

Praktikum der Färberei und Farbstoffanalyse für Studierende

von

Dr. Paul Ruggli

a. o. Professor an der Universität Basel



Mit 16 Abbildungen im Text

München · Verlag von J. F. Bergmann · 1925

Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung in fremde Sprachen vorbehalten

ISBN-13: 978-3-642-98279-8

e-ISBN-13: 978-3-642-99090-8

DOI: 10.1007/978-3-642-99090-8

Copyright 1925 by J. F. Bergmann, München

Softcover reprint of the hardcover 1st edition 1925

Vorwort.

Während die Darstellung und Konstitution der Farbstoffe den Studenten der Chemie meist geläufig sind, läßt die Kenntnis ihrer praktischen Anwendung in der Färberei mitunter zu wünschen übrig. Es tritt daher auch an den Universitäten immer mehr das Bestreben zutage, diese Lücke durch Abhaltung von Färbereikursen auszufüllen. Unter diesem Gesichtspunkt bin ich gern der Einladung des Verlags gefolgt, die seit einigen Jahren in meinem Färbereipraktikum an der Universität Basel abgehaltenen Übungen in erweiterter Form zu veröffentlichen. Damals lag von allgemeiner gehaltenen Anleitungen in der wissenschaftlichen Lehrbuch-Literatur nur ein Abschnitt über Färbemethoden in Möhlau-Bucherers bekanntem „Farbenchemischem Praktikum“ vor. Nach Fertigstellung meines Manuskripts erschien das „Praktikum der Färberei und Druckerei“ von K. Braß, welches ähnliche Ziele verfolgt; doch hoffe ich, daß sich auch das vorliegende Büchlein neben den genannten einige Freunde erwerben möge, da die Anlage in mancher Hinsicht eine andere ist. Kürzlich ist nun auch das reichhaltige Färberei-Taschenbuch von Gnehm-v. Muralt in 2. Auflage erschienen.

Vor allem war ich bemüht, ständig auf die Beziehungen zwischen der chemischen Konstitution eines Farbstoffes und seinen färberischen Anwendungsmethoden, sowie vor allem seinen Echtheitseigenschaften hinzuweisen, welch' letztere in der Praxis eine Hauptrolle spielen. Dabei wurde versucht, für die experimentellen Tatsachen nach Möglichkeit eine Erklärung zu geben oder wenigstens durch Hinweise auf Erklärungsmöglichkeiten bzw. auf die Literatur hierüber zum eigenen Nachdenken anzuregen. Bei jedem Farbstoff wurde seine Nummer in den Tabellen von Schultz angegeben; sollte also die Auswahl der Farbstoffe nicht vielseitig genug erscheinen, so können die Beispiele leicht durch weitere ergänzt werden. Nach Durcharbeitung der Versuche wird der Student in der Lage sein, mit Erfolg die Originalpublikationen der verschiedenen Farbstofffabriken zu studieren, welche infolge ihrer rein technischen Orientierung zum Anfangsstudium weniger geeignet sind.

Der zweite Teil des Buches enthält eine Anleitung zur Farbstoffanalyse. Abgesehen von dem Nutzen, welche dieselbe dem

Fachmann bieten kann, scheint sie mir besonders auch für die Studierenden von didaktischem Wert zu sein; auf Grund der in unserem „Farbstoffanalytischen Praktikum“ gemachten Erfahrungen möchte ich die Analyse sogar für besonders geeignet halten, um eine allgemeine Kenntnis der Farbstoffe zu vermitteln und zu zeigen, wie die Eigenschaften der verschiedenen Klassen ohne scharfe Grenzen ineinander übergehen. Die bekannten Green'schen Analysetabellen konnten mit freundlicher Zustimmung des Herrn Prof. A. G. Green in vollem Umfang einschließlich der Vorbemerkungen aufgenommen werden.

Herr Dr. G. Tagliani hatte die Freundlichkeit, das Manuskript durchzusehen und mich auf einige technisch wichtige Punkte aufmerksam zu machen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle bestens danke; ferner spreche ich Herrn H. Zschokke für die Durchsicht der Kapitel über Seiden- und Kunstseidenfärberei sowie Herrn Dr. A. Fischli für Anfertigung der Zeichnungen meinen besten Dank aus.

Basel, im Februar 1925.

Paul Ruggli.

Abkürzungen.

- [A] Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin (Agfa).
- [B] Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen.
- [By] Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen bei Köln.
- [C] Cassella & Co., Frankfurt-Mainkur.
- [DH] Durand, Huguenin & Co., Basel.
- [G] J. R. Geigy, A.-G., Basel.
- [H] Read Holliday & Sons in Huddersfield.
- [J] Gesellschaft für Chemische Industrie, Basel.
- [K] Kalle & Co., Biebrich.
- [L] Farbwerk Mühlheim, vorm. A. Leonhardt & Co.
- [M] Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Hoechst.
- [t. M] Chemische Fabriken vorm. Weiler-ter Meer, Ürdingen.
- [S] Chemische Fabrik vorm. Sandoz, Basel.

Die Abkürzungen sind dieselben wie in den Farbstofftabellen von *G. Schultz*. Die bei den Farbstoffen angegebenen „Schultz-Julius-Nummern“, z. B. SJ 307, beziehen sich auf die Nummern dieses Tabellenwerkes (6. Auflage, 1923, Bd. 1, im wesentlichen identisch mit der Ausgabe von 1914).

Inhaltsverzeichnis.

Färberei.

| | Seite |
|--|-----------|
| Allgemeines, Prozentigkeit, Flottenverhältnis S. 3. Textilfasern S. 4. Umziehen S. 5. Technische Färbemethoden S. 7. Farbstoffe S. 10. | |
| I. Substantive Baumwollfarbstoffe | II |
| Allgemeines S. 11. Härtebestimmung und Korrektur des Wassers S. 11. Kongorot auf Baumwolle S. 12. Theoretische Bemerkungen S. 15. Technische Bemerkungen S. 17. Echtheitsproben mit der Kongorotfärbung, Prüfung auf Wasserechtheit und Säureechtheit S. 17. Allgemeines über Echtheit und ihre Prüfung S. 18. Einfluß gewisser Atomgruppen auf die Farbe S. 19. Einfluß des Flottenverhältnisses und des Salzzusatzes S. 21. Einfluß der sauren oder alkalischen Reaktion bei der Kupplung auf Farbe und Eigenschaften eines Farbstoffs S. 22. Beziehungen zwischen Echtheit und Konstitution: Brillantgelb und Chrysophenin S. 22. Essigsäureechtheit S. 23. Salzsäureechtheit S. 24. Bügelechtheit S. 24. | |
| II. Nachbehandlung substantiver Baumwollfärbungen zur Erhöhung der Echtheit | 25 |
| Allgemeines S. 25. Nachkupfern zur Erhöhung der Lichtechtheit S. 26. Vergleichende Belichtungsprobe S. 26. Nachbehandlung mit Chrom (und Kupfer) zur Erhöhung der Waschechtheit S. 28. Vergleichende Waschproben S. 28. Allgemeines über die Ausführung von Waschproben S. 29. Nachdiazotierung auf der Faser und Kupplung mit Phenolen oder Aminen S. 29. Nachdiazotierung und Kupplung mit Toluyldiamin zur Entwicklung von Tiefschwarz S. 31. Weitere Diazotierungsfarbstoffe S. 31. Kupplung einer Färbung mit Diazonitränilin S. 32. Nachbehandlung mit Formaldehyd S. 33. Nachbehandlung mit Solidogen S. 34. | |
| III. Basische Farbstoffe | 34 |
| Allgemeines S. 34. Gerbstoffe S. 35. Einige Vorversuche mit Tannin S. 36. Tannieren von Baumwolle S. 36. Katanol S. 37. Ausfärbung mit einem basischen Farbstoff (Fuchsin) auf tannierter Baumwolle S. 37. Theoretisches S. 38. Weitere Ausfärbungen mit basischen Farbstoffen S. 39. Belichtungsproben mit basischen Färbungen S. 39. Allgemeines über Lichtechtheit S. 40. Weitere Echtheitseigenschaften basischer Färbungen S. 41. Küpenfärbungen mit basischen Farbstoffen S. 41. Andere Beizen | |

| | Seite |
|---|-------|
| für basische Farbstoffe S. 42. Basische Färbungen auf Wolle S. 42. Pastellfarben S. 44. Übersetzen von substantiven Baumwollfärbungen mit basischen Farbstoffen S. 44. Theoretische Bemerkungen zum Färben der Wolle mit basischen Farbstoffen S. 45. Jacqueminscher Versuch S. 47. | |
| IV. Eosinfarbstoffe (Resorcinfarbstoffe) | 47 |
| Eosin auf Wolle S. 47. Abhängigkeit der Nuance von der Substitution durch Halogen usw. S. 48. Eosinfarbstoffe auf Baumwolle S. 49. | |
| V. Säurefarbstoffe | 49 |
| Einteilung der Säurefarbstoffe nach ihrer Konstitution S. 49. Färbemethode S. 50. Theoretische Bemerkung über das Aufziehen der Säurefarbstoffe S. 51. Das Egalisieren S. 52. Ausfärbungen mit leicht egalisierenden Säurefarbstoffen S. 53. Mittelmäßig egalisierende Säurefarbstoffe S. 55. Schlecht egalisierende Farbstoffe S. 56. Färben in Gegenwart von Ammonacetat S. 57. Alkaliblau S. 58. Weitere Farbstoffe der Anilinblaugruppe S. 59. Alkaliechtheit saurer Triphenylmethanfarbstoffe mit orthoständiger Sulfogruppe, Patentblau usw. S. 60. Echtheitsvergleiche S. 62. Einfluß der Sulfogruppe auf die Farbnuance S. 63. Säurefarbstoffe der Anthrachinonreihe S. 63. Weitere Echtheitseigenschaften von Wollfarbstoffen, Reibecktheit, Dekaturechtheit, Karbonisiererechtigkeit, Pottingechtheit S. 65. Entgerbern, Walkechtheit, Effektfäden S. 66. Säureschwarz auf Wolle S. 66. Auftreten von Baumwollaffinität durch Einführung von J-Säure oder γ -Säure als Schlußkomponente S. 67. | |
| VI. Nachchromierung und „gleichzeitige“ Chromierung saurer Wollfärbungen | 68 |
| Allgemeines über Nachchromierung S. 68. Chromotropsäure und Chromotrop S. 69. Weitere Chromierungsfarbstoffe S. 70. Die Walke S. 74. Chromierung während des Färbens: Metachrom- Chromat- Chromosol- Eriochromalverfahren S. 75. | |
| VII. Beizenfarbstoffe | 77 |
| Übersicht über die Klassen der Beizenfarbstoffe S. 77—80. Färberische Eigenschaften der Beizenfarbstoffe S. 80. Türkischrot nach dem Neurotverfahren S. 81. Alizarinrot auf vorgebeizter Wolle S. 85. Alizarinsulfosäure auf Wolle mit nachträglicher Alaunentwicklung S. 84. Blauholzschwarz S. 84. Chromieren der Wolle S. 86. Beizenziehender Azofarbstoff: Nietzkis Alizarinengelb S. 86. Beizenziehender Thiazinfarbstoff S. 86. Gallocyaninfärbung S. 87. Nitrosfarbstoffe auf Eisenbeize: Nitrosonaphthol S. 87. | |
| VIII. Schwefelfarbstoffe | 87 |
| Allgemeines S. 87. Konstitution, Färbemethode, Theoretisches S. 89. Kochrezept, Technische Bemerkungen S. 90. Verwendung, Echtheit, Nachbehandlung S. 91. Literatur, Nuancen, Technische Namen S. 92. Einzelne Schwefelfarbstoffe S. 92—94. | |

