

237. C. Liebermann: Zur Färberei der oxydischen Beizen.

(Eingegangen am 15. Mai 1901.)

In der *Revue générale des matières colorantes* 5, 99 [1901] berichtet Hr. A. Buntrock, dass die Liebermann-Kostanecki'sche Regel, nach welcher von den Derivaten des Anthrachinon nur die Oxyderivate als Farbstoffe praktisch verwertbar seien, und zwar nur dann, wenn sie mindestens zwei Hydroxyle in Orthostellung enthalten, wohl für das ältere Farbstoffmaterial gültig sei; aber angesichts der neuesten Entwicklung der Anthrachinonfarbenchemie sei diese Regel nicht mehr zutreffend. Es zeige sich nämlich, dass Anthrachinonfarbstoffe, welche Hydroxyle nicht in Orthostellung, ja selbst Hydroxyle überhaupt nicht enthielten, zum Färben gebeizter und ungebeizter Textilstoffe dienen und sehr werthvolle Farbstoffe sein könnten. Daher sei es nöthig, das Princip von Liebermann und Kostanecki auf die hydroxylhaltigen Farbstoffe zu beschränken, statt es auf alle Anthrachinonfarbstoffe auszudehnen.

Dieser Einspruch des Hrn. Buntrock röhrt nun, wie ich zeigen werde, daher, dass Hr. Buntrock die Regel von Kostanecki und mir nicht ganz verstanden und unrichtig wiedergegeben hat.

Zunächst handelt unsere Regel¹⁾ überhaupt nur von Oxyderivaten; nicht von Anthrachinonderivaten allgemein. Der betreffende Satz unserer Abhandlung lautet wörtlich (diese Berichte 18, 2145): »Von den Oxyanthrachinonen färbt bekanntlich ein Theil die Beizen an und wird dadurch zu technisch sehr wichtigen Farbstoffen; ein anderer färbt die Beizen nicht.« Dies ist doch etwas ganz Anderes als was Hr. Buntrock unterstellt. Aus diesem Satz ergiebt sich auf's Deutlichste, dass unsere Regel mit keinem Wort behauptet, dass Anthrachinonfarbstoffe, auch wenn sie gar kein Hydroxyl enthalten, nicht doch praktisch höchst werthvolle Farbstoffe sein und thierische (albuminoide) Fasern ohne Beize direct färben können. Eine solche Behauptung wäre ja auch gänzlich widersinnig, da sie die Anthrachinonfarbstoffe ganz ausser Connex mit allen übrigen Farbstoffen stellen würde, welche thierische Fasern direct ansfärben, sobald sie die hierzu nöthigen Molekültheile enthalten, oder werthvolle Farbstoffe sind, auch wenn sie, wie beispielsweise Indigo auf Baumwolle, garnicht eigentlich färben, sondern nur in irgend einer Weise auf dem Stoff schönfarbig und dauerhaft festgehalten werden können.

Unsere Beizfärberegel bezieht sich vielmehr lediglich auf das Färben der oxydischen Beizen, namentlich der Eisen- und Thonerde-

¹⁾ Liebermann und v. Kostanecki, Ann. d. Chem. 240, 246 [1887] u. diese Berichte 18, 2145 [1885].

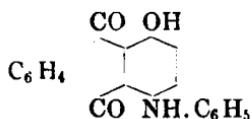
Beize¹⁾), am besten auf indifferenter, pflanzlicher Faser (Cellulose), wo andere Einflüsse als die chemischen zwischen beizendem Oxyd und Farbstoff wegen Indifferenz der Faser zurücktreten. Für diese, aber auch lediglich für diese Art der Färberei verlangt unsere Regel mindestens zwei freie Hydroxyle in Orthostellung. Mit der Färberei der thierischen Faser ohne Beize beschäftigt sich unsere Regel überhaupt garnicht.

Zur Begründung seines Einspruchs führt Buntrock drei Beispiele an, die unserer Regel zuwiderlaufen sollen.

