

gewaschen und aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt wurde. Der Körper bildet intensiv buttergelbe, wohlausgebildete Krystallnadeln und besteht aus dem Monokaliumsalz einer Dinitroxylensulfosäure. Die Kaliumbestimmung ergab:

$C_8(OH)(SO_3K)(CH_2)_2(NO_2)_2$. Ber. K 11.81. Gef. K 11.72.

538. Edmund Knecht: Ueber das Verhalten der Wollfaser gegen einige saure Farbstoffe.

Ein Beitrag zur Theorie des Färbens.

(Eingegangen am 15. August 1904.)

In früheren Mittheilungen in diesen Berichten¹⁾ beschrieb ich eine Reihe von Versuchen, die ich theilweise unter Mitwirkung des Hrn. J. R. Appleyard ausführte, und aus denen wir zu dem Schlusse gelangten, dass das Färben der Wolle auf der Bildung von unlöslichen Farblacken in der Faser beruht. Die quantitative Bestimmung der Farbstoffmengen, welche beim Färben der Wolle mit starken Ueberschüssen von Pikrinsäure und von Naphtolgelb S aufgenommen werden, ergab überdies die für die chemische Theorie des Färbens überaus wichtige Thatsache, dass diese Farbstoffe unter gleichen Bedingungen ungefähr im Verhältniss ihrer Molekulargewichte aufgenommen werden. Eine weitere Ausarbeitung dieser quantitativen Bestimmungen war zur Zeit deshalb nicht möglich, weil es damals (ausser der nicht genügend exacten colorimetrischen Methode) keine Verfahren gab, nach denen man die von der Faser absorbirten Farbstoffmengen hätte bestimmen können. Nachdem es mir aber nun gelungen ist, eine absolute Bestimmungsmethode auszuarbeiten²⁾, nach welcher die Azofarbstoffe sowie einige Nitrofarbstoffe mit grosser Genauigkeit bestimmt werden können, war mir die Möglichkeit geboten, die Frage gründlicher prüfen zu können. Es hat sich dabei ergeben, dass (wenigstens in den bisher untersuchten Fällen) die sogenannten sauren Farbstoffe beim Färben der Wolle im Verhältniss ihrer Molekulargewichte aufziehen.

Zu den diesbezüglichen Versuchen wurden nur Farbstoffe homologer resp. analoger Reihen verwendet. Diese wurden erst im chemisch reinen Zustande dargestellt und ergaben alle nach dem Trocknen bei 140—150° (ausser Kreso- und Xylo-Pikrinsäuren, welche mittels Nachtblau bestimmt werden mussten) bei der Bestimmung

¹⁾ Diese Berichte 21, 2804 [1888]; 22, 1120 [1889].

²⁾ Diese Berichte 36, 1549 [1903].

mittels Titantrichlorid Zahlen, die innerhalb der gewöhnlichen Versuchsfehler auf 100 pCt. stimmten.

Die Ausfärbungen wurden wie früher ausgeführt, indem die ausgekochte Wolle mit 50, 25 etc. pCt. Farbstoff, unter Zusatz von 30 pCt. Schwefelsäure, während einer Stunde kochend ausgefärbt wurde. Die Menge Schwefelsäure, die zu diesen Versuchen gewählt wurde, war eine willkürliche; es wurde dieselbe aber so hoch gewählt wegen des in einigen der Versuche so ausserordentlich grossen Procentsatzes an Farbstoff. Obschon durch den Versuch festgestellt wurde, dass die verwendete Schwefelsäuremenge auf die aufgenommene Farbstoffmenge keinen wesentlichen Einfluss ausübt (wie dies schon früher bei den Pikrinsäureausfärbungen constatirt wurde), hielt ich es für angezeigt, dieselbe Menge auch bei den niedrigeren Farbstoffprocenten zu verwenden.

Ich machte ferner die interessante Beobachtung, dass die beim Färben verwendete Wassermenge auf die von der Faser aufgenommene Farbstoffmenge zwischen ziemlich weiten Grenzen (50- bis 200-fache Wassermenge) nicht in Betracht kommt. Die Ausfärbungen konnten daher in offenen Gefässen ausgeführt werden, wobei die verwendete Wassermenge zu ungefähr dem 100-fachen des Gewichtes der Wolle gewählt wurde; von Zeit zu Zeit wurde das verdampfte Wasser durch frisches ersetzt. In einem blinden Versuche wurde constatirt, dass die zu den Versuchen verwendete Wolle durch einstündiges Kochen mit der erwähnten Menge Schwefelsäure an diese nichts abgiebt, was die Resultate beeinträchtigen könnte.