| | Seite |
|---|-------|
| IX. Küpenfarbstoffe | 94 |
| a) Indigoide Farbstoffe | 95 |
| Allgemeines S. 95. Indigo auf Baumwollstück S. 96. Indigo auf loser Wolle S. 97. Zink-Kalk-Küpe S. 98. Eisenvitriol-Kalk-Küpe S. 99. Gärungsküpe auf Wolle S. 99. Technische Bemerkungen S. 100. Theoretisches, Echtheit S. 101. Substituierte Indigos S. 101. Abhängigkeit der Farbe von der Substitution S. 103. Antiker Purpur S. 104. Derivate des Indirubens S. 104. Thioindigo und gemischte Indigoide (Ciba-, Helindon-, Thioindigofarbstoffe) S. 104. Bäuchechtheit S. 106. | |
| b) Küpenfarbstoffe der Anthrachinonreihe | 106 |
| Allgemeines S. 106. Indanthrenblau RS S. 109. Weitere Indanthrenfarbstoffe S. 110. Theoretisches S. 111. Cibanonfarbstoffe S. 112. Algofarbstoffe S. 113. Theoretisches S. 113. Färbemethode S. 114. Helindonfarbstoffe der Anthrachinonreihe S. 115. | |
| c) Weitere Küpenfarbstoffe | 116 |
| Hydronblau S. 116. Indophenol S. 117. Echtheitsproben S. 117. | |
| X. Auf der Faser erzeugte Farbstoffe | 117 |
| Allgemeines S. 117. Klotzmaschine, Technisches S. 119. | |
| a) Eisfarben | 120 |
| Pararot, Naphtolpräparation S. 120. Entwicklung mit Diazonitrilanilin S. 121. Nähere chemische, technische und theoretische Angaben, Naphtolrot AS S. 122. Echtheit S. 123. Anwendung fertiger Diazoverbindungen, Azophorrot usw. S. 124. Nitroanisidinrosa S. 125. α -Naphtylaminbordeaux S. 125. Benzidinbraun S. 126. Dianisidinblau S. 127. | |
| b) Oxydationsfarben | 128 |
| Allgemeines über Anilinschwarz S. 128. Färberische Eigenschaften S. 129. Schnelldämpfer nach Mather und Platt S. 130. Einbadschwarz (Färbeschwarz) auf Baumwollgarn S. 131. Dampfschwarz auf Baumwollstück S. 132. Echtheit und Verbesserungen im Anilinschwarzprozeß S. 133. Andere Oxydationsfarben S. 133. | |
| XI. Seidenfärberei | 134 |
| Allgemeines und Chemisches über echte Seide S. 134. Entbasten der Rohseide S. 135. Beschwerung der Seide S. 136. Seidenfärberei S. 138. Basische Farbstoffe auf Seide S. 140. Säurefarbstoffe auf Seide S. 140. Eosinfarbstoffe auf Seide S. 140. Die übrigen Farbstoffklassen auf Seide S. 141. Schwarz auf Seide S. 142. | |
| XII. Färberei von Kunstseide und merzerisierter Baumwolle | 143 |
| Alkalische und saure Merzerisierung S. 143. Eigentliche Kunstseide S. 144. Färbungen auf Viskose, Glanzstoff und Chardonnetseide S. 145. Azetatseide, Färbemethoden und Farbstoffklassen S. 145—148. | |
| XIII. Halbwollfärberei | 148 |
| Allgemeines, gleichartige und ungleichartige Färbung S. 148. Zweibadverfahren (Unifärberei und Effektfärberei) S. 149. Einbadverfahren S. 149. Wahl der Farbstoffe und | |

| | Seite |
|--|------------|
| Färbebedingungen S. 150. Janusfarbstoffe S. 151. Farbstoffe, welche Wolle und Baumwolle in verschiedenen Tönen anfärben S. 152. | |
| XIV. Das Färben anderer Pflanzenfasern | 152 |
| Flachs, Jute, Hanf, Ramie S. 152—153. | |
| XV. Lederfärberei | 153 |
| Allgemeines, Färbeverfahren S. 153. Färbungen auf vegetabilisch gegerbtem Leder S. 154. Färbungen auf Chromleder S. 155. | |
| XVI. Fett- und Lackfarben | 156 |
| Färben von Stearinkerzen S. 156. Herstellung von Lackfarben S. 156. | |
| Farbstoffanalyse. | |
| I. Qualitative Analyse | 161 |
| a) Farbstoffe in Pulver | 161 |
| 1. Prüfung auf Einheitlichkeit, Blasprobe, fraktionierte Lösung, fraktionierte Färbung, fraktionierte Adsorption, Kapillaranalyse S. 161. | |
| 2. Prüfung auf indifferente Zusätze S. 162. | |
| 3. Eigentliche Farbstoffuntersuchung S. 162. Analysengang S. 163. Wasserlösliche Farbstoffe S. 163. Färbereische Analyse S. 164. Chemische Prüfung S. 167. Reagentien, Ausführung der Reaktionen S. 168. Erklärungen zu den Tabellen I—IV S. 169—172. Wasserunlösliche Farbstoffe S. 172. | |
| b) Farbstoffe in Lösung | 173 |
| c) Farbstoffe in Teigform | 173 |
| d) Untersuchung von fertigen Ausfärbungen und Zeugdruckproben | 173 |
| Vorprüfung S. 174. Reagentien S. 175. Allgemeine Bemerkungen zur Untersuchung von Woll- und Seidenfärbungen S. 176. Bemerkungen zu den Tabellen V—XI, S. 177—180. Allgemeine Bemerkungen zur Untersuchung von Baumwollfärbungen S. 180. Reagentien S. 182. Bemerkungen zu den Tabellen XII—XVIII S. 182—183. | |
| II. Quantitative Analyse | 183 |
| a) Relative Methoden | 184 |
| Bestimmung durch vergleichende Ausfärbung S. 184. Kolorimetrische Bestimmung S. 185. Bestimmung durch gegenseitige Fällung von Farbstofflösungen S. 185. | |
| b) Absolute Methoden | 186 |
| Titration mit Titantrichlorid S. 186. Titration mit Hydro-sulfit S. 190. | |
| III. Konstitutionsbestimmung eines Azofarbstoffes | 191 |
| Sachregister | 193 |
| Tabellen zur Analyse von Farbstoffen und Ausfärbungen im Anhang. | |

FÄRBEREI

Allgemeines.

Die Färberei hat den Zweck, Farbstoffe auf Textilfasern und andern Materialien derart zu befestigen, daß sie mit einer gewissen Echtheit haften bleiben. Die Echtheit der Färbung kann gegen verschiedene Einflüsse, wie Licht, Wasser, Seife, Soda, Chlor, Säure, Alkali, Reiben, Walken usw. sehr verschieden sein. Welche Echtheitsansprüche erfüllt werden müssen, hängt von der Verwendung des zu färbenden Gegenstandes ab; hiernach und nach der Natur des Fasermaterials ist die Farbstoffklasse zu wählen.

In der Regel verwendet man eine wäßrige Lösung des Farbstoffes, die Flotte; den Übergang des Farbstoffes aus der Flotte auf die Textilfaser bezeichnet man als Aufziehen. Das Aufziehen soll nicht zu rasch vor sich gehen, da die Färbung sonst leicht unegal wird; ein allzulängsames Färben ist natürlich mit Rücksicht auf Arbeitszeit und Heizmaterial ebenfalls zu vermeiden. Zur Regulierung der Geschwindigkeit dient vor allem eine passende Variierung der Temperatur (z. B. kalt oder lauwarm eingehen, später kochen), der Konzentration (z. B. allmähliche Zugabe des Farbstoffs) und stufenweiser Zusatz von Fällungsmitteln wie Salzen oder Säuren, die je nach der Farbstoffklasse verschieden sind.

Zu beachten ist bei der Färbung:

1. die **Prozentigkeit**, das ist die auf 100 g Faser angewandte Gewichtsmenge des festen oder teigförmigen Farbstoffs. Sie entspricht meist nicht dem wirklichen Farbstoffgehalt der fertigen Färbung, da die Flotte in der Regel nicht völlig erschöpft wird. Auch sonst bezieht der Färber seine Angaben über Prozente stets auf das Gewicht der Faser und nicht etwa auf das Volum der Lösung, wenn es nicht ausdrücklich angegeben ist. Eine 3%ige Tanninbeize bedeutet also nicht die Anwendung einer 3%igen Tanninlösung, sondern von je 3 g festem Tannin für je 100 g Baumwolle, in der zum Umziehen der Faser erforderlichen Wassermenge gelöst.

2. **Das Flottenverhältnis**. Dies ist das Verhältnis der gesamten Wassermenge zum Gewicht der Faser. Färbt man also z. B. 10 g Baumwolle in 200 ccm Wasser, so hat man das Flottenverhältnis 20:1 oder eine zwanzigfache Flotte. Für das Flottenverhältnis oder die „Badlänge“ ist neben der maschinellen Einrichtung auch die Art des Materials (lose Faser, Garn, Gewebe) maßgebend.

3. Der dem Chemiker geläufige Begriff **Konzentration** (Farbstoff: Wasser) ist in obigen Ausdrücken (d. h. in beiden zusammengekommen) mitenthalten; er wird vom Färber weniger gebraucht.

Was die *Textilfasern* betrifft, so sind die tierischen Fasern (Wolle, Seide) empfindlich gegen Alkali, aber beständig gegen verdünnte Säuren; sie werden im essigsauen bis schwach mineral-sauren Bade gefärbt. Alkalische Flotten dürfen nur mit Vorsicht verwendet werden und nur bei geringer Alkalikonzentration (indigoide Küpenfarbstoffe), evtl. unter Zusatz von Schutzkolloiden wie Leim, Sulfitablauge, Protalbinsäure usw. Stark alkalische Bäder, wie sie bei den Küpenfarbstoffen der Anthrachinonreihe und den Schwefelfarbstoffen erforderlich sind, verwendet man in der Regel nur für Baumwolle und andere pflanzliche Fasern.

Die pflanzlichen Fasern (Baumwolle, Flachs, Hanf, Jute, Ramie, Kunstseide) sind gegen Alkali beständig, aber gegen längere Behandlung mit Säuren empfindlich; sie werden in der Regel alkalisch oder neutral gefärbt. Stark saure Reaktion ist hier nur

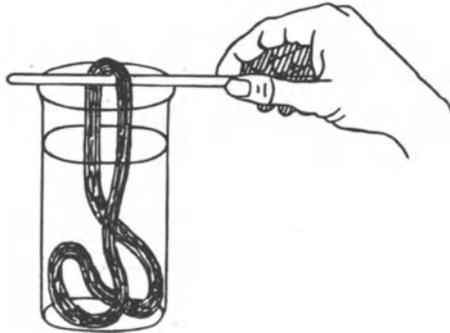


Abb. 1.

beim Entwickeln von Anilinschwarz nötig und kann unter Umständen zur Schädigung der Faser führen.

Jede zu färbende Faser, ob Garn, Stoff oder loses Material, muß vor dem Färben gründlich und gleichmäßig eingenetzt werden, was bei Baumwolle mit kochend heißer Soda- oder Seifenlösung¹, bei Wolle mit lauwarmem Wasser, evtl. unter Zusatz weniger Tropfen Ammoniak, geschieht. Voraussetzung ist, daß die natürliche Faser bereits durch die technischen Reinigungsoperationen von ihrem Fettgehalt befreit ist. Für helle oder besonders leuchtende Färbungen soll sie auch gebleicht sein. In der Technik kommen übrigens auch Fälle vor, in welchen die trockene Faser ohne vorherige Benetzung gefärbt wird.

