

## Zur Theorie des Anfärbens von Wolle und Seide.

Von PAUL PFEIFFER und OLGA ANGERN.

Chemisches Institut der Universität Bonn.

(Eingeg. 9. Dez. 1925.)

Die Ansichten über die Natur der beim Färben der Textilfasern sich abspielenden Prozesse haben im Laufe der Zeit manche Änderungen erfahren. Naturgemäß neigte man zunächst einer rein chemischen Auffassung zu. Schon Chevreul (1834) betrachtete den Färbeprozess als einen chemischen Vorgang, als eine Art Salzbildung. Eine ähnliche Ansicht haben später vor allem Knecht<sup>1)</sup> und Nietzki ausgesprochen. Nach ihnen besitzen Wolle und Seide als Eiweißkörper sowohl basischen wie sauren Charakter, so daß ein Säurefarbstoff mit der basischen, ein basischer Farbstoff mit der sauren Gruppe der Faser salzbildend zusammentreten kann. Es sei hier an die wichtigen Versuche erinnert, die Nietzki in seinem bekannten Werk über organische Farbstoffe beschreibt<sup>2)</sup>. Bringt man in die farblose, wässrige Lösung der Carbinolbase des Rosanilins Wolle oder Seide, so färbt sich die Faser intensiv rot, gibt man zur fast farblosen wässrigen Lösung des chinoiden Äthylesters des Tetrabromphenolphthaleins Wolle oder Seide, so tritt eine intensive Blaufärbung der Faser ein. Da nun die Carbinolbase des Rosanilins basischen, der chinoiden Äthylester des Tetrabromphenolphthaleins aber sauren Charakter besitzt, da ferner die Anfärbungen mit der Farbe der Salze der genannten Verbindungen erfolgen, so müssen wir den Schluß ziehen, daß bei den Rosanilinfärbungen die sauren Gruppen, bei den Färbungen mit dem chinoiden Äthylester des Tetrabromphenolphthaleins die basischen Gruppen der Fasern abgesättigt werden.

Diese chemische Färbetheorie wurde dann bald von physikalisch-chemischen Anschauungen abgelöst. 1890 veröffentlichte O. N. Witt<sup>3)</sup> seine Lösungstheorie, nach der die gefärbte Faser eine feste Lösung des Farbstoffes in der Faser darstellt. Diese Theorie hat aber wenig Anklang gefunden und ist bald von der sogenannten Adsorptionstheorie abgelöst worden, deren Hauptvertreter Georgievics<sup>4)</sup> (von 1894 ab) ist.

Georgievics hat gezeigt, daß sich in einer Reihe von Fällen Gleichgewichte zwischen Flotte und gefärbter Faser ausbilden, die der typischen Adsorptionsformel:

$$\frac{x}{\frac{VC \cdot \text{Flotte}}{C \cdot \text{Faser}}} = k$$

folgen, in der  $x$  sowohl von der Natur des Farbstoffes wie von der Natur der Faser abhängt und meist größer ist als 1.

Diese Gleichung gilt z. B. für das Anfärben von Seide mit Pikrinsäure, von Wolle mit Patentblau N und Cyanin B usw.; auch die Farbstoffe der Echtröt-Gruppe folgen der Adsorptionsgleichung, nur muß man hier zum Bad Essigsäure zusetzen.

Für W. Biltz<sup>5)</sup> ist vor allem das Anfärben der

Baumwolle ein typischer Adsorptionsvorgang; ein wesentlicher Faktor für das Zustandekommen der substantiven Baumwollfärbung ist nach ihm die kolloidale Natur von Faser und Farbstoff.

Versuche, die in jüngster Zeit (1925) Paneth<sup>6)</sup> über die Adsorption von Farbstoffen an Kristalle (PbSO<sub>4</sub>, PbS, BaSO<sub>4</sub>, usw.) ausgeführt hat, haben das wichtige Resultat ergeben, daß sich die Kristallflächen nur mit einer einfachen Molekülschicht des Farbstoffs bedecken.

Während es so den Anschein haben könnte, als ob die Adsorptionstheorie des Färbeprozesses den Sieg davongetragen hätte, so sind doch immer wieder Stimmen laut geworden, die einer stärkeren Berücksichtigung der chemischen Beziehungen zwischen Faser und Farbstoff das Wort reden<sup>7)</sup>. Von einer endgültigen Theorie des Färbeprozesses kann also heute noch nicht die Rede sein.

Um nun in der Aufklärung der Färbepvorgänge einen Schritt weiter zu kommen, schien es uns notwendig zu sein, zunächst einmal davon abzusehen, mit der Seide und Wolle selbst zu experimentieren und statt dessen mit einfachen, chemischen Verbindungen, welche die wichtigsten Atomgruppierungen der Wolle und Seide enthalten, Modellversuche anzustellen, um so die chemischen Kräfte kennen zu lernen, die für den Färbeprozess eventuell in Betracht kommen<sup>8)</sup>.

Man nimmt heute allgemein an, daß in den Eiweißkörpern, also auch in der Wolle und Seide, neben manchen anderen Resten basische Aminogruppen, saure Carboxylgruppen und Säureamidgruppierungen enthalten sind. Damit ergibt sich von selbst, daß wir bei unseren Modellversuchen das Verhalten von Aminosäuren und Säureamiden gegen Farbstoffe studieren mußten. Von Aminosäuren haben wir Glykokoll, Phenylalanin und Sarkosin gewählt, von Säureamiden das Diketopiperazin: Sarkosinanhidrid. Für die Wahl des letzteren sprach der Umstand, daß das Sarkosinanhidrid als ringgeschlossenes Dipeptid ein Säureamid ohne störende Nebengruppen ist und angenehme Löslichkeitsverhältnisse zeigt; dazu kommt noch, daß nach den neueren Ansichten Diketopiperazinringe höchst wahrscheinlich am Aufbau der Eiweißkörper, vor allem auch der Seide beteiligt sind.

