärben der rein basischen Farbstoffe ist nur durch das Vorhandensein der Carboxylgruppe bedingt, denn wenn diese alkyliert wird, so hat die Wolle jegliche Affinität für basische Farbstoffe verloren, während bei sauren Farbstoffen, wie das Verhalten bei der Acetylierung, Oxydierung und Diazotierung lehrt, sowohl die Amido- als auch die Carbonylgruppe für die färberischen Eigenschaften in Betracht kommen. Wird nur eine dieser Gruppen reaktionslos gemacht, dann wird das Färbevermögen der sauren Farbstoffe nur geschwächt. Wir haben es also in letzterem Fall mit einer Art innerer Komplexsalzbildung zwischen Amido- und Carbonylgruppe zu tun. Diese verschiedene Fixierung der beiden Farbstoffklassen erklärt nun auch ohne weiteres die durchschnittlich bedeutend bessere Waschechtheit der sauren als der basischen Farbstoffe. Ferner ist ersichtlich, daß zur vollständigen Vernichtung des Färbevermögens der sauren Farbstoffe sowohl die Amido- als auch die Carbonyl-

gruppe reaktionslos gemacht werden muß. Dies geschieht am zweckmäßigsten durch Kondensation mit einem Körper, welcher einen Ringschluß zwischen den beiden Gruppen ermöglicht — ein Beispiel hierfür hatten wir schon bei der Acetylierung — oder durch entsprechende Additionsreaktionen. Bei der Wichtigkeit dieser Frage für das Reservieren der Wolle, sowie zur weiteren Bekräftigung meiner Auffassung der Farbstofffixierung sollen noch einige Beispiele hierfür angeführt werden. Ringschluß durch Kondensation wurde sowohl mit Brenztraubensäure als auch mit Harnstoff (beide in Gegenwart von Zinkchlorid) ausgeführt, und zwar mit dem gewünschten Erfolg.



Innere Komplexsalzbildung durch eine Additionsreaktion gelang mittels Methylendisalicylsäure.

Tabelle XII.

	Brenztraubensäure	Harnstoff	Methylendisalicylsäure
Amidonaphtholrot	stark geschwächt, beim Seifen vollständig abgezogen	stark geschwächt, beim Seifen vollständig abgezogen	geschwächt, Waschechtheit fast vernichtet
Viktoriaviolett 4 BS	—	—	geschwächt
Malachitgrün	sehr stark angefärbt, Waschechtheit verbessert	—	sehr stark angefärbt, Licht- u. Waschechtheit sehr gut
Fuchsin O	stärker angefärbt, Licht- und Waschechtheit verbessert	Licht- und Waschechtheit verbessert	sehr stark angefärbt, Licht- u. Waschechtheit sehr gut
Methylenblau	—	—	sehr stark angefärbt, Licht- u. Waschechtheit sehr gut

Eine weitere hierhin gehörige Komplexverbindung ist die zwischen dem phosphorwolframsauren Salz und dem Oxim der Wolle (vgl. S. 305), sowie die bisher beste Reserve der Wolle: Tannin-Zinnsalz. Und zwar lagert sich in letzterem Falle das Tannin an die Amidogruppe, das Zinnchlorür an die Carbonylgruppe an (vgl. hierzu die diesbezüglichen Untersuchungen von Pfeiffer). Daß dem so ist, läßt sich durch Ersatz des Tannins, durch Phosphorwolframsäure zeigen. Die Phosphorwolframsäure-Zinnchlorürreserve liefert ebenfalls sehr gute Resultate. Endlich muß an dieser Stelle noch die Reserve durch Behandeln der Wolle mit konz. Schwefelsäure Erwähnung finden. Hierbei dürfte es sich um eine innere Kondensation zwischen Amido- und Carbonylgruppe handeln.

E. Wirkungsweise der übrigen Bestandteile der Wolle.

Ist, wie die vorstehend beschriebenen Reaktionen mit Sicherheit erkennen lassen, die Anthranoylanthranilsäure oder eine ähnlich konstituierte Verbindung als Hauptbestandteil der Wolle (hinsichtlich des Färbevermögens) anzusehen, so lehrt doch die mangelnde Waschechtheit einzelner saurer Farbstoffe (z. B. Amidonaphtholrot) nach der Abspaltung der kolloidalen Bestandteile der Faser, daß auch andere Spaltprodukte der Wolle an der Farbstofffixierung beteiligt sind. Und zwar ist es der oben erwähnte (S. 297) kanariengelbe Niederschlag, der außer der Anthranoylanthranilsäure die färberischen Eigenschaften der Wolle bedingt. Über die Konstitution dieses gelben Körpers herrscht noch vollständiges Dunkel. (Die verschiedenen Spaltstücke der Wolle sollen jedoch, wie schon erwähnt wurde, genauer untersucht werden, und ich hoffe, hierüber in nicht allzu langer Zeit berichten zu können.) Der gelbe