Beim Benetzen und insbesondere während des Färbens muß die Faser in der Flotte bewegt werden, damit sie sich gleichmäßig

¹ Im kleinen Versuch kann man Seifenlösung nehmen; im großen muß man bei billigem Material, wie Baumwolle, möglichst sparsam mit der Seife umgehen.

anfärbt. Dies geschieht durch Umziehen des Stranges. (Versuchsfärbungen werden meist im Strang ausgeführt.) Den auf einem Glasstab ruhenden Strang (Abb. 1) nimmt man mit zwei Fingern der linken Hand in die Höhe, während man das untere Ende mit dem in der rechten Hand gehaltenen Glasstab etwas ausspannt (Abb. 2). Dabei legt man den Glasstab so an den Rand des Bechers, daß die vom Strang ablaufende Flotte in den Becher zurückfließt. Nun wendet man mit leichtem Schwung den Glasstab mit dem

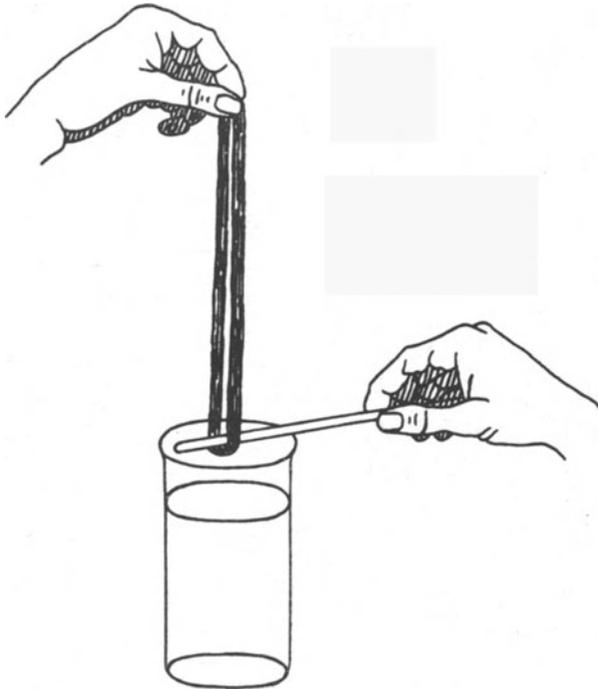


Abb. 2.

untern Ende des Stranges nach oben, während man das mit der linken Hand gehaltene Ende in die Flotte zurücksinken läßt (Abb. 3). Durch Senken des Glasstabs kehrt man in die Anfangsstellung (Abb. 1) zurück, wobei nun der vorher obere Teil des Stranges nach unten zu liegen kommt. Das Umziehen wird nach Bedarf etwa alle 2—5 Minuten wiederholt, bei Beginn des Färbens möglichst oft. Man kann auch ganz unter der Flotte färben, was bei Küpen- und Schwefelfarbstoffen selbstverständlich ist. In dem Fall legt man Strang und Glasstab ganz unter die Flotte (Abb. 4) oder verwendet U-förmig gebogene Glasstäbe (Abb. 5).

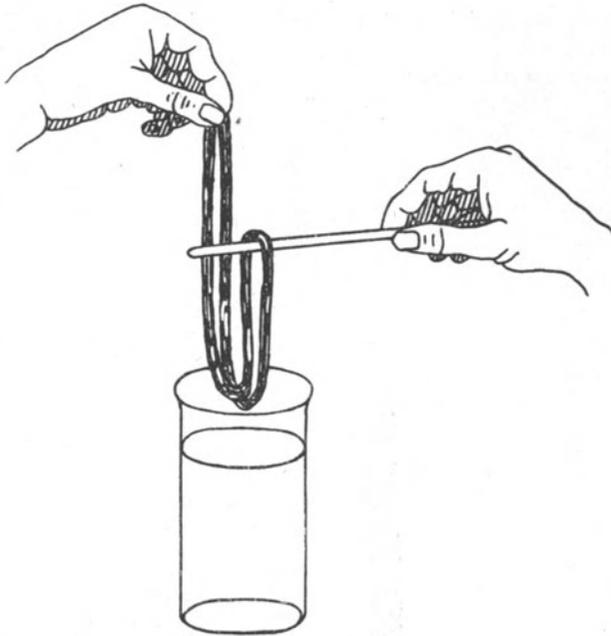


Abb. 3.



Abb. 4.

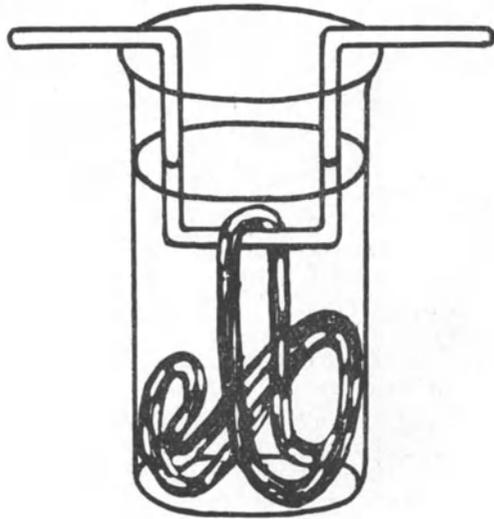


Abb. 5.

Ein zeitweises Umziehen (nicht zu oft, alle 5—10 Minuten) ist auch in letzterem Falle wünschenswert. Neben diesem System der „bewegten Faser und ruhenden Flotte“ gebraucht man in der Technik für Garn und loses Material noch mehr das umgekehrte System

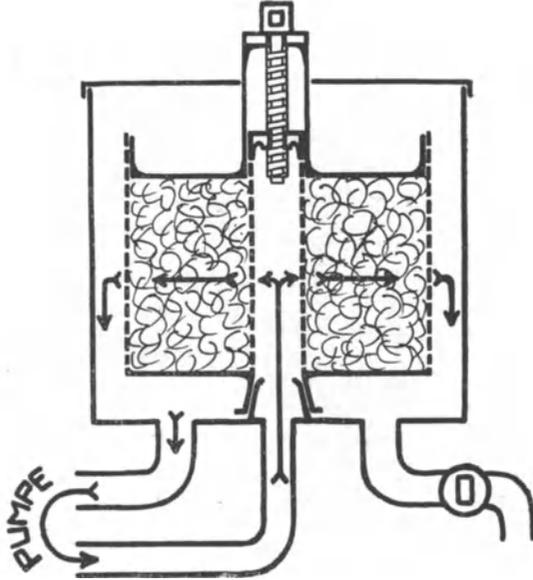


Abb. 6. Packsystem.

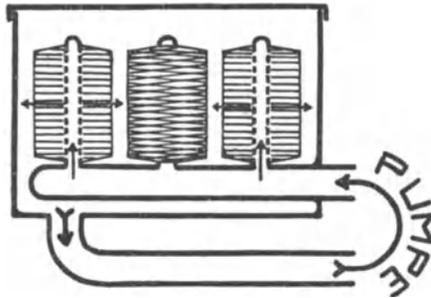


Abb. 7. Aufstecksystem.

„bewegte Flotte und ruhende Faser“, indem man mittelst einer Pumpe die Flotte durch das Material zirkulieren läßt, welches entweder in einem Behälter gleichmäßig zusammengepackt liegt (Packsystem, Abb. 6) oder auf durchlocherten Nickelhülsen in Form von Garnspulen aufgesteckt ist (Aufstecksystem, Abb. 7). Stückware (Stoff) wird auf der Haspelkufe (Abb. 8) in „Strangform“ oder im Jigger (Abb. 9), im Foulard, in der Rollenkufe in

breiter Bahn gefärbt. Da auf dem Jigger eine große Menge Material durch eine kleine Menge Flotte mehrmals hindurchgezogen wird, kommt man mit wenig Wasser aus und kann unter Umständen bis zum Flottenverhältnis 5:1 herabgehen, was in gewissen Fällen eine wesentliche Ersparnis an Farbstoff bedeutet.

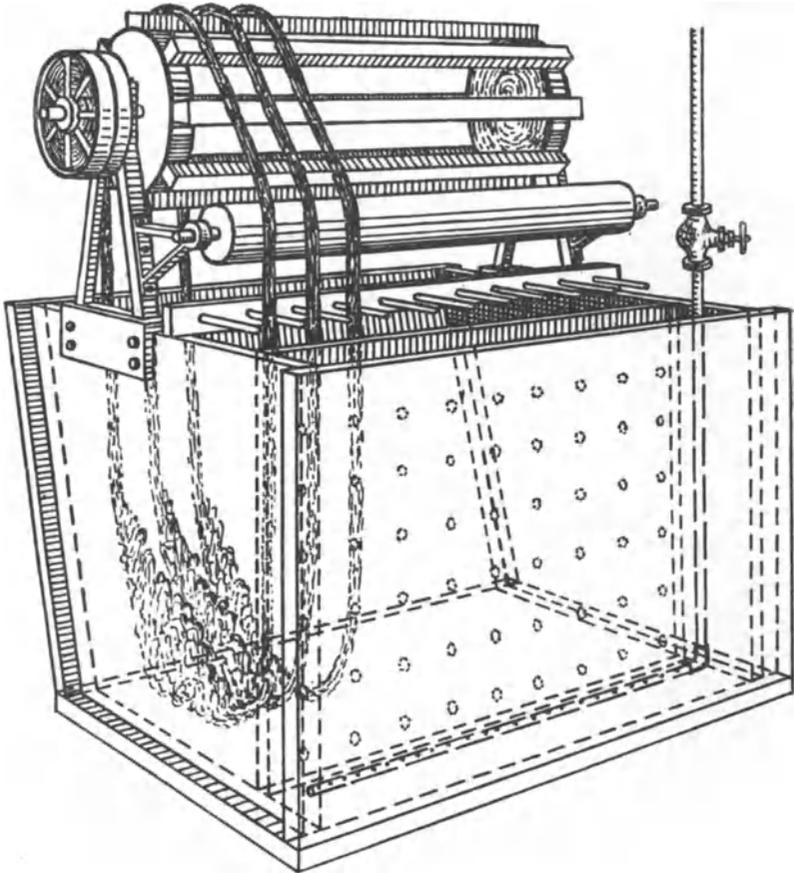


Abb. 8. Haspelkufe.

Mit ganz „kurzen“, d. h. konzentrierten Flotten arbeitet man im Foulard (Paddingmethode); diese Arbeitsweise ist bei großen Materialmengen und für helle und mittlere Töne zu empfehlen. Alsdann geht man meist mit trockener Ware ein, arbeitet mit den leichtest löslichen Farbstoffen und beschränkt die ausfallenden Zusätze (Glaubersalz) auf ein Minimum; die Durchdringung wird durch Zusatz wasserlöslicher sulfierter Öle oder Pyridinbasen

(„Tetracarnit“ Sandoz) begünstigt. Da die Fixierung bei so raschem Färben nicht in gleicher Weise erfolgt wie bei den üblichen langsamen Verfahren, wird sie durch nachfolgendes scharfes Trocknen auf geheizten Trommeln, evtl. durch kurzes Nachdämpfen vervollständigt.

Die Färbbarkeit der Faser hängt natürlich auch von ihrem Zustand bzw. ihrer Vorbehandlung ab; so unterscheiden wir bei der Baumwolle

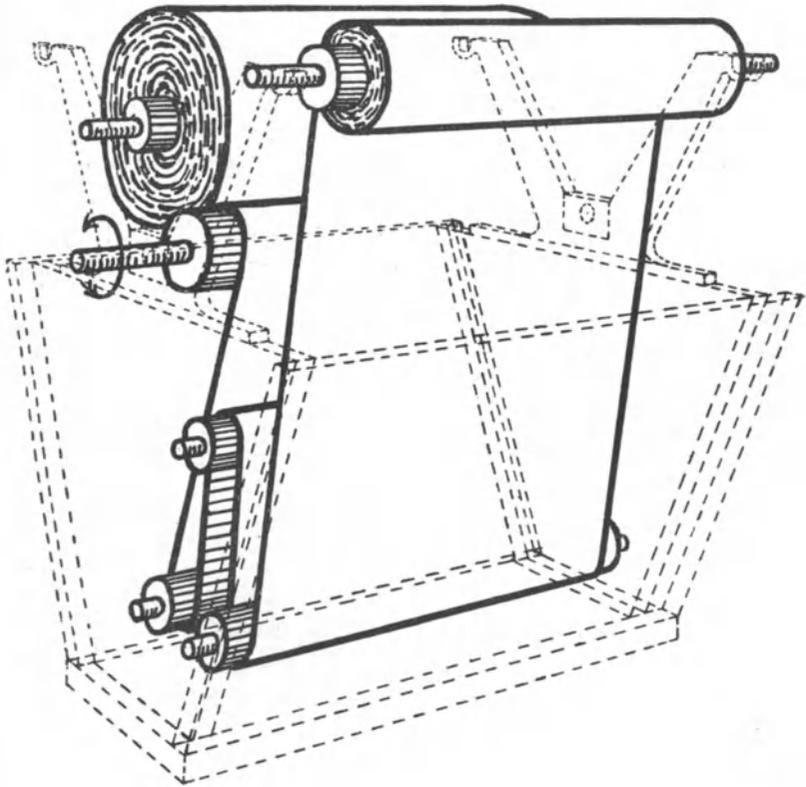


Abb. 9. Jigger.