Die von der Faser aufgenommenen Farbstoffmengen wurden wie früher auf indirectem Wege bestimmt, indem die nach dem Färben verbleibende Farbstofflösung auf ein bestimmtes Volumen eingestellt und in einem aliquoten Theil die verbliebene Farbstoffmenge durch Titration mittels Titantrichlorid bestimmt wurde. Aus der Differenz ergab sich die von der Faser aufgenommene Farbstoffmenge.

Eine Nachprüfung der früheren Färbeversuche mit Pikrinsäure und Naphtholgelb S ergab nach der genaueren Bestimmungsmethode mittels Titantrichlorid Zahlen, die von den damals mittels der Nachblaumethode¹⁾ erhaltenen etwas abweichen, wie aus folgenden Zahlen ersichtlich ist:

	Gefunden	Berechnet
Pikrinsäure	12.58	— pCt.
Naphtholgelb S	20.80	21.38 ».

Bei der erweiterten Untersuchung wurden fünf verschiedene Reihen von Farbstoffen auf ihr Färbevermögen geprüft; die Resultate sind in den nachfolgenden Tabellen wiedergegeben.

¹⁾ Chem. Ztg. 12, I 857 [1888].

Erste Reihe. Orange G (Natriumsalz des Farbstoffs aus diazotirtem Anilin und G-Salz) vom Mol.-Gew. 452 und Krystallponceau (Natriumsalz des Farbstoffs aus diazotirtem α -Naphthylamin und G-Salz) vom Mol.-Gew. 502.

Farbstoff	Angewandte Farbstoffmenge pCt.	Farbstoff von der Faser aufgenommen pCt.	Berechnet pCt.
Orange G	50	16.24	—
Krystallponceau . .	50	18.23	18.02
Orange G	25	15.68	—
Krystallponceau . .	25	17.42	17.40
Orange G	12.5	10.96	—
Krystallponceau . .	12.5	12.22	12.10
Orange G	6.25	5.55	—
Krystallponceau . .	6.25	6.19	6.16

Die berechneten Mengen von Krystallponceau beziehen sich auf die unter gleichen Umständen von der Faser aufgenommenen Mengen von Orange G.

Zweite Reihe. Ponceau 2 G (Natriumsalz des Farbstoffs aus diazotirtem Anilin und R-Salz) vom Mol.-Gew. 452 und Xylidin-Ponceau (Natriumsalz des Farbstoffs aus diazotirtem Xylidin und R-Salz) vom Mol.-Gew. 479.

Farbstoff	Angewandte Farbstoffmenge pCt.	Farbstoff von der Faser aufgenommen pCt.	Berechnet pCt.
Ponceau 2 G . . .	50	16.37	—
Xylidinponceau . .	50	17.12	17.30
Ponceau 2 G . . .	25	15.53	—
Xylidinponceau . .	25	16.22	16.40

Dritte Reihe. Orange II (Natriumsalz des Farbstoffs aus diazotirter Sulfanilsäure und β -Naphtol) vom Mol.-Gew. 350 und Echthroth A (Natriumsalz des Farbstoffs aus diazotirter Naphthionsäure und β -Naphtol) vom Mol.-Gew. 400.

Farbstoff	Angewandte Farbstoffmenge pCt.	Farbstoff von der Faser aufgenommen pCt.	Berechnet pCt.
Orange II	50	20.40	—
Echthroth A	50	23.38	23.30
Orange II	25	16.46	—
Echthroth A	25	18.75	18.80
Orange II	12.5	10.72	—
Echthroth A	12.5	11.90	12.20
Orange II	6.25	5.32	—
Echthroth A	6.25	6.01	6.07

Vierte Reihe. Echtsäurefuchsin B (Natriumsalz des Farbstoffs aus diazotirtem Anilin, alkalisch combinirt mit Amidonaphtol-disulfosäure H) vom Mol.-Gew. 489 und Natriumsalz des Farbstoffs aus diazotirtem α -Naphtylamin, alkalisch combinirt mit Amidonaphtol-disulfosäure H, vom Mol.Gew. 539.

