

plexverbindungen) eignet sich, wie *Feigl, Krumholz* und *Hamburg*<sup>27)</sup> zeigen, zur colorimetrischen Bestimmung geringer Eisenmengen (14—112 γ).

2 cm<sup>3</sup> der höchstens 0,5 n-salzsauren Probelösung werden mit 1 cm<sup>3</sup> einer 1%igen Lösung von α,α'-Dipyridyl in  $\eta/10$  Salzsäure versetzt und mit einer 10%igen Lösung von Natriumsulfit auf 5 cm<sup>3</sup> aufgefüllt. Die erhaltene Lösung wird im *Autenrieth-Colorimeter* mit einer Standardlösung verglichen (10 cm<sup>3</sup>  $m/1000$  FeCl<sub>3</sub>-Lösung, 5 cm<sup>3</sup> Reagenslösung, 10 cm<sup>3</sup> Sulfatlösung). Genauigkeit etwa 3%.

Natürlich kann man auch in Reagensgläsern arbeiten. Man kann so Eisen neben Aluminium, Mangan, Zink und Quecksilber in größeren Mengen bestimmen. Zur Bestimmung von Ferro- neben Ferrisalzen ist die Maskierung der Eigenfarbe der Ferrisalze durch Zugabe von Kaliumfluorid zu der sauren Lösung erforderlich. In diesem Falle wird man mit Reagensgläsern arbeiten müssen, um das Colorimeter zu schonen.

Ferrisalz bestimmt *Yoe*<sup>28)</sup> colorimetrisch mit 7-Jod-8-Oxychinolinsulfonsäure.

Das lichtelektrische Colorimeter, das *Lange*<sup>29)</sup> uns im vorigen Jahr in unserer Fachgruppe erklärt hat, setzt an die Stelle des Auges Selenhalbleiterphotozellen, die von sich aus einen genügend intensiven Strom liefern, um ein normales Zeigergalvanometer zu betätigen, dessen Ausschlag man abliest. Aus einer Eichkurve oder Eichtabelle entnimmt man dann die Konzentration der untersuchten Lösung. *Bendig* und *Hirschmüller*<sup>30)</sup> berichten über die praktische Verwendung des *Langeschen Colorimeters* bei der Bestimmung von Eisen, Mangan und Titan. Durch Einsetzen geeigneter Farbfilter kann man die Empfindlichkeit des Colorimeters beeinflussen.

Daß die Methoden der quantitativen Mikroanalyse für die Mineralanalyse neuerdings in Aufnahme kommen, zeigen die Arbeiten von *Thurnwald* und *Benedetti*<sup>31)</sup>

<sup>27)</sup> Ztschr. analyt. Chem. 90, 199.

<sup>28)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 54, 4139.

<sup>29)</sup> Chem. Fabrik 5, 457. <sup>30)</sup> Ztschr. analyt. Chem. 92, 1 [1933].

*Pichler*<sup>31)</sup>, von *Hecht* und *Reich-Rohrwig*<sup>32)</sup> sowie von *Nießner*<sup>33)</sup>.

Bei der Mineralwasseranalyse, wo es sich um Verarbeitung verhältnismäßig großer Wassermengen handelt, wurden im Chemischen Laboratorium Freiesnius zu Wiesbaden spektralanalytische Methoden dadurch mit Erfolg verwendet, daß zunächst chemische Gruppentrennungen vorgenommen, dabei die Hauptmengen der gelösten Salze abgeschieden und dann die einzelnen Gruppen spektralanalytisch untersucht wurden. Auf diese Weise ließen sich z. B. in einem Wasser, das in 100 Litern nur Bruchteile eines Milligramms an Schwermetallen enthielt — es floß durch alte Erzgänge —, so ziemlich alle Schwermetalle, z. B. Kupfer, Silber, Wolfram, Molybdän, Zinn, Zink usw. mit mehreren charakteristischen Linien einwandfrei nachweisen. In ähnlicher Weise ist die Spektralanalyse neuerdings auch von *Goldschmidt* zum Nachweise der nur in Spuren vorhandenen Stoffe in Mineralien verwendet worden.

Der Altmeister der Mikroanalyse, *Emich*<sup>34)</sup>, hat eine kleine Arbeit über die quantitative Ermittlung sehr kleiner Stoffmengen veröffentlicht, in der er neue Anregungen gibt. Leider findet sich diese Arbeit an einer nicht allgemein zugänglichen Stelle, in einer indischen Zeitschrift.

Überblickt man die Fortschritte der analytischen Chemie im vergangenen Jahr, so ergibt sich, daß, abgesehen von der Auffindung neuer spezifischer und empfindlicher Reaktionen, die rein chemischen Arbeiten sich in den gewohnten Bahnen bewegen. Die Ausgestaltung, Verbesserung und Verfeinerung bekannter Verfahren ist ihr Ziel. Neue Anregungen und Fortschritte verdankt die analytische Chemie, wie so oft in den letzten Jahren, außer den rein chemischen Arbeiten namentlich den Arbeiten auf physikalisch-chemischem und physiologischem Gebiet.

[A. 71.]

<sup>31)</sup> Mikrochemie 11, 200. <sup>32)</sup> Ebenda 12, 281. <sup>33)</sup> Ebenda 12, 1.