- a) *rohe Baumwolle* = rohe Zellulose, welche Pflanzenwachs und Fettsäuren, daneben kleine Mengen braune Farbstoffe, Pektinsäuren und Eiweiß enthält,
- b) *abgekochte Baumwolle* = entfettete Zellulose, die aber noch nicht rein weiß ist,
- c) *gebleichte Baumwolle* = reine weiße Zellulose. (Bei zu starkem Bleichen kann sich Oxyzellulose bilden, die sich mit manchen Farbstoffen stärker anfärbt.)

- d) *alkalisch merzerisierte Baumwolle* = gequollene Zellulose,
- e) *sauer merzerisierte Baumwolle* = stärker hydratisierte Zellulose.

Eine rohe Faser kann nur gefärbt werden, wenn im Färbebad genügende Mengen Fettlösungsmittel bzw. solche Stoffe vorhanden sind, welche die Benetzungsfähigkeit und Durchdringbarkeit der Faser erhöhen wie Pyridinbasen („Tetracarnit“). In den meisten Fällen wird abgekochte und für helle oder leuchtende Farben gebleichte Baumwolle gefärbt. Merzerisierte Baumwolle hat eine erhöhte Aufnahmefähigkeit für Farbstoffe.

Bei den **Farbstoffen** achte man — neben ihrer Zugehörigkeit zu einer bestimmten chemischen Körperklasse — besonders auf ihre verschiedene Löslichkeit. Viele sind durch Einführung der Sulfogruppe SO_3H (resp. als Salz SO_3Na) wasserlöslich gemacht. Küpen- und Schwefelfarbstoffe werden durch Reduktion in alkalilösliche Verbindungen übergeführt und nach Aufziehen der letzteren auf der Faser wieder oxydiert. Andere Farbstoffe (Gruppe der „Eisfarben“, d. h. unlöslichen Azofarbstoffe) werden aus zwei löslichen Komponenten als unlöslicher Niederschlag in den Poren der Faser gefällt, wieder andere (Anilinschwarz) durch Oxydation löslicher Verbindungen (Anilin) in den Poren der Faser unlöslich abgeschieden. Nitrosoblau endlich wird durch Kondensation seiner Komponenten (Nitrosodimethylanilin und Resorzin) auf der Faser erzeugt.

Unter den wasserlöslichen Farbstoffen ziehen die schwerer löslichen in der Regel rascher auf und müssen daher zwecks guten Egalisierens sehr vorsichtig gefärbt werden. Die Löslichkeit scheint also im wesentlichen auf die Geschwindigkeit des Aufziehens von Einfluß zu sein; der Grad des Aufziehens, d. h. derjenige Bruchteil des vorhandenen Farbstoffes, welcher auf die Faser aufzieht, ist noch von einer andern Größe abhängig, welche wir „Affinität“ des betreffenden Farbstoffes zu der betreffenden Faser nennen wollen und die je nach Farbstoff und Faser verschieden ist. Der Ausdruck „Affinität“ soll hier sowohl im ursprünglichen chemischen Sinne wie auch im Sinne einer Adsorption gebraucht werden, welche letztere sowohl vom Dispersitätsgrad des Farbstoffes (Teilchengröße) wie von der Quellung der Faser abhängt. Nach neueren Anschauungen über die Adsorption (*Haber, Fajans* u. a.) sind beide Begriffe nicht mehr als prinzipiell verschieden zu betrachten. Löslichkeit und Affinität spielen natürlich auch für die Umkehrung des Färbeprozesses, d. h. für das Abziehen von Farbstoffen (Prüfung auf Waschechtheit) eine entscheidende Rolle.

In den Lehrbüchern der Farbstoffchemie ist für die Einteilung vorwiegend die chemische Konstitution der Farbstoffe maßgebend; man unterscheidet da Nitro-, Nitroso-, Azo-, Triphenylmethan-, Chinonimid-, Schwefel-, Indigo- und Anthrachinonfarb-

stoffe. Im Unterschied hierzu teilt der Färber seine Farbstoffe vorwiegend nach ihren färberischen Eigenschaften ein. Dabei verteilen sich z. B. die Triphenylmethanfarbstoffe trotz einheitlicher Konstitution in die färberischen Gruppen der basischen, sauren und Beizenfarbstoffe; auch die Azofarbstoffe und die Anthrachinonfarbstoffe werden in verschiedene Klassen zerlegt. Dementsprechend kann sich auch eine färberisch einheitliche Klasse, z. B. die Beizenfarbstoffe, aus chemisch sehr verschieden konstituierten Farbstoffen zusammensetzen. Man unterscheidet ferner vom färberischen Standpunkt *substantive* und *adjektive* Farbstoffe. Substantiv nennt man diejenigen, welche aus ihrer Lösung ohne weiteres auf die Faser aufziehen, adjektiv diejenigen, welche nur dann in brauchbarer Weise aufziehen, wenn man die Faser mit einer chemischen Hilfssubstanz imprägniert (gebeizt) hat. Als solche Hilfssubstanzen oder Beizen gebraucht man Metallsalze oder Gerbstoffe. Ein Farbstoff kann sehr wohl gegen eine Faser substantiv, gegen die andere adjektiv sein; so ziehen die basischen Triphenylmethanfarbstoffe (Fuchsin usw.) auf tierischer Faser (Wolle und Seide) mehr oder weniger auf, während Baumwolle mit Tannin vorbehandelt sein muß.

I. Substantive Baumwollfarbstoffe.

Allgemeines.

Unter substantiven Farbstoffen versteht man solche, die aus wäßriger Lösung direkt auf Baumwolle aufziehen; sie heißen deshalb auch **Direktfarbstoffe**. Zuweilen nennt man sie auch **Salzfarben**, weil sie in Gegenwart von Kochsalz oder Glaubersalz gefärbt werden. Chemisch sind es meist Disazo- oder Polyazofarbstoffe der Benzidinreihe in Form ihrer sulfosauren Salze. Neben diesen mehr oder weniger symmetrisch gebauten Farbstoffen ziehen auch einige unsymmetrische Dis- und Triazofarbstoffe direkt auf Baumwolle, wenn sie als endständige Komponente die J-Säure (2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure) oder ihre Derivate enthalten (Benzolichtblau). Einige sind auch Thiazole (Primulin, Erika). Die gebräuchlichen Handelsnamen sind: Diaminfarbstoffe [C], Dianilfarben [M], Direkt- oder Chlorantin-Farbstoffe [J], Oxaminfarbstoffe [B], Benzofarbstoffe [By], Diphenyl- oder Polyphenylfarbstoffe [G], Chloraminfarbstoffe [S], Naphthaminfarbstoffe [K], Kolumbia-, Kongo-, Chicagofarbstoffe [A].

Versuch I.

Härtebestimmung und Korrektur des Wassers.

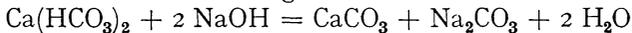
Je reiner das Wasser ist, desto besser; die Nähe eines kalkarmen Flußwassers ist für die Anlage einer Färberei daher von

Wichtigkeit. Von den zahlreichen Untersuchungsmethoden für Wasser sei nur die Bestimmung des Kalkgehaltes hier angegeben; für weitere Untersuchung wird auf die Handbücher der Färberei verwiesen.

1 l Wasser wird in einem großen Becherglas oder einer Schale mit Ammoniumoxalatlösung versetzt, welche etwas überschüssiges Ammoniak enthält; es scheidet sich Kalziumoxalat aus. Nach mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad wird der Niederschlag abfiltriert, gut ausgewaschen und mit destilliertem Wasser quantitativ in eine Porzellanschale gespült. Man säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und titriert warm mit 0,1 n-Permanganatlösung. Ein ccm 0,1 n-KMnO₄ entspricht 0,0028 g CaO, der im Wasser in der Regel vorwiegend als Ca (HCO₃)₂ und CaSO₄ vorhanden war. Man berechne die Härtegrade; unter „deutschen Härtegraden“ versteht man die Anzahl Gramm CaO in 100 l Wasser. (Genau genommen CaO + MgO, welch letzteres aus dem Filtrat vom Kalziumoxalat in bekannter Weise als MgNH₄PO₄ gefällt und als Mg₂P₂O₇ gewogen werden kann.)

Ein „französischer Härtegrad“ = 1 Teil CaCO₃ in 100 l; demnach entspricht er 0,56 deutschen Härtegraden.

Ist der Kalk nur als Ca(HCO₃)₂ enthalten, so genügt zur Korrektur die nach der Gleichung



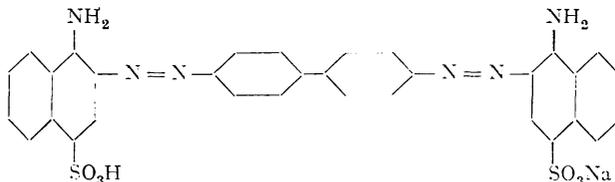
berechnete Menge Natronlauge; in Gegenwart von CaSO₄ und CaCl₂ ist auch noch Soda zuzusetzen. Während für eine exakte Korrektur natürlich eine genaue Wasseranalyse erforderlich ist, mag für einfache Fälle auf 10 l Wasser etwa ein Zusatz von 0,3 g Na₂CO₃ (wasserfrei) für jeden deutschen Härtegrad genügen; Aufkochen ist empfehlenswert. Das Wasser soll dann mit Seifenlösung stark schäumen, andererseits durch Phenolphthalein höchstens schwach rosa gefärbt werden.

Versuch 2.

Zweiprozentige Färbung von Kongorot auf Baumwolle.

20fache Flotte, 25% Na₂SO₄, 2% Soda.

Kongorot = Baumwollrot C = Dianilrot R, Rouge coton (S J 307), Kupplungsprodukt von Benzidin mit 2 Mol. Naphthionsäure



Erster synthetischer Farbstoff, bei welchem das direkte Aufziehungsvermögen gegenüber Baumwolle erkannt wurde (*Böttiger*)

1884). Zum Einnetzen bereitet man sich einen Vorrat von 5% iger Seifenlösung, indem man 100 g gute Marseillerseife zerschneidet und in 2 l warmem, destilliertem Wasser löst. Die Lösung wird zum Gebrauch verdünnt, indem man etwa 50 ccm in einem Porzellanbecher oder Emailbecher mit $\frac{1}{2}$ —1 l kochendem korrigiertem Wasser versetzt. Die Korrektur ist bei kalkhaltigem Wasser unbedingt erforderlich, da Kalksalze die Seife sowie zahlreiche Farbstoffe ausfällen; sie kann z. B. durch Filtration durch Permutit¹ erreicht werden. Im vorliegenden Falle genügt ein Zusatz von etwas Soda, deren Menge sich nach dem Kalkgehalt des Wassers (meist in Form von $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ vorhanden) richtet; vgl. Versuch 1. Den entstehenden Niederschlag läßt man absitzen; er ist übrigens nicht besonders schädlich, nur muß die Korrektur zeitig vor Gebrauch geschehen, da die Fällung eines Niederschlages während des Versuchs in der Regel gelöste Farbstoffe mit niederreißt. Man hält sich größere Mengen kalten sowie kochenden korrigierten Wassers vorrätig, durch deren Mischung man rasch Wasser jeder gewünschten Temperatur erhält. In den Fabriken wird dies durch Einleiten von Dampf („direkter Dampf“) oder eingelegte Heizschlangen („indirekter Dampf“) erreicht.

In der heißen Seifenlösung zieht man mittelst eines kräftigen Glasstabes die für die Versuche benötigten Baumwollstränge (vor-erst etwa 5 Stränge zu 10 g) einige Minuten um und läßt sie dann noch eine Viertelstunde unter der Lösung liegen, während man die Färbeflotten vorbereitet. Um die Stränge zu numerieren, was bei Serienversuchen mit ähnlichen Farbstoffen oft wünschenswert ist, kann man vorher um jeden Strang einen Faden mit einem, zwei, drei usw. Knoten lose herumbinden; hierdurch ist man zugleich gegen eventuelles Verwirren der Stränge geschützt.

