

Die substantive Färbung von Kunstfasern

Von Prof. Dr. W. WELTZIEN und Dr. KARIN WINDECK-SCHULZE

Textilforschungsanstalt Krefeld

Eingeg. 21. Juli 1938

Einleitung.

Die substantive oder direkte Färbung unterscheidet sich bekanntlich von den anderen Färbevorgängen dadurch, daß bei ihr der Farbstoff weder durch saure oder basische Gruppen der Faser noch durch Bildung von Verbindungen mit Beizen (Tannin, Brechweinstein, Metall usw.) fest gebunden und schließlich auch nicht wie bei den Küpenfarbstoffen in unlöslicher Form innerhalb der Fasern niedergeschlagen wird. Es wird bei der substantiven Färbung vielmehr das wasserlösliche sulfosaure Natriumsalz eines Polyazosystems (in vielen Fällen vom Benzidin abgeleitet) oder eines solchen mit anderen ungesättigten Resten (Stilben-, Harnstoff- u. a. m.) von der Cellulosefaser bei Gegenwart von starken Elektrolyten aus schwach saurer, neutraler oder schwach alkalischer, wäßriger Lösung adsorbiert. Dieser Vorgang ist, wie Untersuchungen der letzten Jahre gezeigt haben, weitgehend umkehrbar, und eine der ersten Fragen, die sich beim Studium dieser Färbungsart erhob, war die nach der Art der Bindung des Farbstoffes. Diese Fragestellung, die zunächst für die Farbstoff-Fabriken wichtig war, wenn sie naturgemäß auch frühzeitig Färber und Coloristen interessierte, wurde aber mit der Einführung der Kunstfasern aus regenerierter Cellulose wesentlich erweitert. Bei diesen Fasern fand sich, namentlich im Vergleich zu dem verhältnismäßig einfachen färberischen Verhalten der natürlichen Baumwollfaser, eine solche Unzahl feinsten färberischer Differenzierungen zwischen verschiedenen Fasern einerseits und Farbstoffen andererseits, daß zunächst jede Erklärung hierfür fehlte. Die Untersuchung einer großen Anzahl verschiedenster substantiver Farbstoffe in bezug auf ihr färberisches Verhalten gegenüber Kunstfasern führte dann zunächst zu rein empirischen Klassifizierungen¹⁾ und damit verknüpft zu Ansätzen theoretischer Überlegungen, die zu den an der Baumwolle gemachten Erfahrungen und den hieraus abgeleiteten theoretischen Anschauungen teilweise in Widerspruch standen. Bei der ständig wachsenden Bedeutung dieser Farbstoffklassen für die Färbung von Kunstfasern entstand damit ein neuer Antrieb für das Studium der substantiven Färbevorgänge, und die Forschungsarbeit zeigte bald, daß die an der mengenmäßig bisher überragenden Baumwolle festgestellten Tatsachen nur einen Teilausschnitt des großen Gebietes darstellen und keineswegs allgemeine Gültigkeit für andere Cellulosefasern beanspruchen können.

Daß die Anzahl der in Lösung genau untersuchten substantiven Farbstoffe vergleichsweise gering war, machte die Arbeiten besonders schwierig. Einige dieser wegen ihres interessanten kolloiden Verhaltens eingehend bearbeiteten Farbstoffe (z. B. Benzopurpurin, Kongorot usw.) sind zudem gegenüber Kunstfasern färberisch uninteressant und als Handelsmarken wenig wichtig. So mußten, und dies ist als Grundrichtung dieser neueren Forschungsarbeiten zu bezeichnen, zunächst Farbstoffe von besonders auffallenden färberischen Eigenschaften ausgesucht und an diesen Typen die wichtigsten Eigenschaften in Lösung sowie die Abhängigkeit der Färbevorgänge von verschiedenen Faktoren neu geprüft werden.

Weiterhin hat es lange Zeit an genügend zuverlässigen Methoden gefehlt, den substantiven Färbvorgang in reproduzierbarer Weise quantitativ zu verfolgen. Nachdem

auch hier in teilweise sehr langwierigen Arbeiten Abhilfe geschaffen war²⁾, ist es erst möglich geworden, von der unsicheren Schätzung durch Vergleich gefärbter Strängchen abzugehen und auswertbare experimentelle Unterlagen zu erhalten.

Wir unterteilen den Stoff folgendermaßen: I. Einflüsse der Farbstoffkonstitution, II. Substantive Farbstoffe in Lösung, III. Der substantive Färbvorgang.

I. Einflüsse der Farbstoffkonstitution.

Da die vorliegende Arbeit nicht in erster Linie von den Farbstoffen, sondern von den Färbungen handelt, so hätte eine eingehende Diskussion des Themas Konstitution und färberische Eigenschaften nur Sinn, wenn diese Zusammenhänge weitgehend geklärt wären. Tatsächlich wurden aber lediglich für das Gebiet Konstitution und Substantivität in den letzten Jahren wesentliche neue Erkenntnisse mitgeteilt, während andererseits die Untersuchungen an Kunstfasern eindeutig erkennen lassen, daß die „Substantivität“ keineswegs so einfach zu definieren ist, wie dies auf Grund der Ergebnisse an Baumwolle scheint; insbes. kann zur Erzielung günstiger färberischer Eigenschaften gegenüber Kunstfasern eine besonders hohe Substantivität sogar schädlich sein. Auch hier also hängt es nicht von der Farbstoffkonstitution allein, sondern ebenso von der Natur der betreffenden Cellulosefaser ab, wie groß die „Substantivität“ gefunden wird und damit tritt die Betrachtung der Konstitution, die dem organischen Chemiker am nächsten liegt, zurück gegenüber der Untersuchung des Färbvorganges, also der Zustände des Systems Farbstoff—Faser.

Durch diese Einschränkung wird die Wichtigkeit der Arbeiten über die Zusammenhänge zwischen Farbstoffkonstitution und -substantivität gegenüber Baumwolle nicht vermindert, aber es genügt an dieser Stelle, die großen Zusammenhänge herauszustellen.

Nachdem Meyer³⁾ hauptsächlich auf die Bedeutung der Molekülgröße sowie der gestreckten Molekülformen neben der Anwesenheit besonderer Substituenten (OH, CO—NH) hingewiesen hatte, hat vor wenigen Jahren Schirm⁴⁾ eine eingehendere und in mancher Beziehung von der Meyer-Markschen Ansicht abweichende Vorstellung, nämlich das Vorhandensein langer Ketten von konjugierten Doppelbindungen, eingeführt. Ähnliche Vorstellungen haben kurz vorher Krzikalla u. Eistert⁵⁾ auf dem Gebiete der Naphthol-AS-Farbstoffe mit Nutzen verwendet. Schirm hat zunächst darauf hingewiesen, daß zwar die substantiven Farbstoffe durchschnittlich ein hohes Molekulargewicht haben, daß aber hohes Molekulargewicht als solches keineswegs Substantivität verbürge. Ruggli⁶⁾ war auf Grund überaus vielseitiger Untersuchungen schon 1931 zu der Ansicht gekommen, daß ein „bipolarer“ Charakter, also die Anhäufung der hydrophilen (sulfosauren) Gruppen an einem Molekülende, für die Substantivität notwendig sei. Schirm zeigt demgegenüber, daß es zwar „bipolar“ aufgebaute substantive Farbstoffe gibt, daß aber ein „bipolarer“ Charakter allein, bei dem also die salzbildenden Gruppen nur an einem Ende des Moleküls vorhanden sind, Substantivität ebenfalls nicht verbürgt. Diaminblau 6 G (I) ist „bipolar“ gebaut und substantiv, Naphthol-

²⁾ Weltzien u. Götze, Seite 31, 257 [1926], 34, 136 [1929]; Weltzien u. Schulze, ebenda 35, 360, 451 [1930]; Mh. Seite Kunstseide 41, 142 [1936]; Neale u. Stringfellow, J. Text. Inst. P 24, 145 [1933]. Eine neue Versuchsanordnung des Verfassers wird demnächst veröffentlicht.

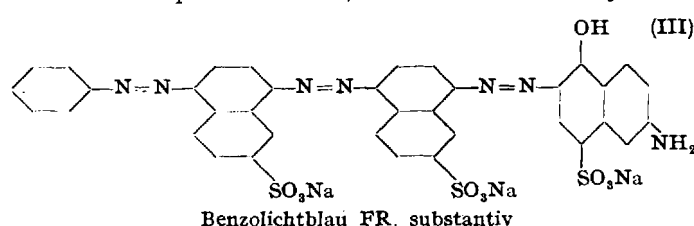
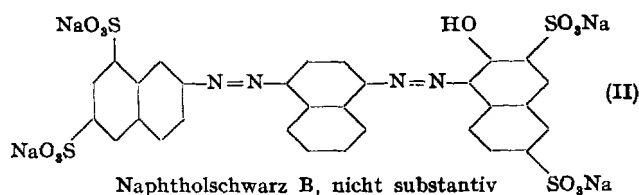
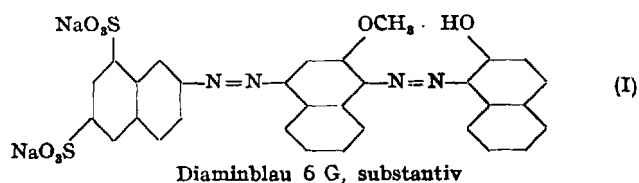
³⁾ Mellands Textilber. 9, 573 [1928].