<sup>34)</sup> Sir Prafulla Chandra Ray 70. Birth Day Commemoration Volume of the Journal of the Indian Chemical Society 189.

## Kolloidchemische Vorgänge beim Färben von Baumwolle.

Von Dr.-Ing. ALBERT SCHAEFFER.

Vorgetragen in der Fachgruppe für Chemie der Farben- und Textilindustrie auf der 46. Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Würzburg, 9. Juni 1933.

Betrachtet man die Vorgänge beim Färben der Ge- spinstfasern vom kolloidchemischen Standpunkt, dann ist die erste Frage: In welchem Verteilungszustande befinden sich die Farbstoffe im Färbebad und welchen Einfluß auf die Dispersität dieser Farbstoffe haben die dem Färbebad noch zugesetzten Substanzen, wie Salze, Säuren usw.

Zur Bestimmung der Größe der einzelnen Farbstoffteilchen in wässriger Lösung sind nahezu alle Methoden der Dispersitätsanalyse angewendet worden. Leider aber zeigte es sich bald, daß die meisten Methoden zur Bestimmung der Teilchengröße bei Farbstofflösungen vollkommen ungeeignet sind, da in fast allen Fällen die Farbstoffe nicht als reine chemische Individuen betrachtet werden können, sondern meist durch Elektrolyte, durch Stärke, Dextrin oder sonstige Schutzkolloide mehr oder minder stark verunreinigt sind. Da aber eine Reinigung der Farbstoffe (in kolloidchemischer Hinsicht) oft nicht oder nur unvollkommen möglich ist, so können gerade die wichtigsten der Dispersitätsbestimmungen, wie Ultramikroskopie, Messung der Leitfähigkeit und des osmotischen Drucks u. a., für Untersuchungen von Farbstoffen nicht verwendet werden, da sie leicht ein positives Resultat vortäuschen. Als die geeigneten

Methoden zur Dispersitätsbestimmung von Farbstofflösungen haben sich Dialyse, Diffusionsmessung und Ultrafiltration erwiesen.

In Anlehnung an die älteren und recht ausführlichen Diffusionsuntersuchungen von *R. O. Herzog* und *Polotzky*<sup>1)</sup> hat *Auerbach*<sup>2)</sup> eine größere Anzahl von Diffusionsmessungen angestellt. *Auerbach* läßt bei seinen Untersuchungen den Farbstoff aus wässriger Lösung in eine 4%ige Gelatine-Gallerte eindiffundieren und mißt dann nach gewissen Zeitabständen nicht den gesamten Diffusionsweg, sondern er bestimmt den Punkt in der Gelatine, in dem die Konzentration des eindiffundierten Farbstoffs ein Zehntel ist von der in der wässrigen Lösung über der Gelatine. Den Abstand dieses Punktes vom Gelatinemensiskus bezeichnet *Auerbach* als Diffusionsweg  $L \eta/10$ . Durch diese Messungen werden eine Anzahl Fehler ausgeschaltet, und die Messung wird unabhängig von der Anfangskonzentration. Da *Herzog* und *Polotzky* bei ihren Messungen einen Diffusionskoeffizienten der Farbstoffe in Wasser experimentell bestimmten und es *Auerbach* gelang, eine Beziehung zwischen

<sup>1)</sup> R. O. Herzog u. Polotzky, Ztschr. physikal. Chem. 87, 449 [1914]. <sup>2)</sup> Auerbach, Kolloid-Ztschr. 35, 202 [1924].

dem Diffusionsweg  $L^{1/10}$  und diesem Koeffizienten nachzuweisen, war es möglich, auf Grund des Diffusionsgesetzes<sup>3)</sup> den Dispersitätsgrad der eindiffundierten Substanz zu errechnen:

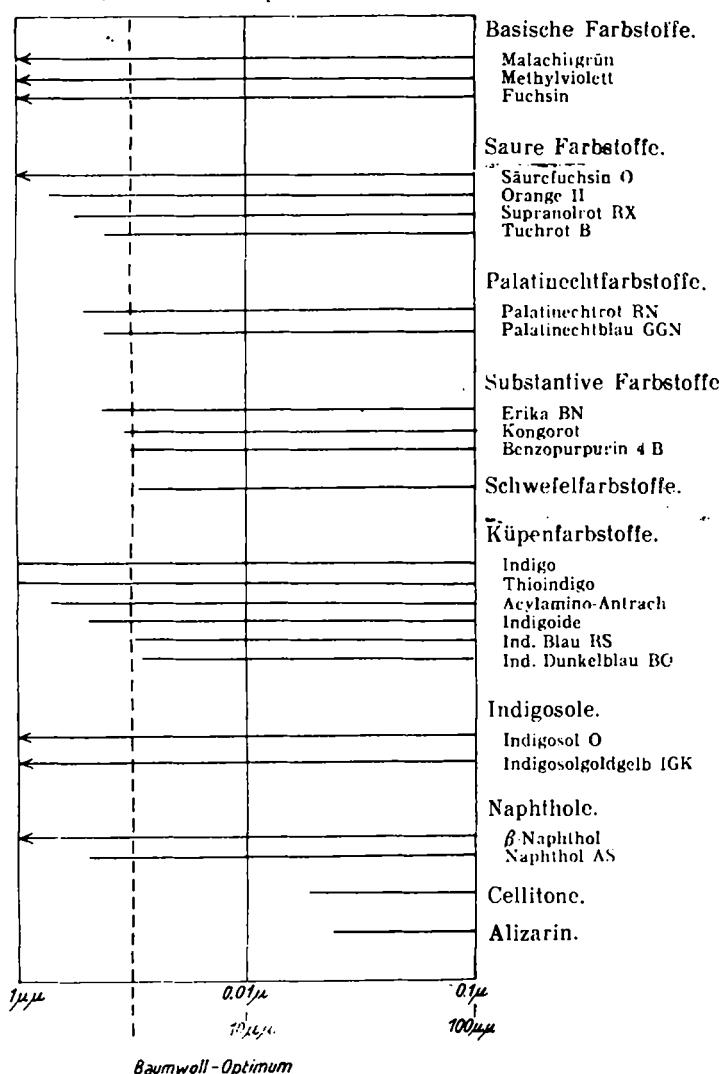
$$D = \frac{R \cdot T}{N} \cdot \frac{1}{6 \cdot \rho \cdot \pi \cdot \eta}$$