Die ersten Modellversuche wurden von dem einen von uns in Gemeinschaft mit Wittka<sup>9)</sup> im Jahre 1916 ausgeführt, sie schließen sich eng an die oben erwähnten Versuche von Nietzki an. Von der Ansicht ausgehend, daß Seide und Wolle keine reinen chemischen Verbindungen sind, man also nicht sicher wissen kann, ob die von Nietzki nachgewiesenen Salzbildungen auf der Faser wirklich zwischen der eigentlichen Fasersubstanz

<sup>6)</sup> Paneth u. Radu, B. 57, 1221 [1924]; Paneth u. Thimann, B. 57, 1215 [1924].

<sup>7)</sup> Siehe z. B. W. Suida u. Mitarbeiter, Monatshefte f. Ch. 25, 1107 [1904]; 26, 413, 855 [1905]; 27, 225 [1906]; Z. ang. Ch. 22, 2132 [1909]. A. Binz u. G. Schroeter, B. 35, 4225 [1902]; 36, 3014 [1903].

<sup>8)</sup> Siehe hierzu auch die Arbeiten von R. Hauschka (J. pr. Ch. (2) 90, 447 [1914] und O. Suchanek (J. pr. Ch. (2) 90, 467 [1914] über die Einwirkung chinoider Substanzen auf Aminosäuren.

<sup>9)</sup> Pfeiffer u. Wittka, Ch. Ztg. 40, 357 [1916].

<sup>1)</sup> B. 21, 1556 [1888]; 22, 1120 [1889].

<sup>2)</sup> Siehe hierzu auch Jacquemin, C. r. 82, 261 [1876].

<sup>3)</sup> Dr. Lehnes Färberzeitung 1890/91, Seite 1.

<sup>4)</sup> Monatshefte f. Ch. 15, 705 [1894].

<sup>5)</sup> B. 38, 2963 [1905].

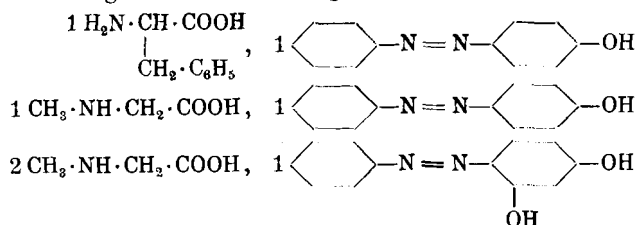
und den Farbstoffen vor sich gehen, wurde das Verhalten der Bausteine der Eiweißkörper, der Aminosäuren und Polypeptide, gegen die farblose Carbinolbase des Rosanilins und den in Lösung fast farblosen chinoiden Äthylester des Tetrabromphenolphthaleins studiert. Wir fanden, daß sich die wässerigen Lösungen der beiden Nietzkischen Verbindungen auf Zusatz von Glykokoll, Glycylglycin, Diglycylglycin, Triglycylglycin usw. ganz charakteristisch färben, und zwar mit den Farben der Lösungen der entsprechenden Farbstoffsalze. Damit war bewiesen, daß in den Lösungen Salzbildung eintrat, in der Lösung der Carbinolbase des Rosanilins mit der Carboxylgruppe der Aminosäuren, in der Lösung des chinoiden Äthylesters des Tetrabromphenolphthaleins mit der Aminogruppe dieser Verbindungen. Unsere Versuche bildeten also eine gute Bestätigung der „Salztheorie“ des Färbeprozesses.

Über diese Resultate hinaus war es aber unbedingt erforderlich, kristallisierte chemische Verbindungen zwischen Farbstoffen und Aminosäuren, bzw. Säureamiden zu isolieren, um so direkte Modelle für die gefärbten Fasern zu erhalten<sup>10)</sup>.

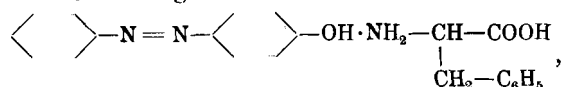
Hier setzen nun unsere neuen Versuche ein, die sich eng an eine vor kurzem von uns veröffentlichte Arbeit<sup>11)</sup> über die Konstitution der Eiweißkörper anschließen, in der wir durch die Darstellung von Molekülverbindungen zwischen Aminosäuren und Diketopiperazinen bewiesen haben, daß zwischen den Eiweißbausteinen Restaffinitäten bestehen, die zur Bildung höher molekularer Gebilde führen können.

Es mußte sich für uns zunächst darum handeln, einige charakteristische Aminosäuren mit sauren und basischen Farbstoffen zu vereinigen. Wir wählten als Farbstoffe einfache Oxy- und Aminoazobenzole, als Aminosäuren Phenylalanin und Sarkosin.

Durch Ausprobieren geeigneter Mengenverhältnisse und durch Anwendung geeigneter Alkohol-Wassergemische als Lösungsmittel gelang es uns, Phenylalanin und Sarkosin mit Benzolazophenol und Benzolazoresorcin zu den folgenden Verbindungen zu vereinigen:



Sie bilden einheitliche, goldgelbe Kristalle (Nadeln bzw. Blättchen), die sich durch geeignete Lösungsmittel wieder in ihre Komponenten zerlegen lassen. Die naheliegende Ansicht, daß wir es hier mit salzartigen Molekülverbindungen zu tun haben, in denen die phenolische Hydroxylgruppe des Farbstoffs die Aminogruppe der Aminosäure absättigt:



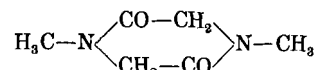
wird dadurch bestätigt, daß sich der Methyläther des Oxyazobenzols nicht mit Aminosäuren vereinigen läßt.

Unsere Versuche, entsprechende Molekülverbindungen mit basischen Azofarbstoffen, z. B. mit p-Aminoazobenzol herzustellen, führten bisher nicht zum

Ziel; sie scheiterten in erster Linie an den ungünstigen Löslichkeitsverhältnissen der Komponenten.