Körper ist nur zur vollständigen Fixierung ganz bestimmt konstituierter saurer Farbstoffe nötig, denn ausgesprochen saure Farbstoffe wie Chrysamin R werden auch nach der hydrolytischen Abspaltung dieser Verbindung einwandfrei fixiert. Das vielfach unterschiedliche Färbevermögen der untersuchten sauren Farbstoffe, sowie von Methylenblau und Malachitgrün lehrt, daß man nicht schlechthin von dem Färbevermögen saurer und basischer Farbstoffe sprechen darf, sondern, daß nur ähnlich konstituierte Farbstoffe ein gleiches Verhalten zeigen. Für die ersten orientierenden Versuche sollte man daher ausgesprochen saure und basische Farbstoffe anwenden.

Schl u ß b e m e r k u n g.

Unsere Kenntnisse über die färberischen Eigenschaften der Wolle glaube ich durch diese Untersuchung gefördert zu haben. Der weitere Ausbau der einzelnen Kapitel soll einem ferneren Studium vorbehalten bleiben. Während im vorstehenden die hauptsächlichsten Gruppen der Wolle, welche an der Bindung Farbstoff-Faser beteiligt sind, näher charakterisiert wurden, muß eine folgende Veröffentlichung sich mit der Frage befassen, welche Gruppen der Farbstoffe die Bindung Farbstoff-Faser vermitteln. Anschließend kann dann über die photochemische Veränderung des Gesamtkomplexes Farbstoff-Faser, mit andern Worten der Wollfärbungen berichtet werden.

[A. 48.]

Zwei zuverlässige Methoden der colorimetrischen Bestimmung von Blei und Kupfer im Trinkwasser.

Von C. REESE und J. DROST.

Mitgeteilt aus dem Nahrungsmittel-Untersuchungsamt der Landwirtschaftskammer für die Provinz Schleswig-Holstein zu Kiel.

(Eingeg. 6./4. 1914.)

Die hygienische Bedeutung, welche ein genaues Verfahren der Bestimmung kleinster Mengen Blei im Trinkwasser hat — werden doch bereits 0,35 mg Blei¹⁾ im Liter Wasser, dauernd genossen, für gesundheitsschädlich erachtet —, hat zur Folge gehabt, daß eine große Anzahl von Bestimmungsmethoden ausgearbeitet worden sind: gravimetrische, elektrolytische, volumetrische und colorimetrische, welche mehr oder weniger umständlich oder ungenau sind. Ein colorimetrisches Verfahren wäre entschieden das einfachste. Die älteren in der Literatur bekannten Verfahren dieser Art werden mit Recht von allen Autoren als nur Annäherungswerte ergebende bezeichnet. Auch das neuere Verfahren von Winkler²⁾, der die Fällung des Schwefelbleies in essigsaurer Lösung in Gegenwart von Chlorammonium oder in ammoniakalischer Lösung in Gegenwart von Cyankalium und Chlorammonium vornimmt, und zu den colorimetrischen Vergleichen dest. Wasser verwendet, führt, so will es uns nach Versuchen mit dem Kieler Leitungswasser scheinen, noch keineswegs zu wünschenswerten Ergebnissen. Die ausgeführten Analysen mit dem etwas gelblichen Leitungswasser, welches etwa 2 mg Blei in Form von reinstem Bleinitrat im Liter enthielt, lieferten in mehrfacher Ausführung Werte, welche fast 0,3 mg größte Differenz ergaben. Auch die von Winkler angegebenen Resultate schwankten z. B. bei einem Gehalt von 1,50 mg pro Liter zwischen 1,42 und 1,66 mg. Dabei war bei unseren Versuchen der Vergleich wegen der etwas gelblichen Farbe des Leitungswassers mit der mit dest. Wasser angefertigten Skala außerordentlich schwierig, so daß man von der Richtigkeit der abgelesenen Werte keineswegs überzeugt war. Gelbliche Farbe des Wassers, Braunfärbung organischer Substanzen mit Schwefelwasserstoff, sowie das Ausfallen geringer Mengen von Eisen bedingen Werte, welche keineswegs Anspruch auf Genauigkeit machen können. Deshalb hat man mit Recht