⁴⁾ J. prakt. Chem. 144, 69 [1935].

⁵⁾ Ebenda 143, 50 [1935].

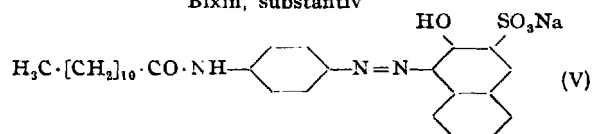
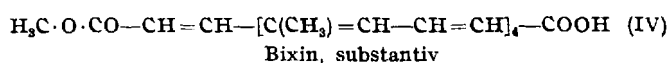
⁶⁾ Ruggli u. Zimmermann, Helv. chim. Acta 14, 101 [1931].

schwarz B (II) ist nicht „bipolar“ und auch nicht substantiv, aber Benzolichtblau FR ist substantiv, ohne „bipolar“ zu sein.



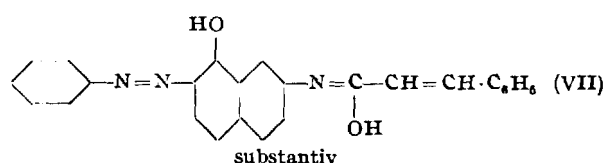
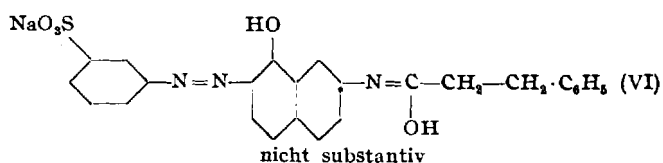
Bei dem Beispiel des Benzolichtblaus FR bemerkt man allerdings, daß die „Bipolarität“ zwar nicht in der Längsrichtung, wohl aber in der Querrichtung besteht, indem das Molekül durchaus ohne Zwang so ausgerichtet werden kann, daß alle hydrophilen Sulfogruppen an einer Seite (in der Formel III unten) liegen.

Daß auch ohne aromatische Reste Substantivität möglich ist, wird von Schirm am Beispiel des Bixins (IV) gezeigt, umgekehrt aber wieder am Beispiel eines neuen, nicht substantiven Farbstoffes der Formel V demonstriert, daß lange Ketten und Bipolarität allein wiederum nicht ausreichen, um Substantivität zu erzeugen.



Lauroyl-p-phenyldiamin mit R-Salz gekuppelt, nicht substantiv

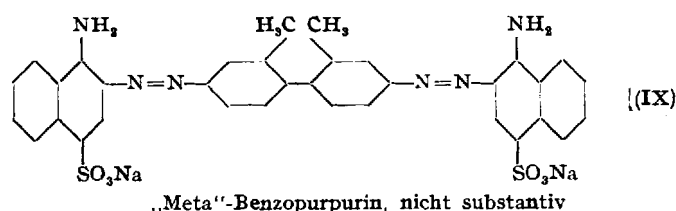
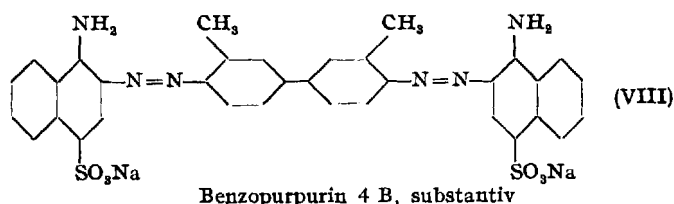
Schirm kommt daher zu dem bereits oben erwähnten Ergebnis, daß zum Zustandekommen der Substantivität ein vielgliedriges System konjugierter Doppelbindungen gehöre, wie es besonders beim Bixin (IV) gegenüber (V) klar hervortritt. Bei den Farbstoffen mit aromatischen Kernen setzt sich natürlich die Kette konjugierter Doppelbindungen auch in diesen fort und verbindet so die auxochromen Gruppen. Besonders instruktiv sind schließlich noch die Beispiele VI und VII, wo der Einfluß konjugierter Bindungen deutlich ins Auge fällt.



Daraus folgt allerdings nicht ohne weiteres, daß Benzopurpurin 4 B (VIII) und sein sog. Metaisomeres (IX), das Robinson u. Mills⁷⁾ hergestellt und untersucht haben, sich so weit-

⁷⁾ Proc. Roy. Soc., London, Ser. A 181, 576, 596 [1931].

gehend in ihrer Substantivität unterscheiden, obwohl nur die beiden Methylgruppen die Plätze gewechselt haben.



Schirm nimmt in Übereinstimmung mit Hodgson⁸⁾ für diesen Fall an, daß durch die nahe Nachbarschaft der beiden Methylgruppen „sterische Hinderung“ eintritt, die die freie Drehbarkeit der Phenylreste beeinträchtigt. Daß sterische Veränderungen die Substantivität beeinflussen können, hat ferner Ruggli⁹⁾ an cis- und trans-Farbstoffen der Stilbenreihe gezeigt.

Neuerdings haben Schramek u. Rümmler¹⁰⁾ die Ansichten Schirms sehr weitgehend bestätigt, indem sie einerseits vom Benzidin ausgehend Disazo-Farbstoffe mit teilweise einseitig, teilweise doppelseitig angebrachten polaren Gruppen herstellten und andererseits vom p-Aminodiphenyl her nur einseitig substituierte Farbstoffe gewannen. Letztere zeigen, wie zu erwarten war, nur sehr geringe Substantivität. Besonders wesentlich sind hier die Hinweise auf die Beziehungen zur Löslichkeit: Viele Sulfogruppen erhöhen die Löslichkeit, Verringerung läßt sie abnehmen, steigert aber die Affinität zur Baumwolle. Das Optimum der Substantivität liegt dann zwischen den Gebieten der Unlöslichkeit und der sehr guten Wasserlöslichkeit.

An dieser Stelle sei daran erinnert, daß die freien Sulfosäuren vieler substantiver Farbstoffe im Gegensatz zu den gewöhnlichen sauren Azofarbstoffen schwer löslich sind, und man erkennt schon hieraus, daß die Substantivität mit einer gewissen Schwerlöslichkeit untrennbar verknüpft scheint. Ähnliche Beobachtungen ergeben sich bez. der Salzflockung ihrer Natriumsalze, der eigentlichen direkten Farbstoffe (s. S. 732).

Wir fassen das Ergebnis dieser kurzen Diskussion der Zusammenhänge von Konstitution und Substantivität dahingehend zusammen, daß für das Verhalten gegenüber Baumwolle durch die Arbeiten von Meyer, Ruggli, Krzikalla u. Eistert, Schirm sowie Schramek u. Rümmler u. a. eine zwar recht weitgehende Klärung der allgemeinen Grundlagen erfolgt ist, daß sich aber für die Färbeprobleme der Kunstfasern hieraus vorläufig nur wenig spezielle Anhaltspunkte ergeben.

II. Substantive Farbstoffe in Lösung.

Daß die substantiven Farbstoffe kolloide Lösungen zu bilden vermögen, ist eine der ältesten Feststellungen auf diesem Gebiet. Biltz¹¹⁾ hat ferner schon sehr früh darauf hingewiesen, daß es sich hier um sog. Kolloidelektrolyte handelt, bei denen das Anion kolloide Dimensionen besitzt und deshalb schwer beweglich ist, während demgegenüber Natriumion als Kation sehr klein und leicht beweglich auftritt. Diese Kolloidnatur der Lösungen substantiver Farbstoffe hat viele Jahre im Vordergrund des Interesses gestanden, und es ist unmöglich, alle Arbeiten aufzuzählen, die sich mit den Eigenschaften dieser Lösungen befaßt haben. Eigentümlich ist allerdings, daß, wie oben bereits erwähnt wurde, auch nach dem Bekanntwerden der besonderen Verhältnisse beim Färben

⁸⁾ J. Soc. Dyers Colourists 49, 213 [1933].

⁹⁾ Ruggli u. Lang, Helv. chim. Acta 19, 996 [1936].

¹⁰⁾ Kolloid-Beih. 47, 133 [1938].

¹¹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 88, 4143 [1905]; Gedenkboek van Bemmelen, 1910, S. 108.

der Kunstfasern nicht die färberisch, sondern die kolloidchemisch wesentlichen Farbstoffe am meisten interessierten. Offenbar decken sich kolloide und färberische Erscheinungen nicht ohne weiteres. Erst im Verlauf umfangreicher Untersuchungen stellte es sich heraus, wie schwer es ist, die substantiven Farbstoffe rein und frei von fremden Elektrolyten zu bekommen. So ist eine große Anzahl früherer Arbeiten, wenigstens was das scheinbare Verhalten der „reinen“ Farbstoffe betrifft, heute überholt, weil hier meist ganz erhebliche Mengen von Natriumsulfat oder -chlorid anwesend waren. Deshalb trat in den letzten Jahren die Herstellung reiner und besonders elektrolytfreier Farbstoffe in den Vordergrund.