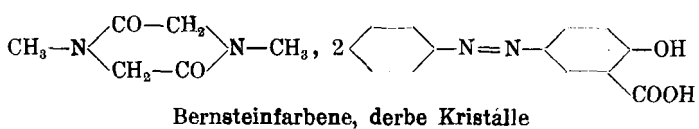
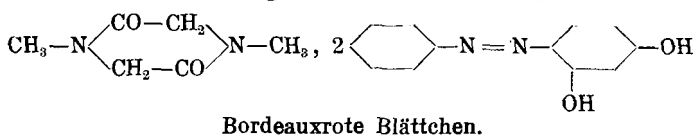
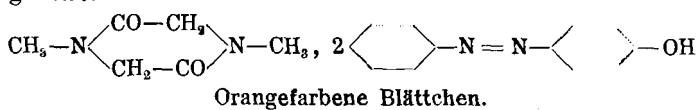
Leider ist es bei den Aminosäuren nicht möglich, Schmelzpunktskurven aufzunehmen, und so auf einwandfreie Weise, ohne Störung durch Lösungsmittel, die Additionsfähigkeit festzustellen. In dieser Beziehung liegen die Verhältnisse bei den Säureamiden viel günstiger.

Es gelang uns nachzuweisen, daß das Sarkosinanhydrid:



mit sauren wie mit basischen Azofarbstoffen gut charakterisierte Molekülverbindungen gibt. Ihre Existenz wurde sowohl durch Aufnahme der Schmelzpunktskurven (nach dem eleganten Auftauverfahren von H. Rheinboldt<sup>12)</sup>) wie auch durch Kristallisationsversuche aus geeigneten Lösungsmitteln sicher gestellt.

Von sauren Azofarbstoffen haben wir bisher Benzolazophenol, Benzolazoresorcin und Benzolazosalicylsäure mit Sarkosinanhydrid vereinigt. Wie die folgenden Formeln zeigen, sind die isolierten Molekülverbindungen, die gut kristallisieren, ganz allgemein nach dem Molekularverhältnis 1 : 2 (Anhydrid zu Farbstoff) zusammengesetzt:



Von diesen auf analytischem Wege festgelegten Formeln konnte die der p-Oxyazobenzolverbindung noch durch Aufnahme der Schmelzpunktskurve bestätigt werden; diese zeigt bei dem Molekularverhältnis 1 : 2 der Komponenten ein gut ausgeprägtes Maximum (Kurve I, s. S. 255).

Durch Wasser werden alle drei Additionsprodukte wieder in ihre Komponenten gespalten.

Für die Frage nach der Konstitution dieser Verbindungen ist zunächst von Wichtigkeit, daß der Grundkörper der drei Farbstoffe, das Azobenzol, keine Molekülverbindung mit Sarkosinanhydrid gibt; die Schmelzpunktskurve zeigt kein Maximum (Kurve II, s. S. 255). Da sich der Methyläther des p-Oxyazobenzols ebenfalls nicht mit Sarkosinanhydrid vereinigt (Kurve III, s. S. 255), so ist es ganz sicher, daß der chromophore Azorest mit der Bildung unserer Molekülverbindungen nichts zu tun hat<sup>13)</sup>; diese kann nur durch die phenolischen Hydroxylgruppen, insbesondere deren Wasserstoffatome bedingt sein.

Hiermit stimmt aufs beste überein, daß sich nach Powarin u. Tichomirow<sup>14)</sup> Glykokollanhydrid leicht mit mehrwertigen Phenolen vereinigt, und daß nach

<sup>12)</sup> J. pr. Ch. (2) 111, 242 [1925].

<sup>10)</sup> Siehe hierzu die Angaben von Suida u. Gelmo über die Fällung von Farbstoffen durch aromatische Aminosäuren, Monatshefte f. Ch. 26, 873 [1905].

<sup>11)</sup> Pfeiffer u. Angern, Z. physiol. Ch. 146, 98 [1925].

<sup>13)</sup> Hierbei sei erwähnt, daß nach den vorliegenden Literaturangaben der Azorest charakteristische Affinität für Metallsalze und starke Säuren besitzt.

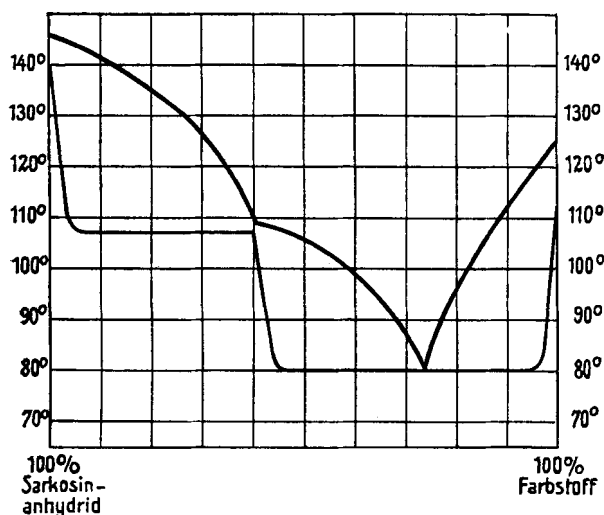
<sup>14)</sup> Z. 95, III, 857 [1924]; Referat nach einer 1920 in Rußland erschienenen Arbeit.



zukommen würden. Dann dürfte sich aber p-Dimethylaminoazobenzol nicht mit Sarkosinanhydrid vereinigen lassen. In der Tat wies die Schmelzpunktskurve der Gemische von Sarkosinanhydrid und Dimethylaminoazobenzol (Kurve VI) kein Maximum auf; sie verlief so, wie es für bloße Konglomeratsysteme charakteristisch ist.