lieber seine Zuflucht zu teils recht umständlichen Verfahren genommen. Auch K ü h n³⁾, dem wir die wohl bekannteste Methode der volumetrischen Bestimmung von Blei im Trinkwasser verdanken, welcher man aber nicht gerade nachrühmen kann, daß sie sehr einfach und für die Praxis gut verwendbar ist, hat anfangs ein colorimetrisches Bestimmungsverfahren in Erwägung gezogen, aber, wie er erwähnt, wegen der unvermeidlichen Ungenauigkeiten verlassen. Und doch sind schon 0,1 mg Blei im Liter, wie bereits V. L e h m a n n⁴⁾ hervorhebt, an der entstehenden Braunfärbung deutlich zu erkennen. Die Farbenunterschiede, welche in Colorimeterröhren bei Anwendung von 100 ccm dest. Wasser und je 0,01, 0,02 usf. mg Blei mit Schwefelwasserstoff entstehen, sind, wie eigene Versuche ergaben, recht deutlich hervortretend, so daß mehrfache Analysen mit verschiedenen Mengen Blei in dest. Wasser recht gute Resultate lieferten. Dieser Umstand brachte uns auf den Gedanken, zunächst ein Verfahren auszuarbeiten, bei welchem die bei den colorimetrischen Vergleichen störenden Substanzen in gleicher Richtung und in gleichem Maße verändernd wirken, und weiterhin eine Methode, bei welcher das Blei, isoliert von den die Färbung mit Schwefelwasserstoff beeinträchtigenden Substanzen, colorimetrisch bestimmt werden kann. Da die Trinkwässer in ihrer Zusammensetzung bekanntlich sehr verschieden sind, so kann bei dem ersteren Verfahren als Vergleichswasser nur dasselbe Wasser wie das fragliche Untersuchungsobjekt, jedoch ohne Blei, in Betracht kommen. Solches Wasser kann in der Praxis in sehr vielen Fällen leicht beschafft werden und steht besonders, wo es sich um Bleilösungsfähigkeitsbestimmungen nach R u z i c k a handelt, derselben Methode, welche auch nach dem Ministerialerlaß vom 23./4. 1907 betr. die Gesichtspunkte für Beschaffung eines brauchbaren hygienisch einwandfreien Wassers⁵⁾ bei dieser Bestimmung zur Anwendung gelangen soll, stets zur Verfügung. Beide Methoden haben noch das Angenehme, daß auch ohne besondere Mühe der Kupfergehalt des Wassers hinreichend bestimmt werden kann.

Die erstere Methode sei hier, da sie bereits im Gesundheitsingenieur 1914, 129, von uns ausführlich beschrieben worden ist, des allgemeineren Interesses wegen kurz angegeben. In der Praxis wird sich die Ausführung dieses Verfahrens meist folgendermaßen gestalten:

Ein Liter des auf Bleigehalt zu prüfenden Wassers resp. eine Weinflasche voll, bei der der Stand des Wassers zunächst durch einen kleinen Klebestreifen markiert ist, oder weniger, werden in ein geräumiges Becherglas übergeführt, das Gefäß, in dem sich das Wasser befand, mit heißem dest. Wasser, welches 2 ccm konz. Salzsäure enthält, ausgeschwenkt, der Rest der Säure mit dest. Wasser in das Becherglas übergespült und so lange auf dem Drahtnetz erhitzt, bis so viel abgedampft ist, daß zum verlustlosen Auffüllen auf das ursprüngliche Volumen hinreichend dest. Wasser verwendet werden kann. Bei klaren Wässern läßt sich auch bei Verwendung z. B. einer Weinflasche voll Wasser längeres Einengen dadurch umgehen, daß man auf ein bestimmtes Volumen, in diesem Falle 1 l auffüllt und später die entsprechende Umrechnung vornimmt. Durch Eisenoxydverbindungen getrübe Wasser müssen auf jeden Fall bis zu deren völligen Lösung erhitzt werden. Vor dem Auffüllen werden jedesmal 4 g kryst. Natriumacetat zur Bindung der Salzsäure zugefügt. In genau gleicher Weise wird regelmäßig eine Probe desselben Wassers, welches nicht mit Blei in Berührung gekommen ist, behandelt.

Die nun folgende colorimetrische Prüfung wurde von uns in gewöhnlichen Colorimeterröhren ausgeführt.

Da Unterschiede von 0,01 mg Blei in Colorimeterröhren keine stark abweichenden Färbungen mit Schwefelwasserstoff geben, so ist mit besonderer Sorgfalt auf die Gleichartigkeit der Rohre zu achten, auf gleich hohe Marke, glei-

³⁾ K ü h n, Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamt 23, 389—420.

⁴⁾ L e h m a n n, Z. physiol. Chem. 6, 1—42; ref. Chem. Zentralbl. 1882, 253.

⁵⁾ Ministerialblatt für Medizinal- und medizinische Unterrichtsangelegenheiten, 1907, 7, 158—185; vgl. auch Z. Nahr.- u. Genußm., Gesetze und Verordnungen 1910, 25—51.

¹⁾ R u b n e r, Lehrbuch der Hygiene. 8. Aufl. Leipzig und Wien 1907, S. 358, 383.

²⁾ Winkler, Angew. Chem. 26, I, 38 u. f. (1913).