Inzwischen bereitet man die Färbeflotte. Da ein 10 g Strängchen gefärbt werden soll, werden auf einer genauen (analytischen) Wage 0,200 g Kongorot = 2% des Fasergewichtes exakt abgewogen und in einem kleinen *Erlenmeyer*kolben in destilliertem Wasser kochend gelöst. Führt man mehrere Färbungen aus, oder arbeiten mehrere Praktikanten gleichzeitig, so bereitet man sich zweckmäßiger eine 1% ige Stammlösung, indem man z. B. 2 g Farbstoff in 200 ccm destilliertem Wasser kochend löst und für jeden Versuch mit einer Meßpipette oder einem kleinen Meßzylinder 20 ccm entnimmt. Obwohl man hier zur Not auch korrigiertes Wasser verwenden könnte, ist zum Bereiten der Stammlösung die Verwendung von destilliertem Wasser (Kondenswasser) unbedingt

¹ Permutit ist ein künstlich dargestelltes zeolithartiges Natriumaluminiumsilikat, welches in Berührung mit kalkhaltigem Wasser einen Basenaustausch vollzieht, indem es Kalk und Magnesia aufnimmt und Natron dafür abgibt. Ist der Permutit „erschöpft“, so wird er durch Berührung mit Kochsalzlösung regeneriert, indem der Prozeß rückläufig wird.

vorzuziehen und ist auch in der Technik üblich. Jedenfalls überzeugen man sich, daß der Farbstoff wirklich vollständig gelöst ist, da ungelöste Farbstoffteilchen unweigerlich Flecken verursachen.

Das eigentliche Färben geschieht im kleinen Versuch im Färbebecher aus Porzellan (oder Email¹) beispielsweise von $\frac{1}{4}$ oder $\frac{1}{2}$ l Inhalt, die mit 200 resp. 400 ccm Flotte beschickt und in entsprechende Öffnungen eines Heizbades eingesetzt werden, welches mit einer Lösung von Kochsalz oder Chlorkalzium gefüllt ist. Besonders sauber gestaltet sich die Verwendung elektrisch heizbarer Glycerinbäder. Im großen verwendet man Holzbottiche mit Heizschlange oder direktem Dampf, resp. kupferne Behälter und Apparate, die für kupferempfindliche Farbstoffe bisweilen innen verzinnt werden; doch kann man den Schutz gegen Kupfer meist auch durch Zusatz von etwas Rhodankalium zur Flotte (Bildung einer Schutzschicht von Kupferrhodanür) erreichen.

Da im vorliegenden Fall eine 20fache Flotte vorgesehen ist, soll das Gesamtvolum 200 ccm betragen. Man bringt also in den $\frac{1}{4}$ l Färbebecher 20 ccm 1%ige Farbstofflösung, gibt 178 ccm lauwarmes (etwa 50°) korrigiertes Wasser und mit der Meßpipette 2 ccm 10%ige Sodalösung hinzu. Wenn auch Abweichungen von einigen Kubikzentimetern im Gesamtvolum (Flottenverhältnis) nicht störend sind, so achte man bei unvollständig aufziehenden Farbstoffen, wie sie hier vorliegen, doch einigermaßen genau darauf, da das färberische Gleichgewicht bei der Verteilung des Farbstoffes zwischen Flotte und Faser von der Verdünnung abhängt (vgl. Versuch 5). Bei vollständig oder nahezu vollständig aufziehenden Farbstoffen, wie basischen Farbstoffen auf tannierter Baumwolle oder Beizenfarbstoffe auf chromierter Wolle, ist das Flottenverhältnis weniger von Belang.

Nun geht man mit dem feuchten 10 g-Strang in die lauwarme Flotte ein. Hierzu wird der geseifte Strang ausgerungen, evtl. noch flüchtig mit Wasser gespült und wieder ausgerungen. Das Spülen kann hier auch unterbleiben, da etwa anhaftende Seifenlösung der ohnehin schwach alkalischen Flotte nichts schadet; wird doch manchen Färbebädern absichtlich etwas Seife zugesetzt. Man taucht den Strang am Glasstab rasch und gleichmäßig in die Flotte und zieht unverzüglich ein paarmal um, damit die Faser gut von der Flotte genetzt wird; jedes Zögern ist schädlich, da das Aufziehen in den ersten Minuten sehr rasch erfolgt. Überhaupt ziehe man in den ersten 10 Minuten recht oft um, da die Egalität der Färbung hiervon abhängt. Später genügt es, etwa alle 5 Minuten umzuziehen. Dazwischen läßt man den Strang am quergelegten Glasstab in die Flotte hängen (Abb. 1). Ein Färben völlig

¹ Emaillierte Eisenbecher leiten die Wärme besser, sind aber nach Verletzung der Emailsicht für eisenempfindliche Färbungen (Alizarinrot) nicht mehr zu gebrauchen, werden auch durch Salze und Säuren an den verletzten Teilen leicht angegriffen.

unter der Flotte (Abb. 5, S. 6), wie es manche bevorzugen, ist hier nicht nötig. Ist ein Teil des Farbstoffes aufgezogen, so setzt man 2,5 g festes kalziniertes Glaubersalz (Na_2SO_4) = 25% vom Fasergewicht zu. Bei Verwendung von kristallwasserhaltigem Salz $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10 \text{H}_2\text{O}$ ist die doppelte Menge erforderlich. Die Menge richtet sich nach der Neigung des Farbstoffes, mehr oder minder vollständig aufzuziehen, und wird gewöhnlich zwischen 5 und 20% Na_2SO_4 (resp. 10—40% $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) gehalten; im vorliegenden Falle gehen wir wegen des ungünstigen Flottenverhältnisses noch etwas höher. Der Strang wird während des Zusatzes aus der Flotte herausgehoben und dann durch Umziehen für gute Durchmischung gesorgt. Sehr oft wird das Salz auch gleich zu Anfang zugesetzt, andererseits kann man es, wenn zu rasche Abscheidung des Farbstoffes befürchtet wird, in zwei Portionen zugeben.

Während dieser Operationen steigert man die Temperatur der Flotte durch Einsetzen ins Heizbad allmählich zum Kochen und kocht noch $\frac{1}{2}$ —1 Stunde. Ob die Färbung noch zunimmt, erkennt man durch zeitweises Herausheben aus der Flotte an der Farbe der abfließenden Lösung.

Nach beendigter Färbung wird der Strang in Anbetracht der mangelhaften Waschechtheit der substantiven Färbungen nur durch mehrfaches Umziehen im Becken mit fließendem kalten Leitungswasser von anhaftender Flotte befreit, ausgerungen, auf dem Rundholz etwas aufgelockert und ausgebreitet und am Holzstab im Trockenschrank getrocknet, worauf er zur Aufbewahrung geknotet und etikettiert wird.

Theoretische Bemerkungen.

Als Grund für das direkte Aufziehen der Benzidinfarbstoffe auf Baumwolle nimmt man fast allgemein eine mechanische Adsorption des kolloiden Farbstoffes an die ebenfalls kolloide Faser an. *v. Georgievics* hat an einigen quantitativ untersuchten Beispielen (*Buntrocks* Zeitschr. f. Farben- und Textilchemie II, S. 253. 1903) die Adsorptionsformel bestätigt gefunden, nach welcher sich der Farbstoff zwischen Wasser und Faser so verteilt, daß die Konzentration des Farbstoffes auf der Faser (C-Faser) proportional einer Wurzel der Konzentration des Farbstoffes in der Flotte (C-Flotte) ist.

$$\text{C-Faser} = K \cdot \sqrt[n]{\text{C-Flotte}}$$

oder

$$\frac{\text{C-Faser}}{\sqrt[n]{\text{C-Flotte}}} = \text{Konstant}$$

oder auch

$$\frac{\text{C}^n\text{-Faser}}{\text{C-Flotte}} = \text{Konstant.}$$

In einigen Fällen war $n = 2$.

Dementsprechend kann man nach Untersuchungen von *W. Biltz* und seinen Mitarbeitern sowohl den Farbstoff wie die Faser durch andere, z. B. anorganische Kolloide, ersetzen. Den Einfluß der Oberfläche erkennt man an der Tatsache, daß Nitrozellulose sich ähnlich der gewöhnlichen Zellulose anfärbt, in Form eines Films jedoch kaum Farbstoff aufnimmt. Als Vorläufer dieser Anschauungen kann man die „Theorie der festen Lösung“ von *O. N. Witt* betrachten, nach welcher hier zwei nicht mischbare Lösungsmittel, Faser und Wasser, vorliegen, zwischen denen sich der Farbstoff nach dem „Verteilungssatz“ verteilen könnte. Doch würde das Auftreten der Wurzel eine Assoziation des Farbstoffes in wäßriger Lösung erfordern, die zwar meist qualitativ zutrifft, aber quantitativ nicht mit den Beobachtungen übereinstimmt, zumal man im festen Farbstoff auf der Faser wohl noch höhere Assoziation anzunehmen hat. Bei gewissen Kunstfasern wie bei Azetatseide [z. B. Färbung mit Ionaminfarbstoffen, *Green* und *Saunders*, Journ. soc. Dyers a. Colourists **39**, 10 (1923)] hat die Theorie jedoch manches Verlockende.

Nach der elektrischen Färbetheorie¹ kann man die Tatsache zugrunde legen, daß die Faser in Berührung mit Wasser infolge Berührungselektrizität schwach negativ, die benachbarte Wasserschicht schwach positiv geladen ist. Die negative Faser adsorbiert die positiven Natriumionen des Farbstoffes, wodurch ihre Ladung abgeschwächt wird. Ähnlich wird die negative Ladung der Farbsäureionen oder der negativen Farbstoff-Kolloidteilchen durch die positiven Ionen der Wasserschicht neutralisiert, bis sie von der Faser nicht mehr abgestoßen, sondern adsorbiert werden. Hierdurch wird die Faser wieder negativ geladen, und der Vorgang beginnt von neuem, bis die Verdünnung zu groß wird.

Dem Adsorptionsgleichgewicht entsprechend ziehen diese Farbstoffe unvollständig auf. Man kann sie durch kochendes Wasser wieder abziehen, doch haften die letzten Anteile auffallend fest an der Faser: Analogie mit der Vulkanisation und Entvulkanisierung des Kautschuks.

Die Größe der gelösten Farbstoffteilchen, ihr Dispersitätsgrad, scheint für die Affinität zur Baumwolle wichtig zu sein. Diese Teilchengröße läßt sich, abgesehen von Molekulargewichtsbestimmungen, ultramikroskopischer Betrachtung usw. am besten durch Ultrafiltration durch Filter von bestimmter Porengröße oder durch ihre Diffusionsgeschwindigkeit in Gelatinegallerte beurteilen. Daraus ergibt sich, daß die substantiven Farbstoffe in ihrer Teilchengröße den Kolloiden entsprechen, doch sind beträchtliche Unterschiede wahrnehmbar. So diffundiert Erika (SJ 117, 121, 122), einer der wenigen substantiven Monoazofarbstoffe, ziemlich rasch und erweist sich im Ultramikroskop als optisch leer,

¹ Vgl. Harrison, Journ. Soc. Dyers **27**, 279, 286 (1911).

hat also feine Teilchen, während z. B. Benzopurpurin (SJ 363) oder Benzoazurin (SJ 410) gröbere Teilchen haben und nur langsam oder kaum diffundieren.

Technische Bemerkungen.

Da die Bäder nur unvollkommen ausziehen, werden sie in der Praxis mehrmals nacheinander verwendet, indem man die ausgezogenen Farbstoffmengen ersetzt und nach Bedarf auch kleine Mengen Salz von neuem zufügt; auf diese Weise können die alten Flotten oft wochenlang verwendet werden. Trotz ihrer Unechtheit werden die substantiven Farbstoffe für billige Artikel viel gebraucht. Über die Verbesserung der Echtheit durch geeignete Nachbehandlung vgl. Versuche 9—17; einige sind übrigens schon als direkte Färbungen leidlich echt. Da viele Direktfarbstoffe auch Wolle und Seide anfärben, werden sie in großem Maßstab für Halbwolle und Halbseide gebraucht; für reine Wolle finden säurebeständige substantive Farbstoffe wie Chloraminechtrot F [S] = Diaminechtrot F [C], SJ 343, ebenfalls Anwendung, indem sie bereits den Übergang zu den Säurefarbstoffen bilden.

Versuch 3.

Echtheitsproben mit der Kongorotfärbung.