Hierin bedeuten:

D den Diffusionskoeffizienten in  $\text{cm}^2/\text{s}$ ,  
R die Gaskonstante,  
T die absolute Temperatur,  
N die Avogadrosche Zahl  
Anzahl Moleküle eines Gramm-Mols ( $6 \cdot 10^{23}$ ),  
 $\rho$  den hydrodynamischen Radius in  $\text{cm}$   
(Dispersitätsgrad),  
 $\eta$  die innere Reibung.

Nach dieser Methode von *Auerbach* sowie durch Dialyse und Ultrafiltration durch geeichte Ultrafilter wurden eingehende Dispersitätsuntersuchungen von Farbstoffen aller Farbstoffklassen an Hand mehrerer Beispiele vorgenommen. Das Ergebnis dieser Untersuchungen ist in einem Schema, welches den Lösungsvorgang veranschaulichen soll, zusammengestellt (Tabelle 1).

Tabelle 1. Dispersität der Farbstoffe im Färbebad.



Wie man aus dieser Zusammenstellung ersehen kann, bilden die basischen Farbstoffe, wie Methylenblau, Fuchsins, Malachitgrün u. a., rein molekulare Lösungen. Bei den meisten sauren Farbstoffen, wie z. B. Patentblau, Säurefuchsins, die Ponceau, die Supranoirfarbstoffe u. a. in wässriger Lösung, können wir ebenfalls molekulare Systeme feststellen, doch neigen einige von ihnen,

<sup>3)</sup> A. Einstein, Ann. Physik 17, 549 [1905]; 19, 371 [1906].

wie Orange II, Wollrot G, die Supranoirfarbstoffe u. a., zu merklichen Teilchenvergrößerungen, ja einige von ihnen, wie Tuchrot B und Walkrot B, gehören bereits dem Übergangssystem zwischen den molekularen und kolloiden Dispersionen an. Wahrscheinlich sind diese in ihrer Lösung polydispers, d. h. die Lösung enthält Farbstoffteilchen verschiedener Größenordnung, was schon früher von *Haller*<sup>4)</sup> vermutet worden ist. Die Palatinechtfarbstoffe stehen, wie Tuchrot B, ebenfalls im Übergangsgebiet zwischen den kolloiden und molekularen Systemen.

Bei den substantiven Farbstoffen treffen wir durchweg rein kolloide Systeme an, obgleich auch hier bei den einzelnen Farbstoffen größere Unterschiede in der Dispersität ihrer Lösung festzustellen sind. Wie schon von *Ruggli*<sup>5)</sup> beobachtet wurde, bildet Benzopurpurin 4 B eine ausgesprochen kolloide Lösung: dagegen aber zeigt Erika BN eine deutlich meßbare Dispersitätserhöhung, während Kongorot etwa in der Mitte steht.

Die Schwefelfarbstoffe verhalten sich in der Dispersität ihrer Leukoverbindung in Schwefelnatrium-lösung ähnlich wie die substantiven Farbstoffe. Leider sind die Farbstoffe dieser Klasse unter diesen Gesichtspunkten verhältnismäßig wenig untersucht worden.

Bei den Küpenfarbstoffen liegen die Verhältnisse etwas komplizierter. Wir haben beim Zustandekommen einer Küpenfärbung drei Faktoren zu berücksichtigen<sup>6)</sup>:

1. Reduktion des Küpenfarbstoffs zur Leukoverbindung.
2. Das Aufziehen der Leukoverbindung auf die Faser.
3. Die Entstehung des unlöslichen Küpenfarbstoffs durch Oxydation dieser Leukoverbindung auf bzw. in der Faser.

Wenn wir nun in ganz analoger Weise die Dispersität dieser Leukoverbindungen untersuchen, dann finden wir, daß man die Küpenfarbstoffe hiernach in drei Gruppen zergliedern kann<sup>7)</sup>.

Die erste Gruppe umfaßt Farbstoffe mit molekularen oder nahezu molekulardispersen Lösungen der Leukoverbindungen. Hierher gehören der Indigo, der Thioindigo sowie einige einfachere Anthrachinonküpenfarbstoffe, wie 1-Benzoyl-aminoanthrachinon, die Benzoylaminoo-methoxy-anthrachinone, die Dibenzoyl-diaminoanthrachinone und einige Derivate.