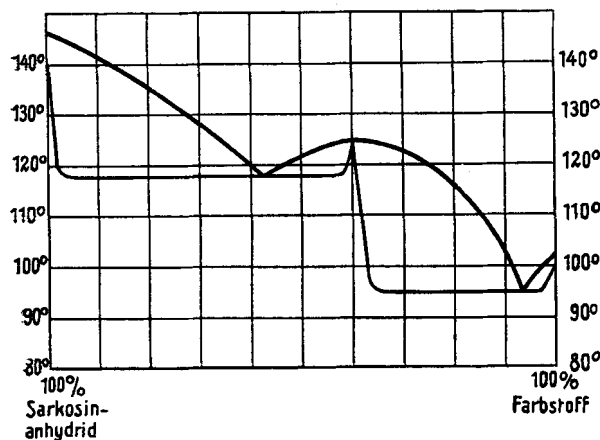
Mit dieser Formulierung, nach der der Wasserstoff der Aminogruppe für die Additionsreaktionen maßgebend ist, steht aber im besten Einklang<sup>18)</sup>, daß sich zwar o-Phenylendiamin, m-Phenylendiamin und vor allem  $\beta$ -Naphthylamin, nicht aber Dibenzyl- $\beta$ -Naphthylamin mit Sarkosinanhydrid vereinigen<sup>19)</sup>.

Kurve IV.



Aus diesen Resultaten unserer Modellversuche, die den Anfang einer größeren Versuchsreihe bilden, glauben wir schon heute den Schluß ziehen zu dürfen, daß beim Anfärben der Seide und Wolle mit basischen und sauren

Kurve V.



Farbstoffen rein chemische Kräfte zum mindesten stark beteiligt sind, denn wenn den Aminosäuren und Diketopiperazinen (Säureamiden) die Fähigkeit zukommt, sich mit basischen und sauren Azofarbstoffen zu gut charakterisierten Molekülverbindungen zu vereinigen, so ist nicht einzusehen, warum diese Fähigkeit der Seide und Wolle, in denen ja nachweislich die von uns untersuchten Atomgruppierungen enthalten sind, fehlen sollte. Daß unsere

<sup>18)</sup> Wir haben hier eine interessante Parallele zu der Tatsache, daß ungesättigte Aminoketone nur mit primären und sekundären, nicht aber mit tertiären aromatischen Aminen Farbenreaktionen geben; auch bei diesen Reaktionen bindet sich der  $\text{NH}_2$ -Wasserstoff koordinativ an den CO-Sauerstoff; siehe P. Pfeiffer, A. 440, 265 [1925].

<sup>19)</sup> Mit Liu Wang (siehe die späteren Mitteilungen).

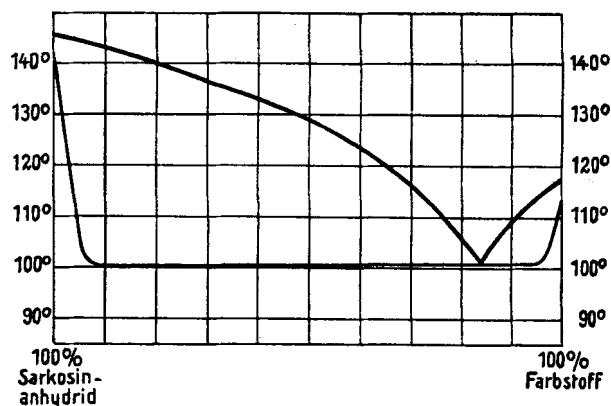
bisher isolierten Molekülverbindungen durch Lösungsmittel wieder leicht gespalten werden, ist für diese Betrachtungen zunächst unwesentlich, zumal ja die von uns gewählten Farbstoffe Wolle und Seide nicht allzu echt anfärben.

Wir nähern uns also in unseren Anschauungen wieder dem Standpunkt von Knecht u. Nietzki, nach welchem sich beim Anfärben von Seide und Wolle salzartige Verbindungen zwischen Faser und Farbstoff ausbilden; wir erweitern diese Ansicht aber dahin, daß wir das Anfärben von Seide und Wolle ganz allgemein auf die Entstehung von Molekülverbindungen zwischen Faser und Farbstoff zurückführen, die in speziellen Fällen salzartig sein können, aber es nicht immer zu sein brauchen<sup>20)</sup>.

Die wichtige Frage, ob sich solche Molekülverbindungen nur an der Oberfläche der Faser ausbilden, indem sich diese mit einer monomolekularen Schicht des Farbstoffs bedeckt, oder auch im Innern derselben, kann heute noch nicht beantwortet werden; dazu sind eingehende Untersuchungen an der Faser selbst erforderlich. Wahrscheinlich wird je nach dem vorliegenden Farbstoff bald der eine bald der andere Fall eintreten.

Mit der Adsorptionstheorie von Georgievics steht unsere „chemische“ Auffassung des Färbvorgangs nicht im Widerspruch. Wir wissen ja heute, vor allem

Kurve VI.



durch die Untersuchungen von Paneth, daß sich bei den sogenannten Adsorptionsvorgängen die Oberfläche des festen Stoffes mit einer monomolekularen Schicht von Molekülen bedeckt. Machen wir nun die Voraussetzung, die ja wohl in bestimmten Fällen zutrifft, daß sich vor allem die an der Oberfläche der Faser befindlichen Atomgruppen nach Art von Molekülverbindungen mit den Farbstoffmolekülen vereinigen, so decken sich die beiden Anschauungen weitgehend. Während aber die Adsorptionstheorie die Frage nach der Natur der Affinität zwischen Faser und Farbstoff offen läßt, glauben wir durch unsere Modellversuche zeigen zu können, daß hier chemische Kräfte im Spiele sind, vergleichbar den sogenannten Nebervalenzkräften, die zwischen den einzelnen Molekülen in den Verbindungen höherer Ordnung tätig sind.