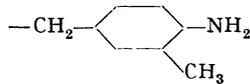
a) Wasserechtheitsprobe: Man lege den mit Kongorot gefärbten Strang, resp. einen Teil davon in kochendes Wasser unter Beigabe weißer Baumwolle: ein Teil des Farbstoffes wird abgezogen und zieht allmählich auf die weiße Baumwolle auf (Bluten). Kongorot ist nicht wasserecht.

Für genauere Prüfungen unterscheidet man Wasserechtheit, Wascherechtigkeit (in Gegenwart von Seife resp. Seife und Soda) und Walkechtheit (Reiben in Gegenwart von Seifenlösung). Das Resultat wird mit Nummern zensiert, wobei in der Regel mit 1 eine sehr gute Echtheit, mit 5 völlige Unechtheit bezeichnet wird; doch findet man auch bisweilen die umgekehrte Bedeutung (5 echt, 1 unecht).

b) Prüfung auf Säureechtheit: Ein Stück des Stranges wird mit verdünnten Säuren betupft; schon verdünnte Essigsäure ruft Umschlag nach Dunkelblau hervor. Kongo ist also völlig unecht gegen Säuren (Säureechtheit = 4—5); darauf beruht seine Verwendung als Indikator. Schon durch die Kohlensäure der Luft wird die Färbung bräunlich; sie ist daher nicht „lagerecht“. Durch Imprägnieren mit Sodalösung kann sie indes wieder aufgefrischt werden.

Über die Theorie des Farbumschlags vgl. *A. Hantzsch*, B. 48, 158; daselbst weitere Literatur. Eine abweichende Auffassung vertritt *Wo. Ostwald* in seinen Arbeiten über Kongorubin, Kolloidchemische Beihefte, X, 179; Kolloidzeitschr. 24, 67. Man kann die

Säureechtheit verbessern durch Nachbehandlung mit Solidogen Hoechst (Chlorhydrat des Einwirkungsproduktes von Formaldehyd auf ein Gemenge von o- und p-Toluidin), welches die reaktionsfähigen Aminogruppen des Farbstoffes wahrscheinlich durch die Gruppe



„verschließt“, doch hat dieses Mittel seit Einführung säureechter roter Direktfarbstoffe keine Bedeutung mehr. (Benzoechtscharlach, Direktechtscharlach, Chloraminechtrot usw.)

Allgemeines über Echtheit und ihre Prüfung.

Unter Echtheit verstehen wir das Vermögen einer Färbung, eine Reihe von Einflüssen, denen sie beim praktischen Gebrauch ausgesetzt wird, ohne merkliche Veränderungen zu ertragen. Man unterscheidet Echtheit gegen Licht, Waschen, Bügeln, Reiben, Walken, Chlor (in Form von Chlorkalk), Schwefel (gemeint ist Schwefeldioxyd SO₂), Schweiß, Staub (Kalk), Säure, Alkali usw., die einzeln oder paarweise (z. B. Walke = Seife und Reiben) in verschiedenen Abstufungen zur Geltung kommen können.

Das Ideal wäre, nur echte Farbstoffe zu verwenden, doch sind diese in der Regel teuer, da ihre Darstellung meist umständlicher ist (Polyazofarbstoffe, Küpenfarbstoffe) und nicht für alle Fasern anwendbar; auch erfordern sie bisweilen kompliziertere Färbemethoden (Küpe, Entwicklung auf der Faser, Chrombehandlung) und beanspruchen auf diese Weise mehr Zeit und Geschicklichkeit, sowie auch oft mehr Heizungsmaterial (Zweibadverfahren bei Chromfarbstoffen, Halbwoolfärbungen).

Man wird sich daher damit begnügen, eine geeignete Auswahl unter den Echtheitsanforderungen zu treffen und auf solche zu verzichten, welche für den Gebrauch des zu färbenden Gegenstandes nicht in Frage kommen. Für Möbel- und Tapetenstoffe werden in der Regel keine waschechten Färbungen verlangt, dagegen sollen sie lichtecht sein; für einen Sonnenschirm kommt es auf Lichtechtheit an, bei einem Regenschirm auf Wasserechtheit und auch Schwefelechtheit, da Regen und Nebel in Großstädten beträchtliche Mengen SO₂ enthalten. Bei einem Ballkleid, das meist bei künstlichem Licht getragen wird, darf man sich zugunsten einer schönen Farbnuance auch mit geringerer Lichtechtheit begnügen. Für Wäschestücke (Tischtücher, Hemden) wird nicht nur Waschechtheit gegenüber Seife und Soda, sondern auch Chlorechtheit (wegen Verwendung von Chlorkalk beim Waschen) verlangt.

Die Prüfungen auf Echtheit werden von den Farbstoffabriken ausgeführt und in ihren Musterkatalogen und Rezept-

büchlein veröffentlicht, wobei sie sich teils mehr allgemeiner Angaben bedienen (gut, mittel, schlecht), teils zahlenmäßige Angaben machen (z. B. Nummern von 1—5, bzw. neuerdings für Lichtechtheit 1—8). Leider ist man trotz dahinzielender Bestrebungen noch nicht zu einer allgemein anerkannten internationalen Regelung dieser Normen gekommen. Man wird daher stets angeben müssen, wie die Prüfung angestellt wurde. Man vergleiche z. B. die Prüfungsnormen der Farbstoffkataloge mit denen der Echtheitskommission in *Ullmanns Enzyklopädie* Bd. 5, S. 263 ff. oder der Farbstofftabellen von *G. Schultz*, Ausgabe 1923, Bd. I, S. XVII. Im folgenden werden vorwiegend die von *Schultz* angegebenen Echtheitsprüfungen benützt, da sich alle Einzelangaben der Farbstofftabellen hierauf beziehen.

Die Wasserechtheit wird hier z. B. durch zwei Proben bestimmt: a) Man kocht das gefärbte Baumwollgarn gemeinsam mit weißer Baumwolle und Wolle $\frac{1}{2}$ Stunde in gewöhnlichem (kalkhaltigem) Brunnen- oder Leitungswasser; b) man vereinigt den gefärbten Strang mit einem weißen Baumwoll- und Wollstrang zu einem Zopf und legt 12 Stunden in destilliertes, anfangs heißes und dann erkaltendes Wasser; letztere Probe ist milder wie die erstere.

Es bedeutet:

1. Blutet in beiden Fällen nicht.
2. Blutet schwach bei der Kochprobe und nicht beim Einlegen.
3. Geringes Bluten beim Einlegen, stärkeres Bluten bei der Kochprobe.
4. Blutet stark beim Einlegen und erleidet merkliche Einbuße bei der Kochprobe.
5. Erleidet merkliche Einbuße beim Einlegen, beim Kochen ganz abgezogen.

Man bestimme auf diese Weise zahlenmäßig die Wasserechtheit einer Kongorotfärbung.

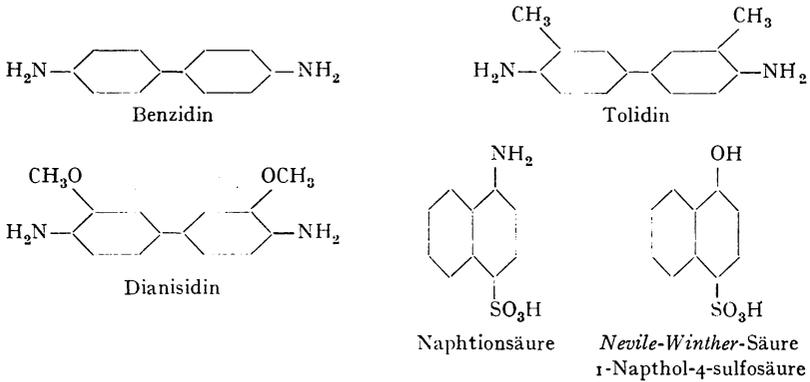
Weitere Angaben über Echtheitsprüfungen folgen weiterhin im Anschluß an geeignete Beispiele.

Versuch 4.

Einfluß gewisser Atomgruppen auf die Farbe¹.

Die Farbe des Kongorotes wird ein wenig bläustichiger, wenn man in die Benzidinkomponente Methylgruppen einführt (Tolidin), weit mehr durch Einführung von Methoxygruppen-OCH₃ (Dianisidin).

¹ Über „die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution bei Farbstoffen“ vgl. das Buch dieses Titels von G. v. Georgievics (Zürich, Schultheß 1921), welches allgemeine Angaben über die Konstitutions- und Valenzfragen der verschiedenen Farbstoffklassen gibt.



Noch wirksamer ist in diesem Sinn der Ersatz der Amidogruppe in der Naphthionsäure durch Hydroxyl; es entsteht die Alpha-Naphthol-4-sulfosäure oder „Neville-Winther-Säure“, deren Kupplungsprodukte mit tetrazotierten Benzidinderivaten ein mehr oder weniger rotstichiges Blau ergeben.

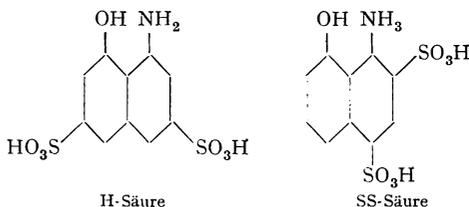
Man stelle 2—3%ige Ausfärbungen von folgenden Farbstoffen dar, welche sich durch Kombination obiger Prinzipien ergeben.

| | | | |
|--------------------------|----------|------------|---|
| <i>Kongorot</i> | (SJ 307) | Benzidin | ↗ Naphthionsäure ↘ Naphthionsäure |
| <i>Benzopurpurin 4B</i> | (SJ 363) | Tolidin | ↗ Naphthionsäure ↘ Naphthionsäure |
| <i>Baumwollrot 4B</i> | | | |
| <i>Benzopurpurin 10B</i> | (SJ 405) | Dianisidin | ↗ Naphthionsäure ↘ Naphthionsäure |
| <i>Kongo Korinth G</i> | (SJ 312) | Benzidin | ↗ Naphthionsäure ↘ 1-Naphthol-4-sulfosäure |
| <i>Kongo Korinth B</i> | (SJ 375) | Tolidin | ↗ Naphthionsäure ↘ 1-Naphthol-4-sulfosäure |
| <i>Azoviolett</i> | (SJ 407) | Dianisidin | ↗ Naphthionsäure ↘ 1-Naphthol-4-sulfosäure |
| <i>Azoblau</i> | (SJ 377) | Tolidin | ↗ Naphtholsulfosäure ↘ Naphtholsulfosäure |
| <i>Benzoazurin</i> | (SJ 410) | Dianisidin | ↗ Naphtholsulfosäure ↘ Naphtholsulfosäure |

Man führt die Färbungen analog Versuch 2 aus, mit zwanzigfacher Flotte, 20% kalziniertem Na₂SO₄ oder Kochsalz resp. der doppelten Menge kristallisiertem Glaubersalz und mit 2% Na₂CO₃. Das Glaubersalz wird zweckmäßig erst ¼ Stunde nach Beginn des Färbens zugesetzt, evtl. auch portionsweise in mehreren Malen.

Die weitere Behandlung erfolgt wie beim Kongorotversuch. Man vergleiche die Nuancen mit Bezug auf die Formeln der Farbstoffe.

Weitere Beispiele sind die Kupplungsprodukte mit *H-Säure* = 1,8-Aminonaphthol-3,6-disulfosäure, welche auch durch die ähnliche *SS-Säure* (auch *FF-Säure* genannt) = 1,8-Aminonaphthol-2,4-disulfosäure ersetzt werden kann.



Die alkalische Kupplung (Ort der Kupplung?) führt zu den Farbstoffen:

Diaminblau 2B = (SJ 337) Benzidin → 2 Mol. *H-Säure*
Direktblau 2B

Diaminblau 3B = (SJ 391) Tolidin → 2 Mol. *H-Säure*
Direktblau 3B

Diaminreinblau [C] (SJ 424) Dianisidin → 2 Mol. *H-Säure*.
Direkthimmelblau grünlich [J]

Oxaminreinblau 6B [B]

Chicagoblau 6B [A]

Brillantbenzoblau 6B [By]

Noch leuchtender und reiner blau ist das

Chlorazolbrillantblau [H] (SJ 417) Dianisidin → 2 Mol. Chlor-1-Naphthol-4-sulfosäure.
Direktbrillantblau 8B =

Auch hier führe man 3% ige Färbungen aus; beim Diaminreinblau unterläßt man den Zusatz von Soda, da es infolge seiner guten Löslichkeit auch ohnedies gut egalisiert.