Bei der zweiten Gruppe haben wir schon Farbstoffe, deren Leukoverbindung eine deutliche Dispersitätsverringerung aufzuweisen haben. Hierher gehören vor allem Homologe und Halogenderivate des Indigos und Thioindigos.

Zur dritten und letzten Gruppe von Küpenfarbstoffen, die rein kolloide Lösungen der Leukoverbindung bilden, gehören die meisten hochmolekularen Anthrachinonfarbstoffe, wie Indanthrenblau, Violanthron, Flavanthron u. a.

Bei den Indigosolen, welche bekanntlich Schwefelsäureester der Leukoverbindung von Küpenfarbstoffen sind, treffen wir fast durchweg rein molekulare Lösungen an. Die Naphthole der AS-Reihe unterscheiden sich von Betanaphthol in der Dispersität ihrer Lösung dadurch, daß Betanaphthol rein molekulare Lösungen bildet, die Naphthole der AS-Reihe aber im Übergangsgebiet zwischen den molekularen und kolloiden Systemen liegen.

<sup>4)</sup> Mellands Textilber. 9, 669 [1925].

<sup>5)</sup> Ruggli u. Fischli, Helv. chim. Acta 7, 1013 [1924].

<sup>6)</sup> Pummerer u. Braß, Ber. Dtsch. chem. Ges. 44, 1651 [1911].

<sup>7)</sup> Schaeffer, Diss. Stuttgart 1926.

Der Vollständigkeit der Zusammenstellung wegen sind noch die unlöslichen Pigmentfarbstoffe für Acetatseide, die Cellitone, sowie die Beizenfarbstoffe, wie Alizarin, zu erwähnen. Beide Farbstoffgruppen stehen im Färbebad im Übergangssystem zwischen den kolloiden und den grobdispersen Gebieten.

Alle diese Dispersitätsbestimmungen wurden bei 20° vorgenommen, wobei die in der Färbereipraxis üblichen Zusätze zum Färbebad zunächst keine Beachtung gefunden hatten. Berücksichtigt man aber diese Zusätze, wie Säuren und Salze, so ist zu bemerken, daß, wie aus zahlreichen Arbeiten<sup>8)</sup> hervorgeht, die substantiven Farbstoffe auf Zusatz von Elektrolyten zum Färbebad ihre Dispersität verringern, die sauren Farbstoffe aber durch Zusatz von Säuren kolloidchemisch nicht oder nur wenig beeinflußt werden. (Hierbei ist zu beachten, daß die freie Farbstoffsäure in manchen Fällen schwerer löslich ist als das Natriumsalz.) Der Einfluß der Temperatur auf die Dispersität der Farbstoffe läßt sich wegen experimenteller Schwierigkeiten nur in besonders geeigneten Fällen durch Ultrafiltration bestimmen, wobei aber viele Fehlerquellen berücksichtigt werden müssen. Man kann hierbei aber doch feststellen, daß mit zunehmender Temperatur eine Dispersitätserhöhung der Farbstoffe eintritt, was schon vorher von *Auerbach*<sup>9)</sup> vermutet worden war.

Unter Berücksichtigung aller dieser Umstände kann nunmehr festgestellt werden, daß es vornehmlich die direkt-ziehenden Baumwollfarbstoffe sind, welche sich im Färbebad in kolloider Dispersion befinden; die sauren Wollfarbstoffe aber sind mit einigen Ausnahmen zu den molekularen Lösungen zu rechnen. Es werden daher auch kolloidchemische Vorgänge, soweit sie für den eigentlichen Färbeprozeß im Vordergrunde stehen, hauptsächlich beim Färben von Baumwolle erwartet werden dürfen; beim Färben von Wolle und Seide mit sauren Farbstoffen werden wohl auch kolloidchemische Vorgänge stattfinden, doch werden diese nur beigeordnete Bedeutung besitzen, also nicht für den eigentlichen Färbevorgang ausschlaggebend sein.

Es taucht nun die Frage auf, ob ein Zusammenhang bestehen zwischen dem Dispersitätsgrad der Farbstoffe im Färbebad und der Fähigkeit, Baumwolle direkt anzufärben. Dies versuchte *Auerbach*<sup>10)</sup> durch einen einfachen Versuch zu bestätigen. Er nahm Gemische von Alkohol und Wasser mit steigendem Alkoholgehalt und löste darin Kaliumbichromat auf. Da letzteres in Alkohol unlöslich ist, erhält man somit Lösungen, bei denen der Dispersitätsgrad mit zunehmendem Alkoholgehalt immer geringer wird und bei 90%igem Alkohol eine grobdisperse Suspension darstellt. *Auerbach* versuchte nun aus diesen Lösungen Baumwolle anzufärben. Hierbei zeigte es sich, daß die Baumwolle in der alkoholfreien Lösung ungefärbt blieb, während sie sich in den Lösungen mit zunehmendem Alkohol immer stärker anfärbte, bis zu einem Maximum bei etwa 70% Alkohol, entsprechend einem mittleren Dispersitätsgrad des Bichromats.