Weltzien u. Schulze haben, wie sich aus Diffusionsmessungen ergibt, bereits 1929 mit verschiedenen recht weitgehend elektrolytfreien Farbstoffen gearbeitet. Andere Forscher haben die Farbstoffe teilweise aus den reinen Zwischenprodukten synthetisiert und sie dann entweder durch Dialyse (Pauli, Schwamke u. Götte¹²⁾) oder Umkristallisieren (Hunter¹³⁾, Parks u. Keller¹⁴⁾) oder Aussalzen mit Natriumacetat und Auswaschen mit heißem Alkohol (Robinson u. Mills⁷⁾, Neale¹⁵⁾ u. a.) oder durch Fällen mit Ammoncarbonat und Entfernen dieses Salzes durch Erhitzen (Ruggli¹⁶⁾) oder schließlich durch Fällen mit Di-o-tolylguanidin, Waschen mit Wasser, Lösen in Alkohol und Fällen mit Natronlauge (Rose¹⁷⁾) elektrolytfrei gemacht. Bei der Dialyse entstehen durch Membranhydrolyse stellenweise die sauren Farbsalze, die oft unlöslich ausfallen; deshalb ist diese Methode, besonders bei Farbstoffen unbekannter Konstitution, mit Vorsicht anzuwenden, da eine genaue Neutralisation mit Natronlauge oft nicht zur Lösung führt und ein Laugenüberschuß unter allen Umständen vermieden werden muß. Bei einer ganzen Anzahl von färberisch interessanten Farbstoffen gelingt aber die Reinigung durch Dialyse mindestens so weit, wie dies für die meisten Versuche notwendig ist. Fast immer werden ja beim Färbeprozess fremde Elektrolyte zugefügt, und die Versuche mit elektrolytfreien Farbstoffen verfolgen nur den Zweck, vergleichsweise den Nullpunkt der Salzkonzentration möglichst zu erreichen. Da aber charakteristische färberische Effekte erst bei merklichen Salzzusätzen auftreten, so sind hiernach kleine Elektrolytreste niemals in der Lage, das Bild des Färbvorganges zu verschleiern, und man braucht für solche Versuche nicht unbedingt die allerhöchste Elektrolytfreiheit.

Die Eigenschaften der wässrigen Lösungen ohne und mit Elektrolytzusatz sind nach verschiedenen Richtungen interessant: Leitfähigkeit, osmotischer Druck, Viskosität, Oberflächenspannung u. a. m. zeigen besonders bei Anwesenheit von Elektrolyten Anomalien der verschiedensten Art, die teilweise auf Aggregation, Bildung von Ionenschwärmen usw. zurückgeführt werden können¹⁸⁾; die Farbstoffe verhalten sich oft recht verschieden, ohne daß Beziehungen zu den färberischen Eigenschaften klar zu Tage treten. Deshalb können diese an sich äußerst wichtigen Untersuchungen hier leider nicht weiter berücksichtigt werden.

Die hervorstechendste Eigenschaft in Lösung ist die Zunahme der Teilchengröße bei Elektrolytzusätzen, die sich zunächst qualitativ aus der abnehmenden Diffusionsgeschwindigkeit erkennen läßt. Da nun beim Färbeprozess ebenfalls eine Diffusion des Farbstoffs in das Innere der Faser erfolgt, so hat man schon sehr frühzeitig die Veränderungen der Teilchengröße mit den Färbvorgängen in Verbindung gebracht und ihnen oft eine ganz überragende Bedeutung zuerkannt (s. S. 735). Auf jeden Fall sind die Diffusionsvorgänge von grundlegender Wichtigkeit, weil mit ihrer Hilfe die Zustandsänderungen bei Elektrolyt- und anderen Zusätzen, Temperaturwechsel usw. verhältnismäßig einfach zahlenmäßig festzulegen sind.

Während man früher die Diffusion gegen Gallerten, z. B. Gelatine, oft bevorzugte¹⁹⁾, ist man neuerdings immer mehr zu den Methoden der freien Diffusion in das reine Lösungsmittel zurückgekehrt. Drei Methoden sind hier vornehmlich zu nennen:

1. Auerbach²⁰⁾ sowie Wo. Ostwald u. Quast²¹⁾ messen die Diffusion der Farbstofflösung gegen das reine Lösungsmittel; man verwendet enge Glasröhrchen von etwa 2 mm lichter Weite (Abb. 1). Nach einer bestimmten Zeit wird mit einer Lösung von z. B. 10facher Verdünnung durch einen schmalen horizontalen Sechsschlitz colorimetrisch verglichen und durch Verschieben des Sechsschlitzes die Höhe ermittelt, in der die 10fache Verdünnung erreicht ist. Aus dieser Höhe erfolgt nach der Formel: $D = \frac{x^2}{t} \cdot f(2v)$ die Berechnung des Diffusionskoeffizienten D, z. B. in cm²/Tag. x ist die in der Zeit t zurückgelegte Diffusionsstrecke in cm. f(v) ist eine von der Verdünnung abhängige Konstante. Man läßt die Diffusion längere Zeit, z. B. 24 h, im Thermostaten ablaufen. Wenn einige Vorsichtsmaßnahmen (Entlüften der Lösungen, langsame Abkühlung usw.) beachtet werden, lassen sich Messungen bis etwa 80° ohne weiteres durchführen.

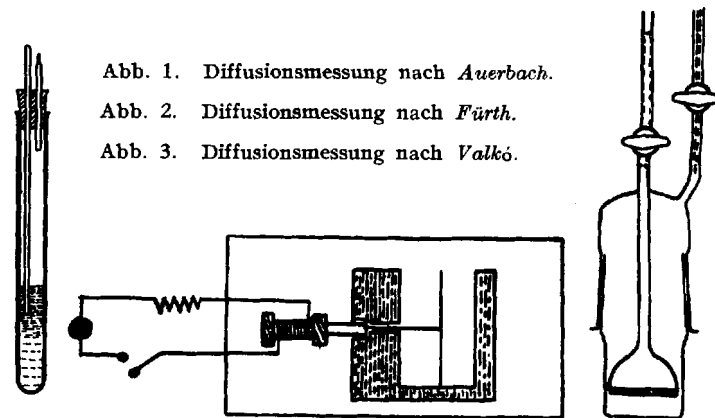


Abb. 1.

Abb. 2.

Abb. 3.

Die 2. Methode von Fürth²²⁾ arbeitet grundsätzlich ebenso, nur mit dem Unterschied, daß die Diffusion in einem sehr kleinen, vor dem Objektiv eines Mikroskops angebrachten Trog mit planparallelen Wänden stattfindet, in dem ursprünglich die beiden Schichten durch eine kleine Scheibe getrennt sind (Abb. 2). Diese wird durch einen Elektromagneten seitlich herausgezogen, und nun bestimmt man die Diffusionsgeschwindigkeit wiederum im colorimetrischen Vergleich zu einer Lösung von bestimmter Verdünnung. Die Methode arbeitet sehr rasch, ist jedoch etwas schwierig zu handhaben und erfordert einen ziemlich teuren Apparat. Ob hier ebenfalls bei erhöhter Temperatur gearbeitet werden kann, ist uns nicht bekannt.

Die 3. Methode stammt von Northrop u. Anson²³⁾, wurde aber besonders von McBain²⁴⁾ und später von Valkó²⁵⁾ verwendet. Sie arbeitet mittels der Diffusion durch eine poröse Glasfilterplatte (Abb. 3), wobei die spezifisch schwerere Farbstofflösung sich oben befindet. Hier besteht kein Konzentrationsgefälle über eine größere Strecke, sondern dieses bleibt während des Versuchs annähernd konstant. Nach Beendigung der Diffusion wird die Konzentration der unter der Glasfilterplatte befindlichen, verdünnten Farbstofflösung colorimetrisch ermittelt.

Ein kritischer Vergleich, besonders der Methoden 1 und 3, hat gezeigt, daß die Effekte in demselben Sinne liegen, also grundsätzlich Widersprüche trotz der sehr verschiedenen Methodik nicht bestehen. An einer quantitativen Nachprüfung wird noch gearbeitet.

Das Ergebnis verschiedenster Diffusionsmessungen läßt sich etwa folgendermaßen zusammenfassen:

a) Elektrolytfreie, reine substantive Farbstoffe zeigen ein so erhebliches Diffusionsvermögen, daß man in vielen Fällen bei der Berechnung der Teilchengröße nach der Stokes-Einstein-

¹²⁾ Kolloid-Beih. 34, 218 [1932]. ¹³⁾ Biol. J. 1934, 42.

¹⁴⁾ Amer. Dyestuff Reporter 1934, 445.

¹⁵⁾ Z. B. Trans. Faraday Soc. 30, 271 [1934].

¹⁶⁾ Helv. chim. Acta 9, 364 [1926], 14, 101, 127 [1931], 16, 858 [1933].

¹⁷⁾ Ind. Engng. Chem. 25, 1265 [1933].

¹⁸⁾ Vgl. hierzu sowie zu verschiedenen hier behandelten Fragen: Valkó: Kolloidchem. Grundlagen der Textilveredlung, Berlin 1937.

¹⁹⁾ Z. B. Herzog u. Polotzky, Z. physik. Chem. 87, 449 [1914].

²⁰⁾ Kolloid-Z. 85, 202 [1924], 37, 379 [1925].

²¹⁾ Ebenda 48, 83 [1929], 51, 273 [1930].