1. Das Condensationsproduct von Chinizarin mit 2 Mol. Anilin, welches keine Hydroxylgruppe besässe, liefere eine Sulfosäure, die einen grünen, sehr echten Farbstoff darstelle, der ungebeizte und gebeizte Wolle in gleichen Tönen anfärbte.

Also färbt dieser Farbstoff Wolle ohne Beize, und wenn er die gebeizte Wolle mit denselben Tönen färbt, so zeigt dies, dass die Beize von dem Farbstoff überhaupt nicht verändert wird. Dieser Fall widerspricht also unserer Regel nicht, sondern bestätigt dieselbe.

2. Das Condensationsproduct mit 1 Mol. Anilin:



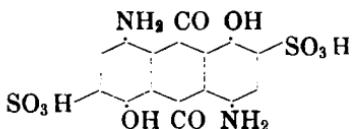
färbe nach der Sulfirung ungebeizte Wolle dunkelblau, chromirte grünblau.

Dieser Fall liegt ganz ähnlich wie der vorige; es handelt sich um gar keine Beizfärberei, da der Farbstoff Wolle direct färbt. Der grünere Ton der chromirten Wolle ist verständlich, da (unverändertes) Chromoxyd bekanntlich grün ist und so dessen Farbenton hinzukommt. Der Regel würde es selbst nichts verschlagen, wenn die Chrombeize mit anfärbte, denn die bei der Sulfirung eingetretene Sulfurylgruppe kann ja neben der Hydroxylgruppe stehen, und dann wird Chromoxyd auf Wolle, mit einem Wolle direct färbenden Farbstoffe, ev. leichter anfärbten, da ja hier für die Festigkeit die starke Verwandtschaft von Faser zu Farbstoff hinzukommt.

¹⁾ Jetzt wird in der Praxis vielfach noch das besonders leicht färbende Chromoxyd, und in den Versuchslaboratorien werden manchmal zahlreiche andere beizende Oxyde (Sn, Co, Ni, Ur etc.) selbst seltener Erden (Th, Zr etc.) zu Proben auf die Eigenthümlichkeit der Beizfarbstoffe benutzt. Sie färben nicht alle gleich leicht an, sodass ein Farbstoff bisweilen auch schon die eine Beize anfärbt, die andere noch nicht. Dies steht aber in keinem eigentlichen Widerspruch zu unserer Anschauung, nachdem ich (diese Berichte 26, 1574 [1893]) das Zustandekommen der Beizfärberei als ein Festigkeitsproblem — des grösstmöglichen Widerstandes des gefärbten Salzes gegen Dissociation — definiert habe.

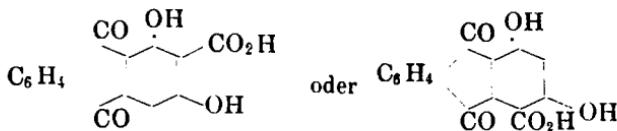
Nur das dritte und letzte Beispiel Buntrock's hängt mit unserer Regel wirklich zusammen;

3. soll nämlich die Diamidoanthrarufindisulfosäure von der Formel:



und eine ähnliche Diamidochrysazindisulfosäure die Thonerde- oder Chromoxyd-Beize auf Baumwolle färben.

Aber auch dieser Fall widerspricht keineswegs Kostanecki's und meiner Regel, sondern bestätigt sie vielmehr in einer erweiterten Form. Hier stehen zwar nicht, dem Wortlaut nach, zwei Hydroxyle benachbart, aber dem Sinne nach je 2 mal 2 saure Gruppen, je ein Hydroxyl und eine Sulfurylgruppe in dieser Stellung, die sich gemeinsam an der Salzbildung mit dem Beizoxyd betätigen können. Dieser Fall steht daher dem schon von Kostanecki und mir¹⁾ hervorgehobenen des Beizenfärbens des Mujistins sehr nahe, welches die Carbonsäure des nicht färbenden Xanthopurpurins von der Constitution:



ist, und in welchem ein orthoständiges Hydroxyl und Carboxyl die Rolle der beiden Orthohydroxyle in der Beizfärberei spielen.