Zu diesem Versuch, welcher uns in der Lösung des Problems schon etwas weiter gebracht hat, muß jedoch der Einwand gemacht werden, daß hier mit einem anorganischen, gefärbten Körper gearbeitet wurde, so daß

<sup>8)</sup> Pelet-Jolivet, Compt. rend. Acad. Sciences 145, 1340 [1907]; Kolloid-Ztschr. 2, 225 [1907]; 5, 235 [1909]; Bull. soc. chim. France 1909, 540; Theorie des Färbevorganges 1910, 91, 133. *Haller* u. *Nowack*, Kolloidchem. Beih. 13, 130 [1920]. *Auerbach*, Kolloid-Ztschr. 30, 166 [1922].

<sup>9)</sup> *Auerbach*, Kolloid-Ztschr. 33, 299 [1923]; 34, 109 [1924]; <sup>10)</sup> Ebenda 29, 190 [1921].

eine Schlußfolgerung auf den Färbevorgang mit organischen Farbstoffen nicht ohne weiteres angängig ist.

Um nun in der Lösung dieser Frage weiter zu kommen, wurden von einer großen Anzahl saurer und substantiver Farbstoffe in neutraler Lösung vergleichende Dispersitätsbestimmungen vorgenommen, gemessen durch Diffusion der Farbstofflösungen in Gelatine. Von diesen wurde nun eine Serie von Farbstoffen ausgewählt, welche alle verschiedene Dispersität im Färbebad besitzen, derart, daß unter ihnen Farbstoffe mit rein molekularer Dispersität sowie alle möglichen Übergänge bis zu solchen mit kolloider Verteilung vorhanden sind.

Wenn nun der Dispersitätsgrad der Farbstoffe im Färbebad ein wichtiger Faktor ist beim Färben von Baumwolle, dann muß sich die bei dieser Serie von Farbstoffen nachgewiesene wesentliche Verschiedenheit im Dispersitätsgrad auch im färberischen Verhalten zur Baumwolle äußern; es müßte daher, rein theoretisch betrachtet, die Farbstoffe mit rein molekulardisperser Verteilung im Färbebad Baumwolle ungefärbt lassen, aber mit zunehmender Teilchengröße, also abnehmender Dispersität, müßte das Aufnahmevermögen der Baumwolle immer mehr zunehmen und ein Maximum erreichen bei rein kolloider Verteilung des Farbstoffs im Färbebad.

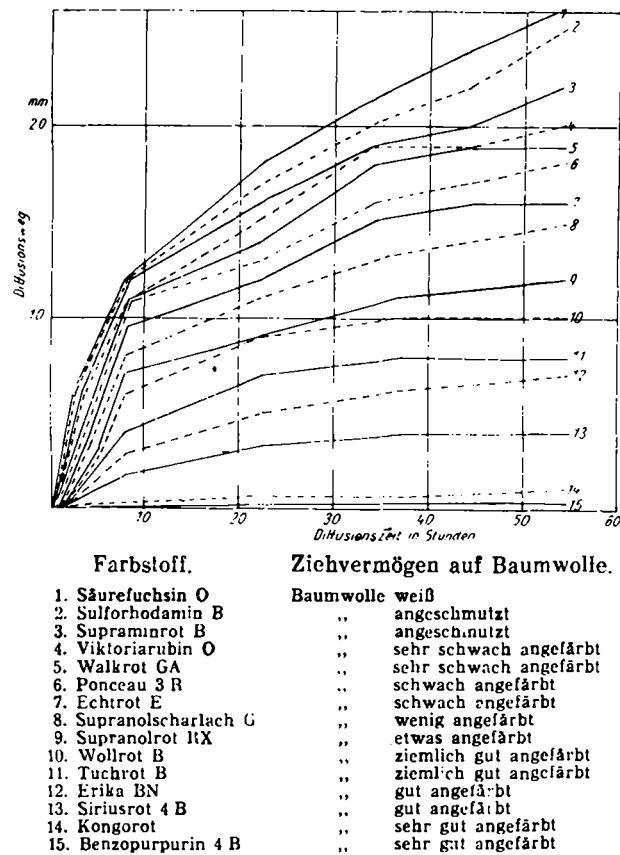
Diese zunächst rein theoretischen Betrachtungen stimmen mit der Färbereipraxis recht gut überein. Versucht man die 15 Farbstoffe, welche aus den Dispersitätsbestimmungen ausgewählt worden sind, unter den üblichen Bedingungen im Glaubersalzbade auf Baumwolle aufzufärben, dann findet man, daß die Farbstoffe mit rein molekularer Dispersität (Säurefuchsins O) Baumwolle vollkommen ungefärbt lassen, mit zunehmender Teilchengröße aber immer stärker aufziehen und bei kolloider Verteilung (Benzopurpurin) diese stark anfärbten. Man erhält also mit diesen Farbstoffen, welche eine stetige Reihe in ihrer Dispersität darstellen, auch eine stetige Reihe verschieden gefärbter Baumwolle. Hierbei ist zu bemerken, daß die Konzentration der Farbstoffe im Färbebad derart gewählt wurde, daß diese bezüglich ihrer Farbkraft auf Wolle gleich farbstark sind. (Zur Bestimmung der Farbkraft wurde die Wolle aus stark saurem Bade gefärbt, wodurch ein vollkommenes Erschöpfen der Bäder gewährleistet wurde.) (Tabelle 2.)