Versuch 5.

Einfluß des Flottenverhältnisses (der Verdünnung) und des Salzzusatzes.

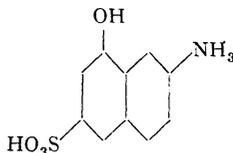
Man färbe 2% eines beliebigen substantiven Farbstoffes, z. B. *Diaminblau 2B* (SJ 337, Benzidin → *H-Säure*) auf 10 g Baumwolle mit 20facher Flotte und 20% Na_2SO_4 (wasserfrei). Analoge Versuche werden ausgeführt a) in 50facher Flotte unter sonst gleichen Bedingungen, b) in 20facher Flotte unter Weglassung des Salzes. Man vergleiche die Intensität der drei erhaltenen Färbungen.

Versuch 6.

Einfluß der sauren oder alkalischen Reaktion bei der Kupplung auf die Farbe und weiteren Eigenschaften des Farbstoffes.

Beim Kuppeln von Diazoverbindungen mit Amidonaphthol-sulfosäuren tritt je nach der sauren oder alkalischen Reaktion Kupplung an verschiedenen Stellen ein. Ein Beispiel bietet (außer der obengenannten H-Säure) die

γ -Säure
= 2 Amido-8-naphthol-6-sulfosäure.



In welcher Stellung koppelt diese a) in saurer, b) in alkalischer Lösung?

Welchen Einfluß hat in letzterem Fall die Sulfogruppe auf den Ort der Kupplung? Vergleiche die allgemeinen Kupplungsregeln in den Lehrbüchern der Farbstoffchemie.

Man mache 3%ige Ausfärbungen der folgenden Farbstoffe:

Diaminechtrot F [C]
Direktechtrot F [J] = (SJ 343) Benzidin $\begin{cases} \nearrow \text{Salizylsäure} \\ \searrow \gamma\text{-Säure (sauer).} \end{cases}$
Chloraminechtrot F [S]

Dieser Farbstoff kann durch Nachbehandlung mit Chromsalzen echter gemacht werden; über dieses „Nachchromieren“ vgl. S. 79, Rolle der Salizylsäure?

Diaminbraun M [C] (SJ 344) Benzidin $\begin{cases} \nearrow \text{Salizylsäure} \\ \searrow \gamma\text{-Säure (alkalisch).} \end{cases}$
Direktbraun M [J]

Bei letzterem soll die Nachchromierung später (Versuch 11) ausgeführt werden.

Diaminviolett N [C] (SJ 327) Benzidin \rightarrow 2 Mol. γ -Säure (sauer).

Diaminschwarz RO [C] (SJ 328) Benzidin \rightarrow 2 Mol. γ -Säure (alkalisch).
Oxaminschwarz 2R [B]
= *Melantherin RO* [J]

Dieser Farbstoff gibt, direkt gefärbt, ein dunkles stumpfes Grauviolett, das erst beim Nachdiazotieren und Kuppeln mit Toluylendiamin schwarz wird (Versuch 13).

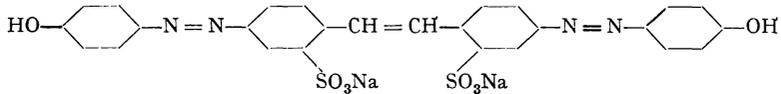
Warum kann dieser Farbstoff nachdiazotiert werden, das Diaminviolett hingegen nicht?

Versuch 7.

Beziehungen zwischen Echtheit und Konstitution.

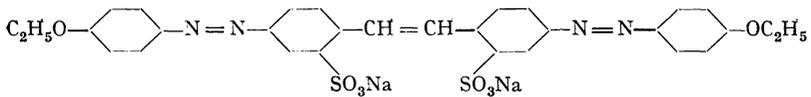
Man stelle 2%ige Färbungen mit Brillantgelb und Chrysophenin auf 10 g Baumwollstrang her; für diese gelben (und andere hellen) Färbungen nehme man gebleichte Baumwolle.

Brillantgelb (S J 303) = p, p'-Diamidostilben-o, o'-disulfosäure, diazotiert und gekuppelt mit 2 Mol Phenol.



Da dieser Farbstoff durch Alkali nach Rot umschlägt, wird die Soda hier weggelassen und zweckmäßig sogar etwas Säure zugesetzt: 2% Oxalsäure vom Gewicht der Faser. Der Farbstoff wird viel zum Färben von Papier gebraucht: Papiergelb 3 G [B].

Chrysophenin (S J 304) = Äthylierungsprodukt des Brillantgelb.



Dies wird in gewohnter Weise mit 2% Soda gefärbt.

Die Lichtechtheit ist bei beiden Farbstoffen sehr gut. Man betupfe die Färbungen mit verdünnter Natronlauge: Brillantgelb wird rot, Chrysophenin bleibt beständig. Wie die freie Amino-Gruppe das Kongorot säureempfindlich macht, so bewirkt die freie Hydroxylgruppe im Brillantgelb Alkaliempfindlichkeit. Über den Einfluß der Stellung der Hydroxylgruppe in Oxyazofarbstoffen auf die Echtheit vgl. bei Pararot.

Man stelle ferner 2%ige Färbungen auf je 10 g Baumwollstrang her mit a) Kongorot, b) Benzoechtscharlach oder Direktchtscharlach, c) Diaminechtrot oder Chloraminechtrot oder Direktchtrot, prüfe ihr Verhalten durch Betupfen der Färbungen mit Säuren und erkläre ihre Verschiedenheit aus der chemischen Formel. (Siehe Lehrbücher oder *Schultz*, Farbstofftabellen.)

Die Säureechtheit hat besonders für das Überfärben in schwach saurem Bad bei Halbwole (Baumwolle + Wolle) Bedeutung.

Zur zahlenmäßigen Angabe der Säureechtheit unterscheidet man zweckmäßig zwischen Essigsäureechtheit und Salzsäureechtheit.

Essigsäureechtheit.

Dieselbe wird nach den in *Schultz*' Tabellen gebrauchten Normen durch Betupfen mit Essigsäure von 8° Be. erkannt. Nach 10 Minuten Einwirkungsdauer bedeutet

1. wird nicht verändert.
2. Geringe Änderung.
3. Deutliche Änderung, die aber noch nicht eine Farbe des Spektrums beträgt.
4. Änderung um eine Farbe des Spektrums.
5. Vollständige Änderung.

Die Salzsäureechtheit.

wird nach der Nuancenänderung beurteilt, die durch Betupfen mit verdünnter Salzsäure innerhalb 10 Minuten eintritt. Man verwendet eine Säure, die z. B. durch Verdünnen von 100 ccm Salzsäure 22° Bé. auf einen Liter dargestellt wurde; dies entspricht einer etwa 5%igen Säure. Die Klassifizierung ist dieselbe wie oben. Die Säure sollte bei dem Versuch nicht eintrocknen, da sonst eine konzentrierte Säure entsteht.

Versuch 8.

Bügelechtheit.

Die Mehrzahl der gebräuchlichen Farbstoffe ist bügelecht. Wo durch Bügeln eine schädigende Wirkung hervorgerufen wird, beruht dieselbe auf dem Einfluß der Hitze, welche eine Zerstörung empfindlicher Farbstoffmoleküle bewirken kann. So wird z. B. die Karbimidgruppe im Auramin bei Temperaturen über 70° gespalten und macht daher die Auraminfärbungen bügelunecht. Interessanter sind die Fälle vorübergehender Änderung der Nuance durch Bügeln:

Man stelle auf einem etwas größeren Stück Baumwollstoff (etwa 20 g) in einer geräumigen Porzellanschale oder einem Emailbecken eine 2%ige Färbung von *Benzoazurin* her. (Zusatz von 10—20% Na_2SO_4 und 2% Soda, Umziehen in breiter Form.) Nach kaltem Spülen wird vorsichtig, d. h. bei mäßiger Temperatur getrocknet oder in halbfeuchtem Zustand mit einem nur lauwarmen Bügeleisen geglättet.

Setzt man nun auf den völlig trockenen gefärbten Stoff ein heißes Bügeleisen, so wird die blaue Färbung stark gegen Rot hin verändert; die Änderung geht aber in wenigen Minuten zurück.

Dieser Umschlag tritt nicht nur beim Benzoazurin (Dianisidin → 2 Mol. 1-Naphthol-4-sulfosäure, SJ 410), sondern auch bei andern blauen Farbstoffen derselben Klasse auf und tritt auch bei anderer Gelegenheit zutage. So färben einzelne dieser Farbstoffe Wolle mehr korinthrot, Baumwolle mehr blau an, worauf später bei den Halbwoolfarbstoffen weiter eingegangen wird.

Justin-Muller faßt die Farbänderung beim Bügeln als Übergang in eine wasserärmere Form des (hydratisierten) Farbstoffes auf. [Revue générale des matières colorantes, Bd. 11, 262. (1903)]. Neuere Anschauungen hierüber vgl. später bei Halbwohle.

II. Nachbehandlung substantiver Baumwollfärbungen zur Erhöhung der Echtheit.

Allgemeines.

Wenn auch die Echtheit der direkten Färbungen oft zu wünschen übrig läßt, so kann man dieselbe doch oft durch geeignete Nachbehandlung der fertigen Färbung mit geeigneten Chemikalien auf frischem Bad verbessern. So werden einzelne lichtempfindliche Färbungen durch Nachbehandlung mit Kupfersalzen („Nachkupfern“) lichtecht, was wohl auf die Bildung eines beständigen innerkomplexen Kupfersalzes zurückzuführen ist. Auf derselben Grundlage beruht das „Nachchromieren“ zur Erhöhung der Waschechtheit, das oft zusammen mit dem Nachkupfern ausgeführt wird. Zum Chromieren eignen sich besonders diejenigen Farbstoffe, welche Salizylsäure als Kupplungskomponente enthalten (warum?). Farbstoffe, welche noch eine diazotierbare Aminogruppe enthalten, können durch Umziehen in einer angesäuerten Nitritlösung auf der Faser diazotiert und mit Phenolen oder Amininen (die man hier oft „Entwickler“ nennt) gekuppelt werden, wodurch z. B. Disazofarbstoffe in echtere Tris- und Tetrakisazofarbstoffe übergeführt werden. Andererseits können Färbungen, welche phenolische Komponenten enthalten, auch durch Nachbehandeln mit Diazoverbindungen echter werden, indem sie mit diesen kuppeln. Eine Nachbehandlung mit Formaldehyd ist besonders bei solchen Farbstoffen nützlich, welche ein reaktionsfähiges Phenol, z. B. eine Resorzinkomponente enthalten; wahrscheinlich bilden sich hier doppelt molekulare Kondensationsprodukte mit Formaldehyd als Bindungsglied, ähnlich den bekannten Kondensationsprodukten aus Phenol und Formaldehyd. In den letztgenannten Fällen bewirkt wohl die Vergrößerung des Moleküls eine Erschwerung der Löslichkeit und damit Verbesserung der Waschechtheit. Von weiteren Nachbehandlungen sei noch erwähnt die mit Chlorkalk (wohl meist eine Oxydation), mit Solidogen (vgl. S. 34) und das „Übersetzen“ mit basischen Farbstoffen, das später bei diesen besprochen wird.

Die meisten dieser Nachbehandlungen verbessern nicht nur die Echtheit, sondern bewirken auch eine Veränderung der Farbnuance, eine Farbvertiefung, die je nach der eintretenden Veränderung im Bau des Moleküls geringer oder größer sein kann. Während z. B. Formaldehyd-Behandlung kaum oder wenig verändert, bewirkt Nachdiazotierung und Kupplung meist starke Verschiebung der Farbnuance, wie sie besonders beim Primulin hervortritt. Doch gibt es auch Fälle, z. B. bei „externen“ Aminogruppen, wo die Farbänderung gering ist.

Versuch 9.

Nachkupfern zur Erhöhung der Lichtechtheit.

Die Wirkung des Nachkupferns tritt namentlich bei gewissen Blau hervor.