Wohlgemerkt soll damit nicht behauptet sein, dass die Sulfurylgruppe für die Beizfärberei überall von gleichem Effect wie ein Hydroxyl oder Carboxyl sei, vielmehr ist sie darin wegen der leichteren Löslichkeit, die sie meist den Salzen verleiht, im Allgemeinen minderwerthig gegenüber der Hydroxyl- oder Carboxyl-Gruppe. So färbt auch die den obigen Diamidoverbindungen zu Grunde liegende Anthrarufindisulfosäure und Chrysazindisulfosäure, die ich daraufhin untersucht habe, selbst die starke Thonerdebeize nur ziemlich schwach, dagegen andere Beizen: Thor-, Zirkon-, Beryll-Erde schon leidlich kräftig an. Aber in anderen Fällen, bei grösserer Schwerlöslichkeit der Salze mit den Beizoxyden, mag die Wirkung der Sulfurylgruppe schon besser sein. Längst hat ja auch schon v. Kostanecki darauf hingewiesen, dass andere saure Gruppen, z. B. die Oximgruppe, analog den Hydroxylen bei der Beizfärberei mitwirken können.

¹⁾ Ann. d. Chem. 240, 255 [1887].

Somit wären die Einwände Buntrock's gegen die Beizfärberegel sämmtlich widerlegt. Ob es begründetere Einwände in der neuerdings sehr gehäuften Patentliteratur giebt, ist schwer zu übersehen, weil das Verhalten der Farbstoffe gegen oxydische Beizen durchaus nicht immer streng gesondert mitgetheilt wird. Von sehr zahlreichen Widersprüchen ist mir indessen nichts bekannt. Auch wo solche vorzuliegen scheinen, wird sich aber eine genauere Untersuchung des Falles empfehlen, da nicht für alle patentirten Farbstoffe die Constitution angegeben, und wenn angegeben, nicht auch immer durchaus sicher ist.

Die Beizfärberegel halte ich für etwas noch nicht definitiv Abgeschlossenes, aber für ein entwickelungsfähiges Stück Erkenntniss auf dem schwierigen Gebiet der Färberei. Gut untersuchte widersprechende Fälle können die Theorie klären und erweitern. Die blosse, auf nicht zureichende Kenntniss unserer Regel aufgebaute Behauptung, dass die Regel für das neuere Material nicht mehr zutreffend sei, genügt aber zu ihrer Beseitigung nicht.

238. Martin Rohmer: Jodometrische Bestimmung der Antimonsäure und maassanalytische Bestimmung des Antimons neben Zinn.

[Aus dem I. chemischen Universitätslaboratorium zu Berlin.]

(Eingegangen am 13. Mai 1901.)

Vor kurzer Zeit theilte ich in diesen Berichten¹⁾ mit, dass Arsensäure durch schweflige Säure bei Gegenwart von Bromwasserstoffsaure schnell und vollständig reducirt wird. Dieses Verhalten gestattete es, die von Emil Fischer²⁾ angegebene Methode zur Scheidung des Arsens so zu modifizieren, dass bei der Trennung des Arsens vom Antimon beide Elemente in der trivalenten Form erhalten werden und sich mittels Jodlösung volumetrisch bestimmen lassen. Die analysirten Lösungen enthielten das Antimon ursprünglich als Antimonsäure. Dass diese durch Schwefeldioxyd so leicht reducirt worden war, entsprach nicht den Angaben anderer Chemiker³⁾, nach denen nämlich Antimonsäure ebenso wie Arsensäure durch Erwärmen und Kochen mit schwefliger Säure zum grössten Theil nicht reducirt

¹⁾ Diese Berichte 34, 33 1901].

²⁾ Ann. d. Chem. 208, 182.

³⁾ Z. f. angew. Chem. 1888, 155.