Dieser Versuch, der recht anschaulich die Beziehungen zwischen Dispersität der Farbstoffe im Färbebad und der Fähigkeit, Baumwolle direkt anzufärben, klarlegt, kann auf dem Gebiete der Küpenfarbstoffe wiederholt werden. Wie aus den Dispersitätsbestimmungen (Tabelle 1) hervorgeht, können die Küpenfarbstoffe bezüglich ihrer Dispersität in drei Gruppen gegliedert werden. Diese wesentliche Verschiedenheit in der Dispersität der Leukoverbindungen bei den einzelnen Farbstoffen müßte sich in ganz analoger Weise auch hier im Ziehvermögen auf Baumwolle ausdrücken: Indigo und Thioindigo dürften nur ein geringes Ziehvermögen auf Baumwolle besitzen, bei den Derivaten und Homologen hiervon müßte dies schon stärker und bei den hochkolloiden Farbstoffen wie Indanthrenblau ganz besonders stark ausgeprägt sein. Diese Überlegung stimmt ebenfalls mit der Färbereipraxis gut überein.

Es wurden zu diesem Zwecke Farbstoffe der verschiedensten Gruppen ausgefärbt und das Ziehvermögen durch einen Nachzug bestimmt. Wenn auch diese Meßmethode keine absolut genauen Resultate liefert, so erhält man doch vergleichende Werte, welche für die meisten Fälle vollkommen ausreichend sind.

Wie aus den Nachzügen dieser Färbungen zu erkennen ist, sind bei den Farbstoffen mit molekularer Lösung der Leukoverbindung im Färbebad, wie Indigo und Thioindigo, diese stark angefärbt, d. h. die Farbstoffe ziehen nur wenig auf Baumwolle. Bei den Farbstoffen der zweiten Gruppe, den Homologen und Halogenderivaten der ersten Gruppe, ist das Ziehvermögen, wie aus den schwächeren Nachzügen schon her-

Tabelle 2. Diffusion in Gelatine.



vorgeht, deutlich stärker ausgebildet, und bei den Farbstoffen der dritten Gruppe, den hochmolekularen Anthrachinonderivaten, welche kolloide Lösungen bilden, kann, wie die fast ungefärbten Nachzüge zeigen, von einem fast quantitativen Aufziehen der Leukoverbindung dieser Farbstoffe gesprochen werden.

Dieses Ergebnis dürfte die Beziehung zwischen dem Dispersitätsgrad der Leukokörper dieser Küpenfarbstoffe und ihrem Ziehvermögen auf Baumwolle bestätigen. Das Ziehvermögen der molekulardispers gelösten Leukokörper der Küpenfarbstoffe ist am geringsten, das der kolloiddispersen am größten, während die Indigo- und Thioindigoderivate in Dispersität und Ziehvermögen etwa in der Mitte stehen.

Nach den Dispersitätsbestimmungen sind die sauren Farbstoffe zum großen Teil zu den molekulär gelösten Körpern zu rechnen, obgleich kolloide Anteile in mehr oder in minder großen Mengen vorhanden sind. Aus den Färbeversuchen geht nun einwandfrei hervor, daß dieser kolloide Anteil ein Ziehvermögen auf Baumwolle besitzt. Je mehr nun von diesem kolloiden Anteil in der Farbstofflösung eines sauren Farbstoffs enthalten ist, desto stärker werden Baumwollfäden, die in dem zu färbenden Wollstoff enthalten sind, angefärbt werden; ist nun aber dieser kolloide Anteil verschwindend gering, so bleiben diese Baumwolleffekte ungefärbt. Ein saurer Farbstoff, dessen kolloide Bestandteile der Lösung ebenso groß sind wie die molekularen, müßte ein ausgezeichneter Halbwollfarbstoff sein, also die Fähigkeit be-

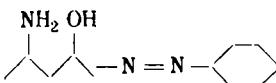
sitzen, bei einem Mischgewebe aus Wolle und Baumwolle beide Fasern gleichmäßig anzufärben.

Nach all diesen Versuchen dürfte es also zutreffend sein, daß der Dispersitätsgrad der Farbstoffe im Färbebad eine wichtige Rolle spielt für die Frage, ob ein Farbstoff auf Baumwolle zieht oder nicht. Wie steht es nun mit der chemischen Konstitution dieser Farbstoffe und ihrem Einfluß auf Dispersität und Ziehvermögen?

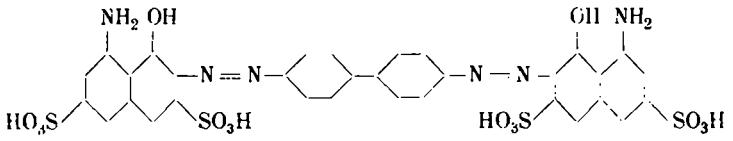
Bei der chemischen Konstitution einer größeren Anzahl substantiver Farbstoffe mit kolloider Dispersität im Färbebad fällt auf, daß viele dieser Farbstoffe genau das verdoppelte Molekül von sauren Wollfarbstoffen mit

Tabelle 3.