Farbstoff	Angewandte Farbstoffmenge pCt.	Farbstoff von der Faser aufgenommen pCt.	Berechnet pCt.
Echtsäurefuchsin B. .	50	16.71	—
Entspr. Naphtylamin-farbstoff	50	18.66	18.41
Echtsäurefuchsin B. .	6.25	5.01	—
Entspr. Naphtylamin-farbstoff	6.25	5.67	5.51

Fünfte Reihe. Pikrinsäure vom Mol.-Gew. 229, Kresopikrinsäure (symm. Trinitrokresol) vom Mol.-Gew. 243 und Xylopikrinsäure (symm. Trinitroxylol) vom Mol.-Gew. 257.

Farbstoff	Angewandte Farbstoffmenge pCt.	Farbstoff von der Faser aufgenommen pCt.	Berechnet für Pikrinsäure = 12.58 pCt.	Berechnet für Trinitrokresol = 14.60 pCt.
Pikrinsäure	50.00	12.58	—	—
Trinitrokresol	50.00	14.60	13.4	—
Trinitroxylol	50.00	15.28	14.1	15.4

Während der Titration der Pikrinsäure mittels Titantrichlorid nach der indirecten Methode keinerlei Schwierigkeiten im Wege stehen und absolut genaue Resultate dabei erzielt werden, versagte eigenthümlicherweise die Methode bei den homologen Trinitrophenolen. Die mit diesen Körpern ausgeführten Bestimmungen ergaben jedesmal bei Anwendung chemisch reiner Individuen nur etwa 90 pCt. des Nitrokörpers; ein Umstand, den ich der theilweisen Oxydation der bei der Reduction gebildeten Triamidokörper durch den zum Zurücktitriren verwendeten Eisenaun zuschreibe. Dass hierbei eine Reaction eintritt, die bei der Pikrinsäure nicht stattfindet, zeigt sich in der methylenblauen Färbung, welche das Triamidoxylol auf Zusatz von Eisenaun giebt. Die Bestimmungen wurden daher nach der Nachtblaumethode ausgeführt, nachdem ich mich vorher davon überzeugt hatte, dass diese Methode mit den chemisch reinen Individuen genaue Resultate lieferte.

Von den verwendeten Farbstoffen zeigt die Pikrinsäure im Vergleich zu ihren Homologen ein etwas anomales Verhalten. Vergleicht man aber die Mengenverhältnisse, die beim Färben der Wolle mit Trinitrokresol und Trinitroxylol aufgenommen werden, so ist zu ersehen, dass diese dasselbe Verhältniss zu einander zeigen, wie dies ihren Molekulargewichten entsprechen würde.

Beim Färben der Wolle mit wachsenden Mengen dieser Farbstoffe gelangt man in jedem Falle zu einer Grenze, über die hinaus nur äusserst wenig Farbstoff mehr von der Faser aufgenommen wird. Als Beispiel einer solchen Reihe können folgende, mit wachsenden Mengen von Krystallponceau erhaltene Zahlen dienen:

Angew. Farbst. in Proc.: 50.0 25.0 22.5 20.0 17.5 15.0 12.5.

Von der Faser aufgen.: 18.2 17.3 17.0 16.6 15.3 14.2 11.9.

Angew. Farbst. in Proc.: 10.0 7.5 5.0 2.5.

Von der Faser aufgen.: 9.6 7.2 4.7 2.2.

Zieht man eine Curve, in welcher die angewandten Farbstoffmengen in der verticalen, die von der Faser aufgenommenen Farbstoffmengen in der horizontalen Abscisse angegeben sind, so sieht man, dass dieselbe fast geradlinig bleibt, bis die aufgenommene Farbstoffmenge ungefähr 17 pCt. erreicht hat, dann rasch steigt und nachdem zur verticalen Abscisse fast parallel läuft.