Daß für das Anfärben von Wolle und Seide vielfach die Adsorptionstheorie gilt, nach der aus verdünnten Flotten relativ viel, aus konzentrierten Flotten aber relativ wenig Farbstoff von der Faser aufgenommen wird, widerspricht unserer Auffassung durchaus nicht. Nehmen wir verdünnte Lösungen, so können die einzelnen, nur in

<sup>20)</sup> Siehe hierzu auch die Betrachtungen von H. Rheinboldt (C. 94, IV, 495 [1923]) über die Bedeutung der freien Gittervalenzkräfte für die Theorie des Färbens.

relativ geringer Zahl vorhandenen Farbstoffmoleküle durch mehrere benachbarte Affinitätsfelder, also recht stark gebunden werden. Vergrößern wir aber die Konzentration der Flotte, so müssen sich die einzelnen Farbstoffmoleküle auf immer weniger anlagerungsfähige Gruppen verteilen, bis schließlich auf jedes Farbstoffmolekül nur noch ein einziges Affinitätsfeld kommt, die Bindung also relativ schwach wird. Damit hat aber die Gültigkeit der Adsorptionsisotherme eine einfache Deutung gefunden; denn je fester der Farbstoff gebunden wird, um so größer wird seine Tendenz sein, aus der Lösung auf die Faser zu gehen.

Über diese allgemeinen Betrachtungen hinaus erfährt auch das alte Problem, warum aus einem farbigen Körper, einem Chromogen, erst dann ein Farbstoff wird, wenn auxochrome (salzbildende) Gruppen eintreten, eine neue Beleuchtung.

Besonders scharf tritt bei unseren Versuchen die Bedeutung der auxochromen Hydroxylgruppe hervor. Azobenzol, das Chromogen der Azofarbstoffe, ist eben deshalb kein Farbstoff, weil es keine chemische Affinität zu den wichtigsten anlagerungsfähigen Gruppen der Seide und Wolle besitzt. Erst der Eintritt einer OH-Gruppe in das Molekül des Azobenzols ruft diese Affinität hervor, macht also aus dem Chromogen einen Farbstoff. Methylieren wir die OH-Gruppe, so geht sowohl die Affinität zu Aminosäuren und Säureamiden, wie auch parallel damit der Farbstoffcharakter wieder verloren.

Die Versuche über die Bedeutung der auxochromen Aminogruppe für das Zustandekommen der Färbung sind noch nicht so weit gediehen, um auch hier völlig klar zu sehen, da es uns bisher noch nicht gelungen ist, Verbindungen aus Aminoazofarbstoffen und Aminosäuren herzustellen. Immerhin zeigt die Existenz von Verbindungen aus Sarkosin anhydrid und Aminoazokörpern, daß sich die Aminogruppe weitgehend der Hydroxylgruppe anschließt, also bei den Färbeprozessen die Bindung zwischen Faser und basischem Farbstoff bedingt<sup>21)</sup>.

#### Versuchsteil.

Zur Festlegung der Schmelzpunktskurven nach dem Verfahren von Reiboldt wurden die Komponenten in solchen Mengen, daß das Gesamtgewicht jedesmal 0,05 g betrug, in kleine Schälchen eingewogen und dann zu homogenen Flüssigkeiten miteinander verschmolzen. Nach dem Erkalten wurden die Schmelzen pulverisiert und in Röhrchen gebracht, wie sie zu den gewöhnlichen Schmelzpunktsbestimmungen benutzt werden; dann wurde von jedem Gemisch sowohl der Auftaupunkt wie der Schmelzpunkt bestimmt. Falls beim Zusammenschmelzen der Komponenten Sublimation oder Zersetzung zu befürchten war, wurden die Substanzen nur innig miteinander gemischt und dann in die Schmelzpunktsröhrchen gebracht; in diesem Falle mußten die Auftau- und Schmelzpunkte mehrmals sorgfältig kontrolliert werden.

#### 1. Phenylalanin + Benzolazophenol.

Man schlämmt 0,15 g Phenylalanin und 0,2 g Benzolazophenol in 1½ ccm Wasser auf und setzt tropfenweise solange 96 % igen Alkohol hinzu, bis beim Erwärmen über freier Flamme gerade eine klare Lösung entsteht. Aus

<sup>21)</sup> Die Dimethylaminogruppe kommt für Additionsvorgänge an Säureamidgruppen nicht in Betracht (siehe weiter oben); inwieweit sie befähigt ist, sich an Carboxylgruppen von Aminosäuren anzulagern, können nur weitere Versuche entscheiden.

der erkalteten Flüssigkeit scheiden sich dann goldgelbe, einheitliche Nadeln aus. — Der Zersetzungspunkt der Verbindung liegt, wenn man bis 170° vorwärmt und schnell erhitzt, bei 188°; durch Wasser, Äther und Benzol wird sie leicht gespalten.

N-Bestimmung. 4,825 mg Sbst. gaben 0,490 ccm N (23°, 760 mm), C<sub>21</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. (Mol.-Ver. 1:1) 11,57; Gef. 11,71% N.

#### Spaltung mit Äther.

Die feinpulverisierte Substanz wurde mit Äther bei gewöhnlicher Temperatur gut durchgeschüttelt; dann wurde der Rest abfiltriert, mit Äther gewaschen und nach dem Trocknen gewogen.

0,1823 g Sbst. gaben bei 24stündigem Stehen mit käuflichen Äther (20 ccm, inkl. Waschäther) 0,0869 g Phenylalanin. Ber. (Mol.-Ver. 1:1) 45,46; Gef. 47,67% Phenylalanin.

#### Spaltung mit Benzol.

0,0856 g Substanz gaben bei Anwendung von 25 ccm Benzol (zunächst erwärmen auf dem Wasserbad, dann erkalten lassen) einen Rückstand an Phenylalanin von 0,0380 g; da sich bei gleicher Temperatur in 25 ccm Benzol 0,0014 g Phenylalanin lösten, so enthielt die Substanzprobe im ganzen 0,0394 g Phenylalanin.

Ber. (Mol.-Ver. 1:1) 45,46; Gef. 46,03% Phenylalanin.

#### 2. Sarkosin + Benzolazophenol.

Man löst 0,1 g Sarkosin und 0,2—0,25 g Farbstoff in der Wärme in 1 ccm Alkohol, dem 1 Tropfen Wasser zugefügt ist (nicht mehr!) und läßt bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Es kristallisieren allmählich einheitliche Kristalle aus, die auf Ton an der Luft getrocknet werden. Die Verbindung bildet goldgelbe Blättchen, deren Zersetzungspunkt bei 188° liegt, wenn man auf 170° vorwärmt und schnell erhitzt. Durch Wasser wird die Verbindung leicht gespalten.