²²⁾ Ebenda 41, 300 [1927].

²³⁾ J. gen. Physiol. 12, 543 [1929].

²⁴⁾ J. Amer. chem. Soc. 53, 59 [1931].

²⁵⁾ Trans. Faraday Soc. 31, 230 [1935].

Sutherlandschen Formel für Nichtelektrolyte auf Werte kommt, die unter der Molekulargröße liegen. Da es sich aber um Elektrolyte handelt, gilt hier das *Nernstsche* Gesetz für mehrwertige Elektrolyte, das die gegenseitige Wirkung der elektrischen Ladungen berücksichtigt. Die starke Diffusion des Farbstoffanions beruht danach nicht nur auf einer besonders kleinen Teilchengröße, sondern zusätzlich auf der Ausbildung eines Potentialunterschiedes zwischen den leicht beweglichen Metallkationen und den schwer beweglichen Anionen. Zwischen beiden bestehen elektrostatische Anziehungskräfte, die bewirken, daß die schwer beweglichen Anionen von den leicht beweglichen Kationen gleichsam mitgezogen werden. Da jedoch verschiedene Größen der *Nernstschen* Beziehung nicht genau bekannt sind, so läßt sich über die wahre Teilchengröße bei Abwesenheit von Fremdelektrolyten nichts Bestimmtes aussagen.

b) Bei Anwesenheit erheblicher Mengen von Fremdelektrolyten hört die beschleunigende Wirkung der Kationen auf, weil die fremden Ionen im Überschuß sind und durch die große Zahl an vorhandenen entgegengesetzten Ladungen eine Neutralisation der Potentialunterschiede stattfindet. Unter diesen Umständen ist man berechtigt, die gewöhnliche Diffusionsgleichung anzuwenden und kann nunmehr die Teilchengrößen und damit auch die Aggregation zahlenmäßig erfassen. Einige in Tabelle 1 zusammengestellte Zahlen zeigen, wie deutlich sich hier die substantiven Farbstoffe von den basischen und sauren unterscheiden. Während die letztgenannten beiden Gruppen bei Salzzusatz praktisch kaum eine Änderung der Diffusion, also keine Aggregation zeigen, ist dieser Effekt geradezu kennzeichnend für die substantiven Farbstoffe.

Tabelle 1.

Assoziationsfaktor von Farbstoffen bei 25° nach Valkó

Farbstoff	Konzentration %	Äquivalent n-NaCl	Assoziationsfaktor
Orange II (sauer)	0,02	0,05	1,2
Azogenadin 5 (sauer)	0,05	0,05	1,1
Methylenblau (basisch)	0,02	0,05	2,2
Kristallviolett (basisch)	0,01	0,05	2,6
Benzopurpurin 4 B (substantiv)	0,02	0,05	400
Kongorot (substantiv)	0,02	0,05	15
Chicagoblau 6 B (substantiv)	0,02	0,05	4

Man erkennt allerdings sehr erhebliche Unterschiede bei den letzteren und muß auch auf Grund von hier nicht wiedergegebenen Zahlen feststellen, daß von zwei Farbstoffen, Benzopurpurin 4 B (substantiv) und „Meta“-Benzopurpurin (nicht substantiv) der zweitgenannte immer noch einen erheblich höheren Assoziationsfaktor zeigt als z. B. das stark substantive Kongorot. Hier spielen sicher auch die allgemeinen Löslichkeitseigenschaften eine nicht zu unterschätzende Rolle.

c) Der Temperatureinfluß bei Elektrolytzusatz ist in allen Fällen negativ derart, daß mit steigender Temperatur (75°) die Teilchengröße abnimmt, die Diffusionsgeschwindigkeit also sehr erheblich ansteigt. Der relative Einfluß steigender Salzzusätze bleibt jedoch dem bei niedrigerer Temperatur (25°) gefundenen ähnlich. Im allg. ist zwar nicht die absolute Größe des Diffusionskoeffizienten, wohl aber dessen relative Abnahme mit steigenden Salzzusätzen bei zahlreichen färberisch sehr verschiedenen Farbstoffen ähnlich.

d) Werden noch erheblichere Überschüsse von Fremdelektrolyten zugegeben, so nimmt die Aggregation so stark zu, daß Flockung eintritt. An 33 sehr weitgehend gereinigten Farbstoffen haben Weltzien u. Schulze²⁶⁾ solche Flockungsversuche ausgeführt, nachdem früher bereits Buxton u. Teague²⁷⁾, Ruhland²⁸⁾ u. Wo. Ostwald²⁹⁾ solche Versuche an einzelnen Farbstoffen beschrieben hatten. Das Ergebnis war völlig regellos, und zwar sowohl was den Elektrolytzusatz, als was den Temperatureinfluß betrifft. So zeigen z. B. Thiazinrot R, Oxaminblau A und Baumwollgelb R ein Flockungsverhältnis von 468:243:85 Millimol Na₂SO₄/l, und zwar unverändert zwischen 20 und 100°; manche Farbstoffe (z. B. Sirius-

rot 4 B, Dianilblau B, Siriusblau B 2 R) ergeben einen starken Anstieg der verbrauchten Na₂SO₄-Menge mit steigender Temperatur, während andere (z. B. Dianilblau RR extra, Brillantdianilblau 6 G) unter denselben Bedingungen, besonders nahe bei 100°, leicht flocken. Siriusrot 2 B zeigt sogar ein Minimum der flockenden Salzmenge zwischen 60 und 80°.

Man erkennt aus dieser Zusammenstellung, daß bei nicht zu hohen Elektrolytzusätzen die übersichtlichsten Verhältnisse vorliegen, während bei abnorm hohen Zugaben offenbar verschiedene Vorgänge sich überlagern. Auf jeden Fall darf neben den speziellen aggregierenden Wirkungen der Salzzusätze die allgemeine Löslichkeit nicht vernachlässigt werden, die bei zunehmendem Überschuß, z. B. des Alkaliions, sehr verschieden schnell abnimmt. Für die wechselnden Temperaturwirkungen unter denselben Umständen wird außerdem die Hydratation mit zu berücksichtigen sein.

III. Der substantive Färbevorgang.

Es scheint ungewöhnlich, daß wir erst nach einer so weitgehenden Betrachtung der Farbstoffeigenschaften zum wesentlichen, nämlich zu dem Färbevorgang selbst kommen. Aber es ist gerade die Wandlungsfähigkeit der substantiven Farbstoffe in Lösung, die sie von sauren und basischen Farbstoffen unterscheidet und die die wichtigste Voraussetzung ihres Färbevermögens ist. Inwieweit entsprechen diesem Lösungsverhalten auch die färberischen Eigenschaften? Wenn man den Färbevorgang als Reaktion studieren will, so erhebt sich zunächst vom physikalisch-chemischen Standpunkt aus die Frage, ob es sich denn hier um umkehrbare Vorgänge und Gleichgewichte handelt. Beides ist, wenn auch mit einigen Vorbehalten, zu bejahen. Im allg. herrscht die Ansicht, daß Farbstoffe auf der Faser in irgendeiner Art „fixiert“ sein müssen, um genügend wasserechte Färbungen zu geben. Dies ist im Falle der substantiven Farbstoffe deshalb nicht so wichtig, weil Elektrolytzusatz, der ja beim Waschen meistens vorhanden ist, die Affinität zur Faser verbessert; andererseits ist auch nicht zu leugnen, daß die Waschechtheit substantiver Farbstoffe auf Kunstfasern oft nicht besonders hoch ist und nur durch besondere Nachbehandlungen verbessert werden kann.

Daß man von einer „Fixierung“ kaum reden kann, haben schon vor längerer Zeit Haller u. Ruperti³⁰⁾ gezeigt, indem sie durch Behandlung mit heißem Wasser bzw. Dampf unter Druck eine Wanderung der Farbstoffe unter

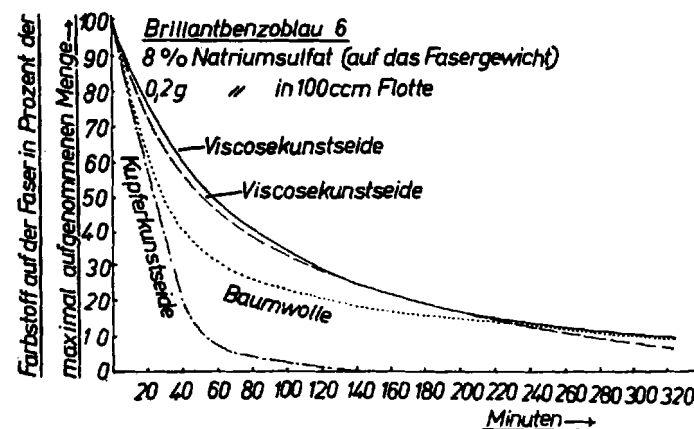


Abb. 4. Auswaschkurven von Brillantbenzoblau 6 B.

gleichzeitiger „Farbstoff-Kondensation“, also Teilchenvergrößerung bewirkten. Sie konnten in manchen Versuchen fast den ganzen Farbstoff so an die Faseroberfläche wandern lassen, daß er mechanisch entfernbar war. Noch über-

²⁶⁾ Seide 34, 407 [1929]; Mitt. Text.-Forsch.-Anst. Krefeld 5, 47 [1929].