## Echtsäurefuchsin B

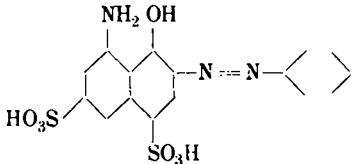
HO<sub>3</sub>S / \ / \ / \ / SO<sub>3</sub>H

## Dianilblau H2G



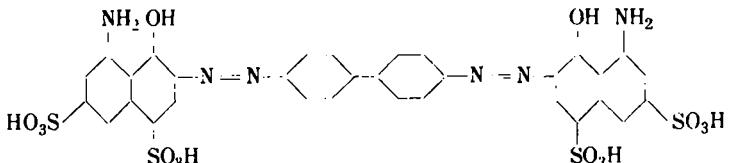
## Molekular

## Tolanrot



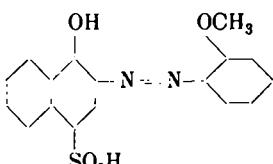
## Molekular

## Naphtanuinblau 2B



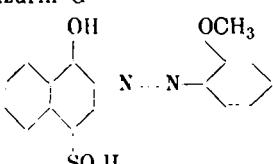
## Kolloid

## Azoeosin G

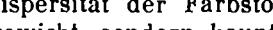
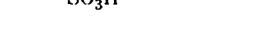


## Molekular

## Dianilazurin G



## Kolloid



## Kolloid

rein molekularer Verteilung darstellen. (Tabelle 3.) Es dürfte daher die Regel von *W. Biltz*<sup>11)</sup> zutreffen, wonach die Dispersität der Farbstoffe nicht allein vom Molekulargewicht, sondern hauptsächlich von der Atomzahl im Farbstoffmolekül abhängig ist. Auch bilden bekanntlich gerade die substantiven Farbstoffe durchweg langgestreckte Azoketten. Man könnte also hieraus den Schluß ziehen, daß die chemische Konstitution der Farbstoffe, natürlich innerhalb gewisser Grenzen, ausschlaggebend ist für die Dispersität und damit auch für das Ziehvermögen auf Baumwolle. Dieses Gebiet bedarf jedoch noch einer gründlichen Durcharbeit.

<sup>11)</sup> Van Bemmelen Gedenkboek 1910, 108.

Außer der Konstitution und Dispersität der Farbstoffe dürften noch andere Momente ausschlaggebend sein in der Frage, ob ein Farbstoff auf Baumwolle zieht oder nicht. Vor allem dürften, wie aus den Arbeiten von *Meyer* und *Mark*<sup>12)</sup> sowie von *Staudinger*<sup>13)</sup> hervorgeht, die räumliche Gestaltung des Moleküls, die Valenzrichtung sowie die Art der Orientierung der einzelnen Moleküle im Kolloidgebilde nicht von unerheblichem Einfluß sein. Allem Anschein nach müssen die Moleküle oder Molekülkonglomerate möglichst langgestreckt sein und gradlinig, um von der Cellulose aufgenommen zu werden, nicht aber kugelförmig oder in Form von Spiral- oder Zickzackketten. Nun sind gerade die Azo-farbstoffe, welche aus Benzidin, Stilben, Diphenyl-Harnstoff u. a. aufgebaut sind, nach den Arbeiten von *Vorländer*<sup>14)</sup> sehr wohl geeignet, derartige langgestreckte, lanzettartige Gebilde zu liefern, so daß also auch in dieser Weise Beziehungen zwischen Konstitution und Ziehvermögen auf Baumwolle vorhanden sind.

Nachdem nun die Beziehungen zwischen Dispersität und Ziehvermögen auf Baumwolle klargelegt worden sind, soll kurz der eigentliche Vorgang beim Färben von Baumwolle nach dem heutigen Stand der Forschung skizziert werden. Der eigentliche Färbevorgang zerfällt in drei Phasen: 1. Diffusion des Farbstoffs in die submikroskopischen Hohlräume der Faser; 2. Adsorption des Farbstoffs; 3. Irreversible Fixierung des Farbstoffs.

Die Diffusion des Farbstoffs in die submikroskopischen Poren der Faser ist bei allen Färbevorgängen der primäre Vorgang, abhängig von der Dispersität des Farbstoffs im Färbebad, von der Größe der submikroskopischen Poren selbst und von der Temperatur. Bei zu geringer Dispersität kann der Farbstoff nicht in die Faser eindiffundieren und lagert sich bestenfalls rein äußerlich ab, was zu reibunechten Färbungen führt; bei zu hoher Dispersität diffundiert der Farbstoff leicht wieder von der Faser heraus. Auf der Tabelle 1 ist durch die punktierte Linie die Dispersität eingezeichnet, welche nach *Haller*<sup>15)</sup> der Größe dieser Hohlräume entspricht.

Auf die Diffusion des Farbstoffs in die Faser folgt die Adsorption des Farbstoffs von der Faser. Die Faser in der Färbeflotte stellt eine Grenzfläche dar, innerhalb welcher sich die Konzentration des Farbstoffs erhöht, und die Intensität dieses Vorgangs ist in erster Linie abhängig von der Größe der adsorbierenden Oberfläche. Wenn wir nun bedenken, daß das Färbegut aus Millionen von Fäserchen besteht und jedes einzelne unzählbare Poren in der Größenordnung von etwa  $5\mu\mu$  hat, dann kann man sich hieraus einen Begriff machen, wie

<sup>12)</sup> Der Aufbau der hochpolymeren, organischen Naturstoffe.