Analyse der Verbindung. 0,1040 g Sbst. gaben mit 15 ccm Wasser (3 Std. Erhitzen auf dem Wasserbad) 0,0698 g Farbstoff.

Ber. (Mol.-Ver. 1:1) 68,98; Gef. 67,12% Farbstoff.

#### Analyse eines Gemisches 1:1.

0,1500 g eines Gemisches der Komponenten im Molekularverhältnis 1:1 gaben mit 15 ccm Wasser (3 Std. Erwärmen auf dem Wasserbad) 0,1009 g Farbstoff (eingewogen 0,1035 g Farbstoff).

Ber. 68,98; Gef. 67,27% Farbstoff.

#### 3. Sarkosin + Benzolazoresorcin.

Man löst 0,1 g Sarkosin und 0,24 g Benzolazoresorcin (Schmelzpunkt 161°) in 1—2 ccm Alkohol und gibt einen Tropfen Wasser hinzu. Es scheiden sich beim Stehen goldgelbe, seidenglanzende, lange Nadeln aus, die sich bei 180—183° zersetzen, wenn man bis 160° vorwärmt und schnell weiter erhitzt. Durch Wasser tritt Spaltung in die Komponenten ein.

Analyse. Probe I. 0,1806 g Subst. gaben mit 20 ccm Wasser nach 7stündigem Erwärmen auf dem Wasserbad einen Rückstand von 0,1006 g Farbstoff. Da sich bei der angewandten Temperatur 0,0036 g Farbstoff in 20 ccm Wasser lösten, so enthielt die Substanz insgesamt 0,1042 g Farbstoff.

Probe II. 0,1219 g Sbst. gaben mit 20 ccm Wasser nach 5stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade 0,0670 g Farbstoff, so daß der Gesamtgehalt an Farbstoff 0,0706 g betrug.

Ber. (Mol.-Ver. 2:1) 54,58; Gef. I: 57,70; II: 57,92% Farbstoff.

Der etwas zu hohe Farbstoffwert wird wohl dadurch bedingt, daß ein geringer Teil der Verbindung durch Wasser nicht zersetzt worden ist; für das Molekularver-

hältnis 1:1 würde sich ein Farbstoffgehalt von 70,46 berechnen.

#### 4. Sarkosinanhydrid + Benzolazophenol. Darstellung und Analyse der Verbindung.

Man löst 0,1 g Sarkosinanhydrid und 0,2 g Farbstoff in wenig heißem Alkohol und überläßt die Lösung in einem Kölbchen bei gewöhnlicher Temperatur der Kristallisation. Es scheiden sich orangefarbene, durchsichtige Blättchen aus, die über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet werden.

4,833 mg Sbst. gaben 0,651 ccm N (22°, 763 mm).

Ber. (Mol.-Ver. 1:2) 15,61; Gef. 15,64% N.

0,300 g Substanz wurden mit 15 ccm Wasser ordentlich durchgeschüttelt und dann 15 Std. lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Dann wurde filtriert, der Rückstand mit 10 ccm Wasser nachgewaschen und bei 100° getrocknet. Gewicht des Rückstandes 0,2186 g. Da sich unter den gleichen Bedingungen in 25 ccm Wasser 0,0022 g reiner Farbstoff lösten, so enthielt die Verbindung 0,2208 g Farbstoff.

Ber. (Mol.-Ver. 1:2) 73,61; Gef. 73,60% Farbstoff.

##### Schmelzpunktskurve.

Das reine Benzolazophenol schmolz bei 153°, das reine Sarkosinanhydrid bei 146°.

Gewichtsprocente Benzolazophenol.

0 20 30 40 50 60 70 73,5 80 85 90 100.

Auftaupunkte.

146 105,5 105,5 105,5 105,5 106,5 114 125,5 121,5 121,5 121,5 150.

Schmelzpunkte.

146 136 126 110 112 119 127 129 124,5 135,5 141,5 153.

Aus diesen Zahlen ergibt sich die Schmelzpunktskurve I (s. S. 255), nach der ein ausgesprochenes Maximum bei 129° vorhanden ist. Dieses entspricht einer Verbindung mit dem Molekularverhältnis 1:2.

#### 5. Sarkosinanhydrid + Azobenzol.

Das reine Azobenzol schmolz bei 68,5°.

##### Schmelzpunktskurve.

Gewichtsprocente Azobenzol.

0 20 40 50 60 70 80 90 95 98 100.

Auftaupunkte.

146 67 65 64 64 64 64 64 64 64 64

Schmelzpunkte.

146 140,5 133 130 123 117 106 86 66,5 67,5 68,5.

Aus diesen Daten ergibt sich die Schmelzpunktskurve II (s. S. 255), nach der keine Verbindung zwischen Sarkosinanhydrid und Azobenzol existiert.

#### 6. Sarkosinanhydrid + p-Methoxyazobenzol.

Das durch Methylieren des p-Oxyazobenzols dargestellte p-Methoxyazobenzol schmolz in reinem Zustand bei 55,5°.

Gewichtsprocente Methoxyazobenzol.

0 20 40 50 60 70 80 90 95 98 100.

Auftaupunkte.

146 48 48 48 48 48 48 48 48 48 53,5.

Schmelzpunkte.

146 141 131,5 126 120,5 112 97 68 53 54 55,5.

Die nach diesen Daten gezeichnete Kurve III (s. S. 255) besitzt kein Maximum; es existiert also keine Verbindung zwischen Sarkosinanhydrid und p-Methoxyazobenzol.

#### 7. Sarkosinanhydrid + Benzolazoresorcin.

Eine Schmelzpunktskurve wurde in diesem Fall nicht aufgenommen, da die Schmelzen zu dunkel sind, um die Temperaturpunkte einwandfrei bestimmen zu können.