²⁷⁾ Z. physik. Chem. 60, 469, 489 [1907].

²⁸⁾ Jahrb. wissensch. Bot. 46, 1 [1908].

²⁹⁾ Kolloid-Beih. 20, 209 [1919].

³⁰⁾ Cellulosechem. 12, 189 [1925]; Mellicands Textilber. 8, 942 [1927].

raschender waren die Ergebnisse von Weltzien u. Schulze⁸¹⁾ beim Behandeln von substantiven Färbungen auf Baumwolle und Kunstfasern mit warmem, doppelt destilliertem (dd)-Wasser. Es zeigte sich, daß die Farbstoffe ohne Schwierigkeit bis auf verhältnismäßig kleine Reste (höchstens etwa 10%) ohne weiteres in Lösung gingen. Abb. 4 zeigt die Auswaschkurven für Brillantbenzoblauf 6 B (identisch mit Chicagoblauf 6 B, Diaminreinblau FF, Skyblue FF usw.), wobei jeweils nach 20 min frisches dd-Wasser genommen wurde. Ist damit praktisch gezeigt, daß von einer „Fixierung“ kaum die Rede sein kann und der Färbvorgang daher umkehrbar ist, so wurde dies für die Ausfärbung selbst⁸²⁾ dadurch gezeigt, daß man beim Übergang von einem Färbegabe niedrigerer in ein solches von höherer Konzentration ein Aufziehen des Farbstoffs auf die Faser bis zu dem der neuen Konzentration entsprechenden Gleichgewichtszustande beobachtete. Die Existenz eines derartigen Gleichgewichts ergibt sich ferner aus der Zeitkurve der Farbstoffaufnahme, die sich einem Endwert mehr oder weniger schnell nähert (Abb. 5). Es ist das Verdienst von Neale, auf diese Tatsache eindringlich hingewiesen zu haben. Damit ist aber nicht gesagt, daß man

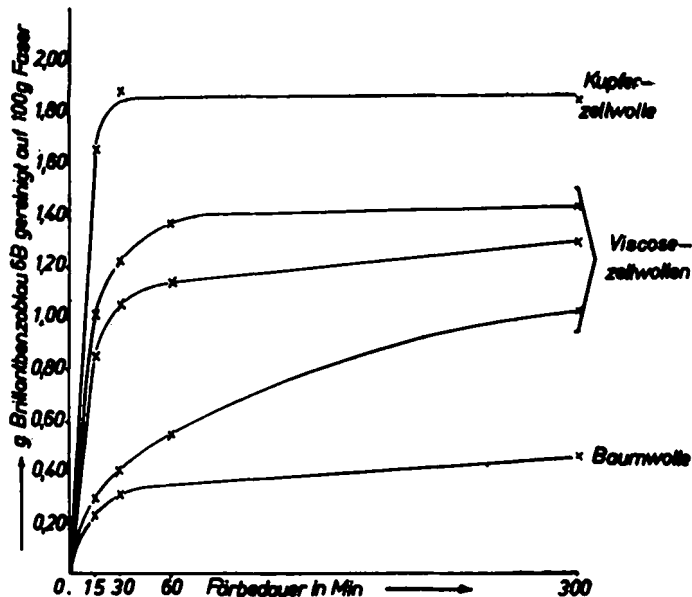


Abb. 5. Zeitkurven der Aufnahme von Brillantbenzoblauf 6 B durch verschiedene Zellwollen.

für Zwecke der praktischen Beurteilung ohne weiteres die jeweiligen Gleichgewichte zugrunde legen kann; die praktische Färberei unterbricht die Reaktion häufig längst vor der Erreichung des Gleichgewichts, und so steht hierfür die Messung der Aufziehgeschwindigkeit im Vordergrund des Interesses.

Sind somit Umkehrbarkeit und Gleichgewicht erwiesen und Aufziehgeschwindigkeit gemessen, so erhebt sich die Frage nach dem Einfluß bestimmter Faktoren, die für die Färberei grundlegend sind:

- | | |
|------------------------------|--------------|
| a) Elektrolyt-Konzentration, | c) Faserart, |
| b) Temperatur, | d) Zusätze. |

a) Elektrolytkonzentration.

Weltzien u. Schulze⁸³⁾ konnten wohl als erste zeigen, daß bei völliger Abwesenheit von Elektrolyten z. B. Brillantbenzoblauf 6 B nicht aufzieht (Abb. 6), und dasselbe wurde später für den entsprechenden englischen Farbstoff Skyblue FF sowie

⁸¹⁾ Kolloid-Z. 82, 46 [1933].

⁸²⁾ Neale u. Stringfellow, Trans. Faraday Soc. 29, 1167 [1933]; Boulton, Delph, Fothergill u. Morton, J. Text. Inst. P 24, 118 [1933]. Vgl. hierzu auch Neale u. Stringfellow, ebenda P 24, 148 [1933].

⁸³⁾ Seide 85, 360 [1930]; Mitt. Text.-Forsch.-Anst. Krefeld 6, 37 [1930].

für manche andere Farbstoffe ermittelt. Schlecht egalierende Farbstoffe, zu denen die genannten gehören, zeigen dies besonders deutlich. Ganz allgemein wurde festgestellt, daß die rasch aufziehenden Farbstoffe, die bei verhältnismäßig

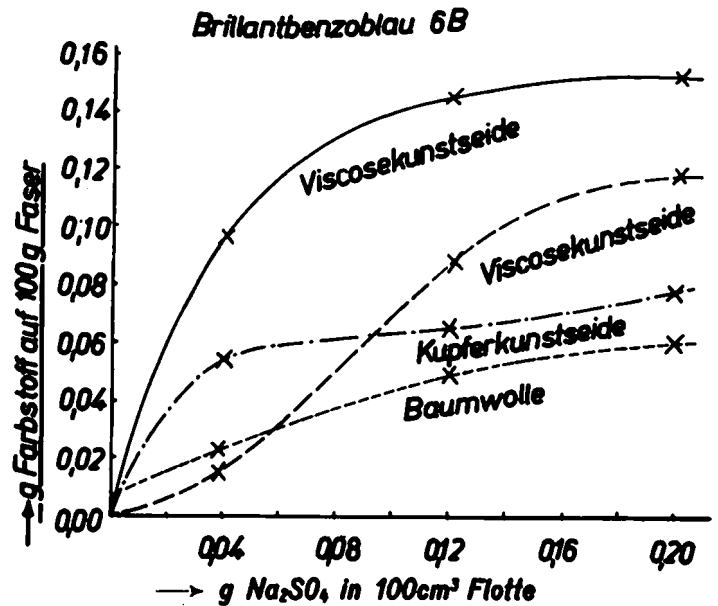


Abb. 6. Aufgezogener Farbstoff in Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration.

geringen Elektrolytmengen eine starke Erhöhung der Aufziehgeschwindigkeit zeigen und entsprechend auch das Gleichgewicht rasch erreichen, auf Kunstfasern auch gut egalisieren und innerhalb gewisser Grenzen nur geringe Unterschiede in der Farbstoffaufnahme erkennen lassen. Da die Farbstoffe selbst Elektrolyte sind, wirken sie von bestimmten Konzentrationen ab ebenfalls beschleunigend auf ihre eigene Aufziehgeschwindigkeit, so daß die durch geringe Salzzugaben beeinflussbaren, egalenden Farbstoffe von einer bestimmten Konzentration an auch ohne Elektrolyte aufziehen, während dies z. B. bei dem unegalenden Brillantbenzoblauf 6 B, wie oben erwähnt, bei den üblichen Konzentrationen nicht der Fall ist. Der Einfluß der Elektrolytkonzentration und entsprechend die Neigung zur Egalität sind aber auch bei den verschiedenen Cellulosefasern ganz verschieden (s. unten).

b) Temperatur.

Neale hat festgestellt, daß im Gleichgewicht in der Hitze weniger Farbstoff aufzieht als in der Kälte; daß für die Aufziehgeschwindigkeiten das umgekehrte Verhältnis be-

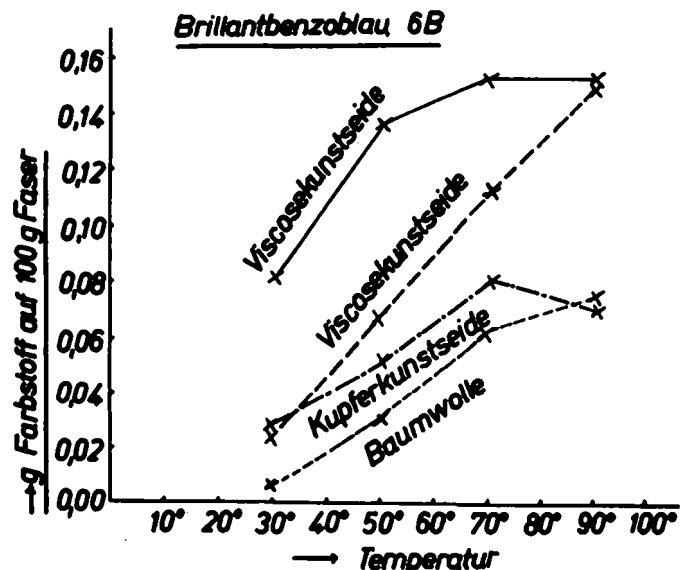


Abb. 7. Abhängigkeit der Farbstoffaufnahme von der Temperatur.