<sup>13)</sup> Die hochmolekularen, organischen Verbindungen.

<sup>14)</sup> Ztschr. angew. Chem. 35, 249 [1922]; Ztschr. physikal. Chem. 105, 211 [1923].

<sup>15)</sup> Kolloid-Ztschr. 20, 127 [1917].

enorm groß die Oberfläche des Färbegutes sein mag, woraus dann die Intensität des Adsorptionsvorganges resultiert.

Da aber ein Adsorptionsprozeß im allgemeinen reversibel ist, so harrt noch der Lösung die wichtigste Frage über den Färbevorgang: Wie wird der Farbstoff im Innern der Faser waschecht festgehalten? Wenn also außer der Adsorption nicht noch ein weiterer Vorgang beim Färben stattfindet, so müßte es gelingen, den adsorbierten Farbstoff wieder vollständig aus der Faser herunterzuwaschen, was in der Regel nicht möglich ist.

Hier setzen verschiedene Theorien ein: es kann der Farbstoff auf der Faser durch Kolloidkoagulation seine Dispersität verringern, weiterhin können chemische Bindungen, Anlagerungen des langgestreckten Farbstoffgebildes an die ebenfalls langgestreckte Cellulosemicelle eintreten, und schließlich können auch noch reine Lösungsvorgänge der Farbstoffe in der Faser zu erwarten sein.

Eine Koagulation des Farbstoffs in der Faser kann verursacht sein durch den immer im Färbebad anwesenden Elektrolyten, durch Ladungsaustausch zwischen Faser und Farbstoffkolloid sowie durch Fällung des Farbstoffs durch andere im Färbebad etwa vorhandene Kolloide.

Aus den zahlreichen Arbeiten über den Einfluß von Elektrolyten auf die Farbstoffkolloidkoagulation<sup>16)</sup> bzw. auf die Intensität der Färbung geht hervor, daß dieser Elektrolyteinfluß nicht allein auf den Farbstoff auf bzw. in der Faser beschränkt ist, sondern auch seinen Einfluß auf den Farbstoff im Färbebad ausübt. Hervorgerufen durch die zwei Wirkungen des Salzzusatzes: 1. Koagulation des Farbstoffs in der Faser, 2. Koagulation des Farbstoffs in der Flotte, ergibt sich mit Notwendigkeit ein Optimum der Elektrolytkonzentration für die Färbung. Ist die Konzentration kleiner als das Optimum, dann wird nicht der gesuchte, von der Faser adsorbierte Farbstoff zur Koagulation gebracht, und man erhält schwächere Färbungen; ist aber der Salzzusatz zu hoch, dann wird zu viel Farbstoff im Färbebad auskoaguliert, der sich nur oberflächlich auf die Faser ablagent.

Bei Küpenfarbstoffen treten nach der Koagulation des Leukofarbstoffes auf der Faser noch weitere Vorgänge ein. Der Leukofarbstoff wird an der Luft durch den Sauerstoff zum wasserunlöslichen Küpenfarbstoff oxydiert, wobei nach *Brass*<sup>17)</sup> zunächst die Leukonatriumverbindung in die freie Küpensäure übergeht, welche eine besonders feste Vereinigung mit der Cellulose bildet und welche bei dem Oxydationsprozeß nicht aufgespalten wird.

[A. 51.]

<sup>16)</sup> Literatur siehe Fußnote 10.

<sup>17)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 44, 1651 [1911]; 61, 593 [1928]. Ztschr. angew. Chem. 38, 853 [1925]. Kolloid-Ztschr. 45, 256 [1928]; 56, 324 [1931].

## Beiträge zur Alkoholbestimmung im Blut nach Widmark.

Von Priv.-Doz. Dr.-Ing. HANS KAISER, Städtischem Apothekendirektor, und Dipl.-Ing. Apotheker EUGEN WETZEL.  
Mitteilung aus dem Laboratorium der Städt. Katharinenhospitalapotheke Stuttgart.

Vorgetragen von Priv.-Doz. Dr.-Ing. H. Kaiser in der Fachgruppe für gerichtliche, soziale und Lebensmittelchemie auf der 46. Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Würzburg, 8. Juni 1933. (Eingeg. 8. Juni 1933)

Die Bedeutung der Alkoholbestimmung im Blut hat vor allem in den letzten zwei Jahren, entsprechend dem Vorbild in den nordischen Ländern, besonders in Schweden, auch in Deutschland erheblich zugenommen; vor allem in Anbetracht der immer mehr zunehmenden Autounfälle, die des öfteren auf eine Alkoholbeeinflussung des Fahrers zurückzuführen sind. Es gibt be-

kanntlich eine ganze Anzahl von Alkohol-Bestimmungsmethoden im Blut, die besonders dann sehr brauchbare Werte liefern, wenn genügend Blut zur Verfügung steht. Da letzteres nicht immer der Fall ist, fand in letzter Zeit vor allem die Mikromethode nach *Widmark* steigende Beachtung. Auch *R. M. Mayer*, der im vergangenen Jahre selbst eine neue Modifikation der