Zur Darstellung der Verbindung löst man 0,15 g Sarkosinanhydrid und 0,3 g Farbstoff (Schmelzpunkt 161°) in der Wärme in 2 ccm 96% igem Alkohol und läßt die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur kristallisieren. Gut ausgebildete, bordeauxrote Blättchen, die, auf Ton verrieben, einen braungelben Strich geben. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt (nach dem Vorwärmen auf 160°) bei 170°; durch Wasser wird sie wieder in ihre Komponenten zerlegt.

4,578 mg Sbst. gaben 0,598 ccm N (24°, 758 mm).

Ber. (Mol.-Ver. 1:2) 14,74; Gef. 14,94% N.

0,3248 g Substanz gaben beim Behandeln mit 20 ccm Wasser (7stündiges Erwärmen auf dem Wasserbad; Methodik siehe weiter oben) als Rückstand 0,2384 g Farbstoff; da sich unter den angewandten Bedingungen in 20 ccm Wasser 0,0036 g Farbstoff lösten, so enthielt die angewandte Substanzmenge insgesamt 0,2420 g Farbstoff.

Ber. (Mol.-Ver. 1:2) 75,09; Gef. 74,51% Farbstoff.

#### 8. Sarkosinanhydrid + Benzolazosalicylsäure.

Eine Schmelzpunktskurve ließ sich hier nicht aufnehmen, da der Farbstoff unter Zersetzung schmilzt.

Eine Lösung von 0,1 g Sarkosinanhydrid und 0,25 g Farbstoff (Molekularverhältnis 1:1,5) in wenig heißem Alkohol wurde bei gewöhnlicher Temperatur der freiwilligen Kristallisation überlassen. — Die reine Additionsverbindung bildet bernsteinfarbene, derbe, unregelmäßig geformte kleine Kristalle, die bei 150° sintern und bei 154° klar durchschmelzen. Der Mischschmelzpunkt der Verbindung mit Sarkosinanhydrid (Schmelzpunkt 146°) liegt bei 116°; es tritt also starke Depression auf. Durch Wasser wird die Verbindung wieder in die Komponenten gespalten.

4,408 mg Sbst. gaben 0,519 ccm N (22°, 749 mm).

Ber. (Mol.-Ver. 1:2) 13,41; Gef. 13,43% N.

0,3000 g der Verbindung gaben beim Behandeln mit 15 ccm Wasser bei Zimmertemperatur als Rückstand 0,2356 g Farbstoff; da sich in 15 ccm Wasser bei Zimmertemperatur 0,0032 g lösten, so enthielt also die Verbindung 0,2388 g Farbstoff.

Ber. (Mol.-Ver. 1:2) 77,3; Gef. 79,6% Farbstoff.

0,3000 g eines Gemisches der Komponenten im Molekularverhältnis 1:2 gaben mit 15 ccm Wasser einen Rückstand von 0,2276 g Farbstoff; rechnet man dazu noch 0,0032 g Farbstoff, die sich in 15 ccm Wasser lösen, so wurden also im Gemisch 0,2308 g Farbstoff gefunden.

Ber. 77,3; Gef. 76,9% Farbstoff.

Der für die Verbindung gefundene, etwas zu hohe Farbstoffwert wird wohl dadurch bedingt, daß die Verbindung durch die angewandte Wassermenge nicht restlos zersetzt worden ist.

#### 9. Sarkosinanhydrid + p-Aminoazobenzol.

Das angewandte p-Aminoazobenzol schmolz bei 125°.

Darstellung und Analyse der Verbindung.  
Eine Lösung von 0,2 g Sarkosinanhydrid und 0,14 g Farbstoff in sehr wenig Alkohol gab bei der Kristallisation bei gewöhnlicher Temperatur gut ausgebildete, orangefarbene, dicke Blättchen, die über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet wurden. Die Kristalle wurden bei 106° weich und schmolzen klar bei 110°. Durch Wasser wird die Verbindung zersetzt.

Die Analyse der Verbindung geschah durch Zersetzen mit Wasser; eine N-Bestimmung hatte keinen Zweck, da die Werte für die in Betracht kommenden Molekularverhältnisse zu nahe beieinanderliegen.

0,2114 g Subst. gaben mit 15 ccm Wasser bei 18° einen Farbstoffrückstand von 0,0856 g. In 15 ccm Wasser lösten sich bei 18° 0,0019 g Farbstoff; die angewandte Substanzmenge enthielt also 0,0875 g Farbstoff.

Ber. (Mol.-Ver. 2:1) 41,0; Gef. 41,4% Farbstoff.

#### Schmelzpunktskurve.

Schmelzpunkt des p-Aminoazobenzols 125°

Gewichtsprozent Aminoazobenzol.

0 20 30 40 41 50 59 60 70 80 90 100.

Auftaupunkte.

146 107 107 107 102 80 80 80 80 80 122.

Schmelzpunkte.

146 135 127 111 109 106 100 99,5 88 97 113 125.

Die aus diesen Zahlen abgeleitete Schmelzpunktskurve IV (s. S. 256) besitzt einen scharfen Knick. Aus der Lage des Knicks und der Form der Auftaukurve ergibt sich, daß eine Verbindung aus Sarkosinanhidrid und p-Aminoazobenzol im molekularen Verhältnis 2 : 1 existiert.

#### 10. Sarkosinanhidrid + o-Toluolazo-o-toluidin.

Der Schmelzpunkt des o-Toluolazo-o-toluidins lag bei 103°, der Erweichungspunkt bei 101,5°.

Darstellung und Analyse der Verbindung.

Eine Lösung von 0,1 g Sarkosinanhidrid und 0,16 g Farbstoff in 1 ccm Alkohol gab bei der Kristallisation gut ausgebildete kleine, kurze Prismen von orangeroter Farbe, deren Strich auf Ton gelborange war. Der Schmelzpunkt der Verbindung lag bei 125°; bei 124° wurde sie weich. Wasser spaltet sie auf.

Da eine N-Bestimmung keine Entscheidung zwischen den möglichen Formeln erlaubte, so wurde die Zusammensetzung der Verbindung durch Spaltung mit Wasser bestimmt.