steht, war schon früher bekannt. So kommt es, daß rasch aufziehende Farbstoffe, wenn man nach Erreichung des Gleichgewichts die Badtemperatur z. B. von 95° auf 70° ermäßigt,

stärker aufziehen. Bei langsam aufziehenden Farbstoffen, die unter denselben Umständen das Gleichgewicht längst noch nicht erreicht haben, tritt dieser Effekt natürlich nicht auf. So ergibt sich für gut und schlecht egalisierende Farbstoffe weitgehend entgegengesetztes Verhalten bei Temperaturänderungen; dies wirkt sich besonders beim Mischen häufig katastrophal aus. Schon *Whittaker*²⁴⁾ hat gezeigt, daß Farbstoffe, die bereits bei niedrigen Temperaturen aufziehen, i. allg. gut egalisieren und umgekehrt. *Woltzien* u. *Götze*²⁵⁾ sowie *Woltzien* u. *Schulze*²⁶⁾ (Abb. 7) haben dann gezeigt, daß u. U. Maxima bei mittleren Temperaturen vorkommen: wenn der Farbstoff das Gleichgewicht schnell erreicht, so wird von der Temperatur an, wo dies innerhalb der Färbezeit der Fall ist, nach oben die Aufnahme sinken, während sie mit sinkender Temperatur ebenfalls abnimmt; es bildet sich also im Gegensatz zu dem Verhalten langsam ziehender, schlecht egalisierender Farbstoffe ein Maximum aus.

c) Faserart.

An den Unterschieden zwischen den Faserarten zeigt sich die Problematik der substantiven Färbvorgänge besonders deutlich. Hier erkennt man, daß z. B. das Viscosefasern gegenüber abnorm unegale Brillantbenzoblau 6 B Kupferseide und Baumwolle sehr egal färbt und daß entsprechend Aufziehggeschwindigkeit (Abb. 5), Salzeinfluß (Abb. 6), Temperatureinfluß (Abb. 7) und Auswaschbarkeit (Abb. 4) des gleichen Farbstoffes sich auf den verschiedenen Fasern ganz entgegengesetzt verhalten. Dem Glauben an den überwiegenden Einfluß der Farbstoffkonstitution wird damit ein erheblicher Stoß versetzt; man erkennt vielmehr, daß heute noch weitgehend ungeklärte Unterschiede im Aufbau der Cellulosefasern sich ähnlich auswirken können wie Änderungen in der Farbstoffkonstitution.

Mit dieser Feststellung wird auch der Begriff der „Substantivität“ (*Ruggli*²⁷⁾) und neuerdings *Schramek* u. *Rümmeler*²⁸⁾ etwas problematisch. Jedenfalls kann man ihn, wie dies bisher auch geschehen, nur gegenüber einer bestimmten Faser definieren und muß sich darüber klar sein, daß bei einer anderen Faser etwas völlig verschiedenes herauskommt. *Ruggli* hat die „Substantivität“ folgendermaßen festgelegt:

Substantivität = Aufgezogenes minus Abziehbares.

Hierbei wird eine unter bestimmten Umständen ausgefärbte Baumwolle mit reinem Wasser behandelt und die Menge des auf der Faser zurückgebliebenen Farbstoffes als Maß für die „Substantivität“ genommen. So bedeutungsvoll diese Methode für den Farbstoffsynthetiker ist, um Konstitutionseinfluß usw. zu ermitteln, so wenig sagt sie i. allg. über die färberischen Eigenschaften, z. B. gegenüber Viscoseseide aus.

Man ist häufig geneigt gewesen, der Viscoseseide eine „Schuld“ dafür zuzuschreiben, daß ihr gegenüber die substantiven Farbstoffe so subtile Differenzierungen zeigen; irgendein praktischer Vorteil wird bei einem solchen Standpunkt aber keineswegs erreicht, sondern höchstens die Aufklärung der Zusammenhänge verzögert.

Von erheblicher Bedeutung ist schließlich noch der **Einfluß chemischer Veränderungen** auf das Aufnahmevermögen der Kunstfasern für substantive Farbstoffe.

Oxydation bewirkt das Entstehen polarer Gruppen und damit die Herabsetzung des Aufnahmevermögens, sie ist besonders aktuell in einzelnen Fällen von Überbleichung, dann aber auch bei der Oxydation von Leinölschlichte auf der Faser, wodurch erhebliche Fehler entstehen können.

Alkalische Behandlungen, insbes. solche mit verd. (etwa 4proz.) Natronlauge, bewirken nach dem völligen Auswaschen der Lauge auf Viscosekunstseide mit der starken Erhöhung des Quellungsvermögens eine erhebliche Steigerung der Farbstoffaufnahme, und zwar besonders eine Erhöhung

der Aufnahmegeschwindigkeit. Entsprechend läßt die Neigung zur Unequalität nach, und deshalb ist bei den Prozessen, bei denen eine ähnliche alkalische Behandlung stattfindet, ein Ausgleich der so gefürchteten färberischen Unterschiede die Folge. Bei Kupferkunstseide ist die Wirkung von alkalischen Behandlungen färberisch betrachtet gering und daher ohne besonderes Interesse. Gefährlich ist allerdings in allen Fällen das längere Liegenlassen der mit alkalischen Mitteln getränkten Faser an der Luft, da die Alkalicellulose sich sehr stark oxydiert.

Säuren bewirken bei nicht zu geringer Konzentration nach dem Auswaschen ebenfalls eine Erhöhung der Quellung und damit eine Steigerung der Farbstoffaufnahme. Voraussetzung ist hierbei, daß keine Möglichkeiten für eine Hydrolyse gegeben sind; in diesem letzteren Falle wird häufig ebenfalls eine Verminderung des Aufnahmevermögens für substantive Farbstoffe bemerkt. Über den färberischen Einfluß von Säuren und Alkalien sei noch bemerkt, daß von *Woltzien* u. *Götze* sowie *Woltzien* u. *Schulze* bereits früher Zahlen veröffentlicht wurden, jedoch sind auf Grund der inzwischen entwickelten Meßmethoden neue Untersuchungen im Gange.

Was ferner die Frage der färberischen Unterschiede der Viscosekunstseiden unter sich betrifft, so ist deren Ursache noch nicht nach allen Richtungen hin völlig geklärt. Bekannt sind die Einflüsse der Reife, des Bleich- und des Abbaugrades der Cellulose usw. Ganz besonders wichtig sind aber die Spannungsverhältnisse im Spinnprozeß in Zusammenhang mit der Koagulationsgeschwindigkeit. Steigende Spannung bewirkt bei der gequollenen Faser kurz nach dem Fallprozeß eine erhebliche Verminderung der Aufziehggeschwindigkeit empfindlicher substantiver Farbstoffe, ähnlich wie dies bei der Mercerisation der Baumwolle bekannt ist. Bei ein und derselben Viscosekunstseide können also Ungleichmäßigkeiten an der Spinnmaschine sehr erhebliche färberische Unterschiede hervorrufen. Die moderne Kunstfaserfabrikation hat allerdings durch peinlichste Düsenkontrolle, sowie ständige Überwachung der Maschinen einen großen Teil der früher für unvermeidlich gehaltenen Fehler beseitigt; weiterhin ist auch die Erzeugung einer völlig ausgeschumpften Kunstseide vom färberischen Standpunkt aus von besonderer Bedeutung.

Es darf nicht vergessen werden, daß alle diese Angaben über färberische Unterschiede sich nur auf die Größe der Farbstoffaufnahme, nicht aber auf das Aussehen der Färbung selbst beziehen. Es ist allerdings als festgestellt anzusehen, daß unter sonst gleichartig erzeugten Fasern abweichende Färbung mit verschiedener Farbstoffaufnahme parallel läuft; dies gilt jedoch nur für den spannungslosen Zustand; sind die Fäden gespannt, z. B. im Gewebe eingebunden, so kommen wechselnder Glanzeffekt hinzu sowie Verschiedenheiten der Geschwindigkeit, mit der die Farbflotte zwischen den Einzelfasern vordringt. Bei den sehr großen Aufnahmegeschwindigkeiten der Kunstfasern treten durch solche Unterschiede dann Effekte ein, die, äußerlich betrachtet, von der ungleichmäßigen Farbstoffaufnahme infolge der oben genannten Abweichungen in der Fasersubstanz nicht zu unterscheiden sind. Hier kann nur der quantitative Färbeversuch der völlig ungespannten Fasern eine Entscheidung bringen.

Ferner ist noch zu berücksichtigen, daß sich i. allg. mit zunehmender Feinheit des Einzeltiters das Aussehen von Färbungen, bei denen gleiche Farbstoffmengen je 100 g Faser aufgezogen sind, nach helleren Nüancen verschiebt. Ähnlich wirken naturgemäß auch Mattierungseffekte, z. B. mit Titandioxyd. Auf jeden Fall kann die Fehlerursache in schwierigen Fällen nur dann richtig getroffen werden, wenn neben der quantitativen Messung der Farbstoffaufnahme auch noch genaue Prüfungen der Dehnbarkeit, Titerverhältnisse usw. zu Hilfe genommen werden. Ohne große Erfahrung auf diesem schwierigen Gebiet werden leicht Fehlschlüsse gezogen.