Nachdem durch die beschriebenen Versuche festgestellt ist, dass beim Färben der Wolle mit sauren Farbstoffen diese im Verhältniss ihrer Molekulargewichte auf die Faser ziehen, wird in erster Linie meine früher ausgesprochene Ansicht¹⁾, dass dem Färben der Wolle chemische Vorgänge zu Grunde liegen, bestätigt. Was die Natur dieser Vorgänge anbelangt — ob dabei Salzbildung oder chinoide Kerncondensation, oder ob schliesslich eine Körperklasse entsteht, von der keine Analoga bekannt sind —, muss ich vorläufig dahingestellt lassen. Bei diesen Färbvorgängen spielt die Schwefelsäure eine ganz andere Rolle als diejenige, die man ihr oft zuschreibt, indem dieselbe nicht nur die Farbsäure aus dem Farbsalz in Freiheit setzt (und dies nur theilweise), sondern ferner auf die Faser gewissermaassen beizend wirkt und deren Aufnahmefähigkeit für saure Farbstoffe erhöht. Dass die Freisetzung der Farbsäure allein nicht genügt, um eine volle Ausfärbung zu ermöglichen, ist aus dem Umstande ersichtlich, dass die freien Farbsäuren von Krystallponceau und von Echthroth A bei 2-procentigen Ausfärbungen das Bad lange nicht erschöpfen, jedoch besser anfärben als deren Natriumsalze. In diesem Falle wirken jedenfalls die freien Sulfosäuren auf die Faser in der gleichen Richtung, wie dies bei der Schwefelsäure der Fall ist, denn die aromatischen Sulfosäuren sind auch im Stande, eine solche Wirkung auszuüben. Kocht man nämlich Wolle mit 10-proc. Benzolsulfosäure und darauf mit destillirtem Wasser, so färbt sich dieselbe nachher mit sauren Farbstoffen (ohne Zusätze) in volleren Tönen, als wenn nach dem gewöhnlichen Verfahren gefärbt wird. Die Natur der Wirkung dieser Säuren auf die Substanz resp. auf den Substanzencomplex der Woll-

¹⁾ loc. cit.

faser kann bei unserer mangelhaften Kenntniss dieser Eiweissstoffe nicht zur Zufriedenheit erklärt werden. In einer früheren Mittheilung¹⁾ schrieb ich die in der Faser stattfindende Lackbildung der Wirkung der Lanuginsäure zu. Ob sich während des Färbeprocesses dieses lösliche Abbau-Product in genügender Menge bilden kann, um die Maximal-Mengen der untersuchten Farbstoffe zu binden, ist zweifelhaft, jedoch ist es nicht ausgeschlossen, dass dabei andere reactionsfähige Abbauproducte entstehen sollten, die zwischen dem löslichen Proteïd und der Wollsubstanz liegen, welche die Färbung bedingen.

Der Umstand, dass die beim Färben verwendete Wassermenge zwischen ziemlich weiten Grenzen auf die bei den quantitativen Ausfärbungen erhaltenen Zahlen nicht von Belang ist, steht in directem Widerspruch zu einer reinen Lösungstheorie. Auch scheint die Löslichkeit des Farbstoffs in Wasser keinen Einfluss auf die von der Faser aufgenommene Farbstoffmenge auszuüben.

Für die Ausarbeitung der meisten in dieser Abhandlung erwähnten Bestimmungen spreche ich hiermit Frl. Eva Hibbert meinen Dank aus.

Manchester, August 1904, Municipal School of Technology.

539. Franz Kunczell: Ueber einige Nitro-halogen- und Nitro-amino-Benzophenone.

[Mittheilung aus dem chem. Universitäts-Laboratorium zu Rostock.]

(Eingegangen am 15. August 1904.)

Durch eine Publication von F. Consouno²⁾ sehe ich mich veranlasst, kurz über einige Benzophenonderivate, die ich mit Hrn. cand. chem. L. Szulc hergestellt habe, zu berichten.

Erhitzt man 3 g 3,3'-Dibrombenzophenon (Schmp. 141^o) mit ungefähr 20 ccm rauchender Salpetersäure, bis keine braunen Dämpfe mehr entweichen, und giesst alsdann die abgekühlte Lösung in viel Wasser, so erhält man das 3,3'-Dibrom-dinitrobenzophenon, NO₂. C₆H₃Br.CO.C₆H₃Br.NO₂, als gelbe, zähe Masse. Zur Reinigung zerreibt man das Rohproduct mit heissem Alkohol und krystallisirt aus Benzol um. Nach zweimaligem Krystallisiren schied sich das reine Dinitroderivat in blassgelben, derben Krystallen aus, die bei 209^o schmelzen. Ausbeute ungefähr 60 pCt. der Theorie.

0.2549 g Sbst.: 0.3379 g CO₂, 0.0432 g H₂O. — 0.2550 g Sbst.: 14.2 ccm N (16^o, 762 mm).

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Gaz. chim. ital. **34** [I] 374—387.