0,1750 g Substanz (pulv.) gaben beim Behandeln mit 20 ccm Wasser (5 Std. bei Wasserbadtemperatur, 12 Std. bei Zimmertemperatur) 0,1076 g Farbstoffrückstand; in 20 ccm Wasser lösten sich bei Zimmertemperatur 0,0004 g Farbstoff. Danach enthielt die angewandte Substanzmenge 0,1080 g Farbstoff.

Ber. (Mol. Ver. 1:1) 61,3; Gef. 61,7 % Farbstoff.

#### Schmelzpunktskurve.

Gewichtsprozent Farbstoff.

0 20 30 40 50 60 70 80 90 95 100.

Auftaupunkte.

146 118 118 118 118 124 95 95 95 95 101,5.

Schmelzpunkte.

146 135 128 120 122 124,5 123 116 102,5 97 103.

Die Kurve V (s. S. 256) zeigt ein deutliches Maximum bei dem Molekularverhältnis 1 : 1 der Komponenten.

#### 11. Sarkosinanhidrid + p-Dimethylaminoazobenzol.

Das reine p-Dimethylaminoazobenzol schmolz bei 117°.

#### Schmelzpunktskurve.

Gewichtsprozent Farbstoff.

0 20 40 50 60 70 80 90 100.

Auftaupunkte.

146 102,5 102 101 101 101 101 117.

Schmelzpunkte.

146 139 133 128 124 116,5 105 109,5 117.

Diese Daten ergeben die Kurve VI (s. S. 256) ohne Maximum. Es existiert also keine Verbindung zwischen Sarkosinanhidrid und p-Dimethylaminoazobenzol.

[A. 232.]

## Die Bestimmung des Quellungsgrades der Cellulose mit Hilfe der Schwalbeschen Hydrolysierzahlmethode.

Von Dr.-Ing. G. BERNARDY, Karlsruhe.

(Eingeg. 28. Okt. 1925.)

Die größere Reaktionsfähigkeit der gequollenen (mercerisierten) Cellulose gegenüber der ungequollenen, insbesondere beim sauren hydrolytischen Abbau, bildet die Grundlage der Schwalbeschen Hydrolysierzahlmethode<sup>1)</sup> zur Bestimmung des Quellungs- bzw. Mercerisationsgrades der Cellulose. Das Prinzip der Methode beruht, kurz ausgedrückt, darauf, daß innerhalb derselben Zeit die gequollene (mercerisierte) Cellulose von kochender verdünnter Schwefelsäure weiter abgebaut wird als die nicht gequollene, gewöhnliche Cellulose, daß also auch die Menge der bei solcher Behandlung entstehenden, Fehlingsche Lösung reduzierenden, zucker- bzw. dextrinartigen Abbauprodukte der Cellulose bei der gequollenen Cellulose größer ist als bei der nicht gequollenen Cellulose. Die Methode erlaubt also nicht nur, gequollene und nicht gequollene (gewöhnliche) Cellulose von einander rein chemisch zu unterscheiden, sondern auch jeden beliebigen Quellungsgrad chemisch, zahlenmäßig festzulegen. Sie arbeitet in der Weise, daß man die fein mit der Schere zerschnittene Cellulose (etwa 2,5 g, absolut trocken gedacht) während genau einer Viertelstunde bei Siedetemperatur mit 250 ccm verdünnter (5%iger) Schwefelsäure unter gutem Rühren im Schwalbeschen Kupferzahlbestimmungsapparat<sup>2)</sup> hydrolysiert, dann die Schwefelsäure mit etwa 25 ccm 40%iger Natronlauge neutralisiert und schließlich mit 100 ccm Fehlingscher Lösung wiederum genau eine Viertelstunde unter Rühren kocht, wobei die bei der sauren Hydrolyse gebildeten zucker- bzw. dextrinartigen Abbauprodukte der Cellulose infolge ihres starken Reduktionsvermögens aus der Fehlingschen Lösung Kupferoxydul abscheiden. Dieses auf der Cellulose haftende bzw. in der Lösung schwimmende Kupferoxydul wird sorgfältig gesammelt, mit Salpetersäure gelöst, und schließlich aus der sauren Lösung das Kupfer elektrolytisch ausgefällt und gewogen. Man kann auch nach Bertrand das Kupferoxydul in Ferrosulfatschwefelsäure lösen und nachher mit Kaliumpermanganat filtrieren. Diese Kupfermenge, auf 100 g absolut trockene Cellulose umgerechnet, gibt die unkorrigierte Hydrolysierzahl an, die, vermindert um die Kupferzahl, den wahren Quellungsgrad der Cellulose darstellt.

Die praktische Durchführung der Methode ist jedoch nicht so einfach, wie sie nach dieser kurzen Schilderung erscheint. Sie erfordert peinlich genaues Arbeiten und liefert trotzdem nicht immer die schönen Ergebnisse, die man erwarten sollte. Auch Robinoff<sup>3)</sup> klagte schon über die geringe Übereinstimmung der Versuchsergebnisse, die bei ihm bei Kontrollprüfungen oft Unterschiede von einer Einheit und mehr innerhalb zweier oder dreier Werte zeigten. Robinoff<sup>4)</sup> erhielt z. B. folgende Werte:

<sup>1)</sup> Schwalbe, Z. ang. Ch. 23, 924 [1910]; Schulz, Diss. Darmstadt 1910; Schwalbe, Chemie d. Cellulose 1911, S. 625; Robinoff, Diss. Darmstadt 1912; Schwalbe-Sieber, Die chem. Betriebskontrolle i. d. Zellstoff u. Papierind., 2. Aufl., 1922, S. 217.

<sup>2)</sup> Zu beziehen von E. Gundelach, Gehlberg (Thür.), sowie Erhardt u. Metzger Nachf., Darmstadt. Abbildungen in Schulz, Schwalbe-Sieber loc. cit.

<sup>3)</sup> Robinoff, loc. cit., S. 80 ff.

<sup>4)</sup> Robinoff, loc. cit., S. 50 ff.