Ein sehr wichtiges Kapitel ist in diesem Zusammenhang noch die Ton-in-Ton-Färbung, z. B. von Baumwolle und Kunstfasern, die in vielen neuen Mischwaren verlangt wird. Sie kann grundsätzlich nicht unter dem Gesichtspunkt

²⁴⁾ J. Text. Inst. 18, P 160 [1928]; Kunstseide 10, 161 [1928].

²⁵⁾ Seide 24, 136 [1929]; Mitt. Text.-Forsch.-Anst. Krefeld 5, 15 [1929].

²⁶⁾ Helv. chim. Acta 9, 368 [1926].

²⁷⁾ Kolloid-Beih. 47, 133 [1938].

punkt der sog. „Egalisierung“ betrachtet werden, weil es sich z. B. bei Baumwolle und Kupferkunstseide um Faserarten handelt, die an sich sehr gut egalisieren, den Farbstoff unter den richtigen Bedingungen auch verhältnismäßig rasch aufnehmen, aber sich bezüglich der absoluten, im Gleichgewicht aufgenommenen Farbstoffmenge weitgehend unterscheiden: Kupferkunstseide nimmt etwa 4mal so viel Farbstoff auf wie Baumwolle. Hier hilft zunächst nur die Auswahl bestimmter Farbstoffe, die sich sowohl bezüglich der allgemein aufgenommenen Farbstoffmenge als auch der sonstigen färberischen Eigenschaften von Baumwolle und Kunstfasern ähnlich verhalten⁸⁸⁾. Ein völliger Ausgleich der Unterschiede unmercerisierter Baumwolle und Kupferkunstseide ist allerdings kaum möglich.

d) Zusätze.

Die Wirkung von Zusätzen ist in der substantiven Färberei der Kunstfasern oft untersucht worden, ohne daß man allerdings den „Stein der Weisen“ gefunden hätte, der alle Unannehmlichkeiten beseitigt. Neben den am meisten benutzten Salzen Natriumsulfat und Natriumchlorid (dieses besonders in England und Amerika beliebt) hat man andere neutrale Metallsalze ohne besonderen Erfolg versucht. Auffallend bleibt schon nach alten Versuchen von *Waltzien* u. *Götze*⁸⁹⁾ eine gewisse, aber schwache egalisierende Wirkung von Ca-Salzen. Die üblichen Textilhilfs- und Netzmittel ergeben zwar in gewissen Fällen Vorteile, insbes. durch die Unschädlichmachung der Härtebildner sowie durch die Erleichterung der Durchfärbung, aber die eigentlichen färberischen Differenzen der Kunstfasern vermögen auch sie nicht wesentlich zu unterdrücken oder zu verändern. Allerdings bedeuten die Pregelmarken und ähnliche Verbindungen einen besonderen Fortschritt, da sie nach Ansicht von *Schöller*⁹⁰⁾ und *Valkó*⁹¹⁾ nicht faseraffin, sondern farbstoffaffin sind, also den Farbstoff gleichsam in Konkurrenz zur Faser anlagern und dadurch das Aufziehen verlangsamen. In der Tat geben sie in vielen Fällen, besonders bei Ton-in-Ton-Färbung, eine wesentliche Verbesserung des Farbausgleichs.

Alkalische Zusätze, z. B. Natriumcarbonat oder gar verdünnte Laugen, bewirken demgegenüber gerade das Gegenteil, indem sie die Unterschiede verschlimmern.

Vergleich des Verhaltens der Farbstoffe in Lösung mit ihren färberischen Eigenschaften.

Schon die älteren Forscher erkannten die Bedeutung der Änderung des Dispersitätsgrades der Farbstoffe in Lösung, ja sie stellten diese Eigentümlichkeit sogar in den Mittelpunkt der Diskussion. Wenn es auch in der Literatur nicht ausdrücklich niedergelegt ist, so besteht doch kein Zweifel darüber, daß der Dispersitätsgrad und seine Änderungen nicht nur in unmittelbarem Zusammenhang mit der Färbung, sondern als fast ausschließlich bedeutungsvoll für die färberischen Eigenschaften neben der konstitutionellen Grundlage angesehen wurden. Demgegenüber haben schon sehr frühe Versuche, besonders aber unsere Arbeiten seit 1929, gezeigt, und diese Tatsache ist auch von *Schramek* u. *Götte*, *Schramek* u. *Rümmel*, sowie *Valkó* anerkannt worden, daß zwischen den färberischen Eigenschaften sowohl gegenüber Baumwolle als auch Kunstfasern und dem Dispersitätsgrad in Lösung keine klaren Beziehungen bestehen, wenn man nicht die allgemeine Feststellung hinzurechnen will, daß die substantive Anfärbung erst unter Bedingungen beginnt, bei denen der Dispersitätsgrad abnimmt. Aber gerade das Tempo dieser Abnahme mit steigendem Elektrolytzusatz ist für viele Farbstoffe praktisch fast gleich, die färberisch z. B. gegenüber Viscosekunstseide äußerste Extreme darstellen. Nachdem außerdem überschlagsmäßige Berechnungen von *Valkó*⁹²⁾ ergeben, daß die durchschnittliche Porenweite der Kunstfasern groß genug

ist, um auch die größeren Farbstoffteilchen passieren zu lassen, bestehen auch theoretisch keine Bedenken mehr gegen die verminderte Bedeutung des Dispersitätsgrades im Vergleich zu der Kinetik des Färbvorganges. Hierher gehören besonders auch Betrachtungen, über die demnächst ausführlicher berichtet werden soll, wonach das Vordringen in der Faser gegenüber der freien Diffusion in Lösung grundsätzliche Unterschiede aufweist, so daß es keineswegs nur als ein von der Teilchengröße abhängiger Diffusionsvorgang aufgefaßt werden kann. Ähnliche Untersuchungen hat z. B. schon *Neale* an Cellophan angestellt, wobei er allerdings zu dem Ergebnis kam, daß man unter bestimmten Voraussetzungen einen „Diffusionskoeffizienten“ besonderer Art errechnen kann, der aber für verschiedene Temperaturen, Elektrolytzusätze usw. keineswegs konstant ist und ferner nicht mit den Änderungen der Teilchengröße bei freier Diffusion parallel läuft. Hier wird, worauf wir ganz besonders hinweisen möchten, die Diffusionsgeschwindigkeit durch die Adsorptionsgeschwindigkeit beeinflusst, welche letztere für die Aufrechterhaltung und die Größe des Konzentrationsgefälles maßgebend sein dürfte.

Der Wechsel der Adsorptionsgeschwindigkeit ist also entscheidend; er steht in naher Beziehung zur jeweiligen Aufziehgeschwindigkeit des Farbstoffes, und daß mit dieser wiederum die färberischen Eigenschaften gegenüber Kunstfasern aufs engste verknüpft sind, wurde oben erläutert.

Zum Schluß seien noch zwei hierher gehörige Fragen beantwortet:

- Wie kommt die Zunahme der Adsorptionsgeschwindigkeit mit steigendem Elektrolytzusatz zustande?
- Wie löst sich der scheinbare Widerspruch zwischen hoher Adsorptionsgeschwindigkeit einerseits und egalierem Aufziehen andererseits?

Zu a).

Nach Ansicht von *Valkó* beruhen die Wirkungen des Elektrolytzusatzes auf einer Neutralisation der Potentialunterschiede, wodurch die zwischenmolekularen (*van der Waalschen*) Anziehungskräfte sich auswirken können. Substantive Farbstoffe und Cellulosefasern sind beide negativ geladen; erst die Zugabe steigender Mengen positiver und negativer Ionen des zugesetzten Elektrolyten kann sie so weit neutralisieren, daß die Anziehungskräfte überwiegen. Diese sind ihrerseits von der Farbstoffkonstitution abhängig, und dadurch bilden sich erst bei steigendem Salzzusatz die eigentlichen färberischen Unterschiede aus.

Zu b).

Die allgemeine Annahme ging früher dahin, daß langsames Aufziehen die Egalisierung begünstigt. Andererseits haben wir schon sehr frühzeitig die Bedeutung großer Aufziehgeschwindigkeiten für die Egalisierung erkannt, und *Ender* u. *Müller*⁹³⁾ haben vor kurzem ähnliche Feststellungen für Wollfarbstoffe gemacht. Der scheinbare Gegensatz wird überbrückt, wenn man sich klar macht, daß die rasch aufziehenden Farbstoffe schnell das Gleichgewicht (s. oben) erreichen; hier kommt die Aufnahme zum Stillstand. Befinden sich in der Lösung zwei Fasern von verschiedener Aufziehgeschwindigkeit, so wird diejenige, die zuerst das Gleichgewicht erreicht, bei der weiteren Verringerung der Farbstoffkonzentration infolge des noch nicht vollendeten Färbvorganges der langsam färbenden Faser wieder Farbstoff an die Flotte abgeben, also die Egalisierung begünstigen. Dies ist aber nur möglich, wenn das Gleichgewicht erreicht ist, und aus diesem Grunde sind rasches Aufziehen und gutes Egalisieren keine Gegensätze.

⁸⁸⁾ *Waltzien* u. *Windeck-Schulze*, Mh. Seide Kunstseide 48, 156 [1938].

⁸⁹⁾ *Mellands Textilber.* 18, 357 [1934], 18, 234 [1937].

⁹⁰⁾ *Mellands Textilber.* 18, 991 [1937].

Bei schlecht egalisierenden Farbstoffen und Fasern besteht die Schwierigkeit darin, daß das Gleichgewicht innerhalb der verfügbaren Zeit überhaupt nicht erreicht wird und deshalb eine Abgabe von Farbstoff an die Flotte und damit ein Ausgleich bestehender Unterschiede in der Aufziehggeschwindigkeit gar nicht in Frage kommt. In diesem Fall wird man daher die Aufziehggeschwindigkeit möglichst weiter verringern, um von vornherein keine zu großen Unterschiede aufkommen zu lassen. Das beste Mittel bleibt aber auch hier, möglichst innerhalb der Färbezeit das Gleichgewicht doch zu erreichen;

diesem Zwecke dient das Färben in siedend heißer Flotte, ja gegebenenfalls sogar unter Druck. Mit steigender Temperatur wird die im Gleichgewicht aufziehende Farbstoffmenge heruntermgesetzt (s. oben) und dieses schneller erreicht.

Diese Zusammenstellung über die substantive Färbung von Kunstfasern dürfte gezeigt haben, wie verwickelt die Zusammenhänge sind und wie viele Einzeluntersuchungen notwendig waren, um zu Ergebnissen zu gelangen, die trotz anfänglichen Widerstrebens nunmehr auch von weiten Kreisen der Praxis als richtig anerkannt werden. [A. 74.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

16. Internationaler Physiologenkongreß. Zürich, 14.—19. August 1938.

Präsident: W. R. Heß, Zürich.

Es hatten sich fast 1100 Teilnehmer aus allen Staaten der Welt mit Ausnahme der Sowjetunion, darunter eine starke Delegation der deutschen Universitäten und anderer nicht industrieller wissenschaftlicher Institute eingefunden. Eröffnungs- und Schlußsitzung fanden im Auditorium Maximum der Eidgen. Techn. Hochschule statt; die wissenschaftlichen Sitzungen wurden im gleichen Gebäude gleichzeitig in 5 Sälen abgehalten. Dort war auch die Dauerausstellung von Apparaten und Modellen. Besondere Vorführungen von Versuchen fanden in verschiedenen Universitätsinstituten in Zürich statt. Eine vorbildliche Organisation ermöglichte es den Kongreßteilnehmern, aus den 500 Einzelvorträgen und 100 Demonstrationen das jeweils Interessierende auszuwählen.

Entsprechend dem auf dem letzten Physiologenkongreß gefaßten Beschluß wurden zu (15) aktuellen Themen Diskussionen veranstaltet, zu denen jeweils ein Referent und ein Korreferent einleitende Vorträge hielten. Die Einrichtung bewährte sich im ganzen durchaus; insbes. konnten sich die Diskussionsredner durch die rechtzeitige Bekanntgabe von Auszügen der Sammelreferate gut vorbereiten. In einer Sondersitzung berieten die Pharmakologen unter dem Vorsitz von G. Liljestrand, Stockholm, über „Aufgaben und Zukunft der Pharmakologie“ (Referent: H. H. Dale, London, Korreferent: W. Straub, München) und über Fragen zur „Internationalen Nomenklatur“ (Präsident: C. Heymans, Gent, Referent: W. Heubner, Berlin). Abgegrenzte Entschlüsse wurden nicht gefaßt. — Der 17. Kongreß wird im Jahre 1941 in London stattfinden.

Aus den Diskussionsthemen und den Einzelvorträgen ist im folgenden nur das auch chemisch Interessierende berücksichtigt.

Diskussionsthema:

„Hydrierungen im Tierkörper und die physiologische Reversibilität oxydativer Abbaureaktionen.“

F. Knoop, Tübingen¹⁾:

An verschiedenen bekannten Beispielen, vorwiegend aus eigenen Arbeiten, weist Votr. nach, daß der tierische Organismus zu einer Reihe von Wasserstoffübertragungen fähig ist, die chemisch nicht ohne weiteres durchführbar erscheinen. Im Vordergrund steht dabei die Hydrierung der Iminoverbindungen, die bei der Reaktion von Ammoniak mit Ketongruppen entstehen, zu Aminoverbindungen, eine Reaktion, deren sich der Tierkörper beim Aufbau der Aminosäuren bedient. So werden im Organismus nach *Du Vigneaud* unnatürliche optisch aktive Aminosäuren über die Iminostufe zu den natürlichen Antipoden umgelagert, und es scheint, daß bei der Decarboxylierung der Aminosäuren eine Oxydation zur Iminostufe vorausgeht. Auch bei der Umaminierung nach *Braunstein-Kritsmann* tritt eine Wasserstoffverschiebung ein. Die Bildung oktopinartiger Zwischenprodukte bei dieser Umaminierung konnte vom Votr. mit *Marius* kürzlich nachgewiesen werden. — Der Citronensäureabbau über α -Ketoglutarinsäure und die Resynthese aus Oxalessigsäure und Brenztraubensäure dient als weiteres Beispiel für die physiologische Umkehrbarkeit von Dehydrierungs- und Spaltungsreaktionen.

A. Szent-Györgyi, Szeged:

Es wird eine Übersicht über die von Votr. entwickelte Reaktionskette gegeben, nach der der Wasserstoff von Triosephosphat auf Pyridinnucleotid übertragen wird, später über

¹⁾ Vgl. auch diese Ztschr. 49, 111 [1936].

das Fumarsäure-Bernsteinsäure-System auf die Cytochrome übergeht und dann auf das möglicherweise mit Cytochrom a identische autoxydable *Warburgsche* Hämiferment. Die bei der ersten Dehydrierung von Triosephosphat gebildete Phosphoglycerinsäure geht in Brenztraubensäure über, aus deren Decarboxylierung ein nennenswerter Teil der Verbrennungskohlensäure stammt. Der verbleibende Rest wird vermutlich vor dem weiteren Abbau zu Kohlenhydrat polymerisiert. Brenztraubensäure kann auch mit dem Oxydationsprodukt der Bernsteinsäure, Oxalessigsäure, zu Citronensäure kondensiert werden, die dann unter Rückbildung einer C_4 -Dicarbonsäure oxydiert wird (*Krebs*). Wenn die Oxalessigsäure durch ihr Decarboxylierungsprodukt, Brenztraubensäure, in dem genannten Schema ersetzt wird, so tritt als Reduktionsprodukt Milchsäure auf, die als solche stabilisiert wird. Die Oxydationskette sowie die Glykolysekette ist jedoch sehr spezifisch, und die Reaktionen können nicht allgemein als Dismutation zwischen Triose und α -Ketosäure aufgefaßt werden. So lehnt Votr. die beliebige Einschaltung chemisch ähnlicher Wasserstoffverschiebungsreaktionen, wie sie zeitweilig von *Knoop* postuliert wurde, ab.

In der *Aussprache* treffen Szent-Györgyi und Knoop sich jedoch in der Weise, daß die Bevorzugung eines im einzelnen genau fixierten Reaktionsverlaufs beim oxydativen und glykolytischen Zellstoffwechsel von beiden Seiten zugegeben wird, und daß die in den Aminosäurestoffwechsel eingreifenden Reaktionen als Nebenreaktionen zu gelten haben.

E. M. MacKay, La Jolla, Californien: „Antiketogene Wirksamkeit von Bernsteinsäure, Citronensäure und Essigsäure.“

In der antiketogenen Wirksamkeit, z. B. am hungernden Organismus, entspricht Bernsteinsäure in allem der Glucose. Am mit Phlorrhizin behandelten Hund kann nachgewiesen werden, daß die Bernsteinsäure in Glucose verwandelt wird. Auch Citronensäure und Essigsäure, von denen erstere wahrscheinlich nicht, letztere bestimmt nicht in Glucose übergeht, zeigen am Hungertier antiketogene Wirkung, so daß die Wirkung offenbar beliebigen, leicht oxydierbaren Verbindungen zukommt.

J. M. Orten u. A. H. Smith, Detroit: „Der Ort der Citronensäurebildung im tierischen Organismus.“

Die intravenöse Verabreichung von Äpfelsäure (Natriummalat) führt bei Hunden und Ratten zu einer erheblichen Ausscheidung von Citronensäure im Harn. Da eine Steigerung des Citronensäuregehaltes weder in bestimmten Organen noch im Blut festgestellt werden konnte, wird als Ort der Citronensäurebildung die Niere angesehen, die auch einen hohen Gehalt an Citronensäure in den Versuchen aufwies. Bei Entfernung der Nieren bleibt die Citronensäurebildung aus.

H. A. Krebs, Sheffield (Bemerkung zum Hauptthema):

Die zellphysiologischen Hydrierungen sind stets an ebenfalls physiologische Dehydrierungen gebunden. Man vereinfacht die Untersuchungen, wenn man an Stelle der meist unbekannten komplizierten natürlichen Dehydrierungsketten Hydrosulfit verwendet. In Gegenwart von Succino-Dehydrogenase wird Fumarsäure von Hydrosulfit zu Bernsteinsäure reduziert;