Man färbt zunächst 5 g Kalikostoff mit 2% *Chloraminreinblau FF* [S] oder *Direkthimmelblau grünlich* [J] oder *Diaminreinblau FF* [C] (S.J. 424), *Chicagoblau 6B* [A]. 200 ccm Flotte, ohne Soda, nachträglich 20% Na_2SO_4 . Da etwaige Uegalitäten im Stück noch mehr ins Auge fallen als beim Strang, so ist durch gutes Bewegen mit Hilfe eines Glasstabes für gleichmäßige Färbung Sorge zu tragen; von Zeit zu Zeit nimmt man auch wohl das Stück ganz heraus, damit sich keine bleibenden Falten bilden, und legt es wieder neu ein. Bei größeren Versuchsstücken ist es empfehlenswert, in einer Schale zu färben, wobei man das Stück in breiter Bahn umzieht.

Nach beendeter Ausfärbung wird das Stück halbiert und die eine Hälfte als Direktfärbung aufbewahrt, die andere Hälfte nachgekupfert, indem man sie in ein frisches Bad bringt, welches 5% (auf die Faser berechnet) Kupfersulfat — man hält eine 1%ige Lösung vorrätig — und 1 ccm 10%ige Essigsäure, mit gewöhnlichem Wasser auf 200 ccm aufgefüllt, enthält. Die Essigsäure dient hauptsächlich zur Korrektur des Wassers; die Sodakorrektur fällt dann natürlich weg. Man bringt die Innentemperatur auf 60—70° und zieht $\frac{1}{2}$ Stunde um. Man beobachte hierbei die Veränderung der Farbe.

Schließlich werden die direkte und die nachbehandelte Färbung mit kaltem Wasser gespült, gebügelt und dann der Belichtungsprobe (Versuch 10) unterworfen.

Um zu zeigen, daß gewisse baumwollziehende sekundäre Dis- und Triazofarbstoffe auch ohne Nachbehandlung lichtecht sein können, füge man der Lichtechtheitsprüfung eine 2%ige Färbung von *Benzolichtblau* [By] (Anilin \rightarrow Clevesäure \rightarrow Clevesäure \rightarrow J-Säure) oder *Solaminblau* [A] hinzu. Vgl. auch *Friedländer*, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation IX, 384.

Versuch 10.

Vergleichende Belichtungsprobe.

Die direkte und die nachbehandelte Färbung werden mit etwas Gummilösung oder mit Heftzwecken auf einem Belichtungskarton befestigt, welcher so zusammengeklappt werden kann, daß er die eine Hälfte beider Färbungen bedeckt und dadurch vor Licht schützt, während die andere Hälfte dem Licht ausgesetzt ist.

Dann wird der Karton zusammengeklappt, mit einem Heftstift befestigt und einige Tage bis Wochen an einem möglichst sonnigen Ort dem Licht ausgesetzt. Nach längerer oder kürzerer

Zeit, je nach der Lichtstärke, beobachtet man ein „Verschießen“ der direkten Färbung, während die nachbehandelte konstant geblieben ist; beim Öffnen des Kartons hat man den Vergleich mit den unbelichteten Hälften.

In der Regel unterscheidet man 5 Echtheitsstufen zwischen den lichtechtesten Färbungen (z. B. Indanthrene, Cibanonfarbstoffe) und den lichtunechtesten, wozu das obengenannte direkt gefärbte Diaminreinblau FF gehört. Für eine exakte Bezifferung wäre vor allem eine konstante Lichtquelle zu gebrauchen. In der Tat sind in manchen Untersuchungslaboratorien Belichtungsapparate mit Bogenlampen in Gebrauch; da diese aber nicht immer dem natürlichen Tageslicht entsprechen und auch nicht allgemein eingeführt sind, werden die Proben meist am gewöhnlichen Sonnen-

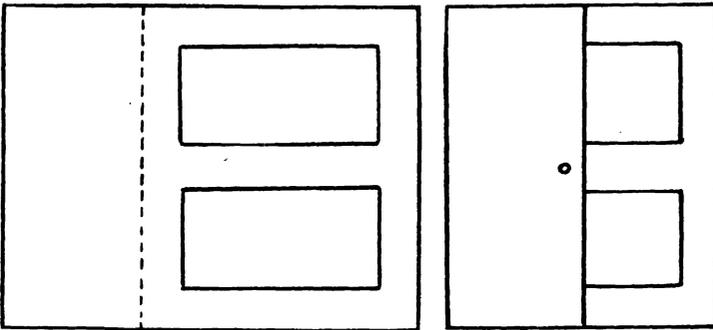


Abb. 10. Offener und geschlossener Belichtungskarton.

licht¹ geprüft; bei Prüfung auf „Wetterechtheit“ setzt man sie auch den übrigen atmosphärischen Einflüssen, Regen usw. aus.

Man kann nun die Zeit bestimmen, nach welcher eine Färbung verblaßt ist und etwa folgendermaßen numerieren:

1. Nach einem Monat nicht oder kaum verändert.
2. Nach 2 Wochen wenig, nach einem Monat ziemlich verschossen.
3. Nach 1 Woche wenig, nach 2 Wochen stark verfärbt.
4. Nach einer Woche stark verändert.
5. Schon nach einem Tag stark verändert.

Da das Verblässen aber subjektiv verschieden aufgefaßt wird und die Lichtstärke je nach Klima, Jahreszeit usw. wechselt, hat

¹ Das bisweilen übliche Belichten unter Glas ist nicht zu empfehlen, da es in keiner Weise den natürlichen Verhältnissen entspricht; zum mindesten sollte man die Färbung einige Zentimeter entfernt vom Glas anbringen und für genügende Zirkulation von Luft mit natürlicher Feuchtigkeit sorgen.

eine zahlenmäßige Angabe eigentlich nur Zweck, wenn man die Prüfung gemeinsam mit einer Vergleichsfärbung von bekanntem Verhalten ausführt. Als Normen hat man für Baumwolle neuerdings acht Typen vorgeschlagen, wobei allerdings die Numerierung mit dem unechtesten Farbstoff beginnt:

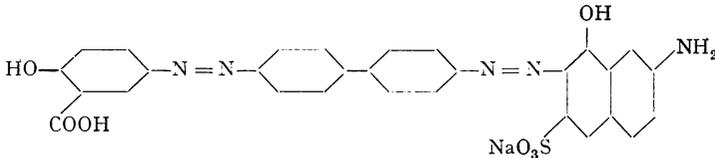
1. 5,5% Chicagoblau 6B, unecht,
2. 1 % Methylenblau BG,
3. 1 % Indoinblau R,
4. 20 % Kryogenviolett 3R,
5. 2,5% Benzolichtrot 8 BL,
6. 9 % Hydronblau G Teig,
7. 8 % Kryogenschwarz,
8. 25 % Indanthrenblau CC Teig, echt.

Weitere Angaben über Lichtechtheit werden bei den basischen Farbstoffen folgen.

Versuch II.

Nachbehandlung mit Chrom (und Kupfer) zur Erhöhung der Waschechtheit.

2 Stränge von 10 g Baumwolle werden mit 2%
Diaminbraun M [C] (SJ 344) Benzidin $\left\{ \begin{array}{l} \text{Salizylsäure} \\ \text{\gamma-Säure (alkalisch gekuppelt)}. \end{array} \right.$
 = *Direktbraun M* [J]
 = *Dianilbraun MH* [M]
 = *Oxaminbraun R* [B]



unter Zusatz von 2% Soda und 20% Glaubersalz kalziniert gefärbt. Ein Strang wird nach kaltem Waschen als solcher aufbewahrt, der andere wird eine halbe Stunde in einem neuen Bad umgezogen, das 2% Kaliumdichromat („Chromkali“) und 3% Kupfersulfat (bezogen auf das Fasergewicht) sowie zur Korrektur 1 ccm 10% ige Essigsäure auf 200 ccm gewöhnliches Wasser enthält. Innentemperatur 60—70°. Zum Schluß wird gespült.

Weitere Angaben über Chromierung siehe später bei „Beizenfarbstoffen“ bzw. Nachbehandlung von Wollfärbungen.

Versuch 12.

Vergleichende Waschproben.

Die beiden Stränge, resp. Teile von ihnen werden nach dem Trocknen, jeder für sich, mit einem weißen (gebleichten) Baum-

wollstrang und einem Wollstrang zu einem Zopf geflochten, dieser an beiden Enden abgebunden und eine halbe Stunde mit Seife und Soda gewaschen. Die beiden Zöpfe werden ganz gleichartig, aber jeder für sich in besonderem Bad behandelt, indem man sie eine halbe Stunde bei 60° (Innentemperatur) in einer Waschflüssigkeit umzieht, resp. liegen läßt, welche 5 g Seife und 2 g Soda pro Liter korrigierten Wassers enthält (bei kleineren Mengen dementsprechend umzurechnen). Die Direktfärbung blutet auf die weiße Baumwolle ab, die nachbehandelte ist bei dieser Temperatur waschecht.

Allgemeines über die Ausführung von Waschproben.

Im vorliegenden Falle wurden Bedingungen gewählt, unter welchen die nachchromierte Färbung noch waschecht ist; bei höherer Temperatur oder starkem Reiben auf einem Waschbrett würde auch sie abfärben. Auch die Waschechtheit hat daher vielerlei Abstufungen von sehr unechten Färbungen (z. B. Pikrinsäure auf Wolle oder Seide) bis zu den echtsten Küpen- und Chromfärbungen.

Manche unterscheiden heiße Wäsche mit Seife und Soda bei 90° und andererseits „Hauswäsche“ mit Seife allein bei 50°. Die Behandlung dauert gewöhnlich eine halbe Stunde; manche pflegen den Zopf hierbei alle 10 Minuten auf dem Waschbrett oder in der Hand zu reiben, andere bewegen ihn ruhig in der Flüssigkeit und rechnen im Gegensatz hierzu das Reiben als besondere „Walkprobe“. Es ist daher jeweils die Art der Ausführung anzugeben.

Versuch 13.

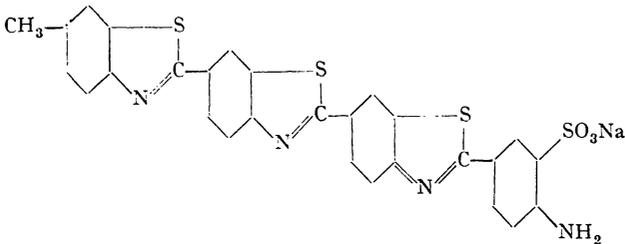
Nachdiazotierung auf der Faser und Kupplung mit Phenolen oder Aminen.

(Der Farbstoff dient als Diazokomponente.)

Substantive Farbstoffe, welche eine Aminogruppe enthalten, kann man oft auf der Faser diazotieren und mit Aminen oder Phenolen kuppeln, wodurch schwerer lösliche und dadurch echtere Farbstoffe entstehen. Die Nuance wird je nach der Kupplungskomponente in verschiedener Weise verändert.

4 Baumwollstränge von 5 oder 10 g werden mit 4% Primulin gefärbt; Zusatz von 2% Soda, später 25% Na₂SO₄.

Primulin (SJ 616) = *Polychromin* [G], *Aureolin* [DH] ist das Natriumsalz einer Sulfosäure der Primulinbase und hat etwa folgende Konstitution:



Obwohl es kein Benzidin-, ja überhaupt kein Azofarbstoff ist, hat es — wohl infolge seiner Molekulargröße und kolloiden Eigenschaften — direkte Affinität zu Baumwolle, ähnlich den Schwefelfarbstoffen, welchen es ja nach seiner Darstellung nahesteht. Seine Lösungen sind trüb. Färberisch interessant ist der von *Haller* und *Nowak* beim Primulin geführte Nachweis, daß das Anfärbungsvermögen von der Teilchengröße abhängt (Koll. Beihefte Bd. 13, S. 61 ff. 1920).

Nach beendeter Ausfärbung wird ein Strang der direkten gelben Primulinfärbung als Muster aufbewahrt, die andern drei werden nach dem Spülen nachdiazotiert. Hierzu löst man eine kleine Messerspitze Natriumnitrit in 200 ccm kaltem Wasser, setzt einige ccm verdünnte Schwefelsäure hinzu und zieht die noch feuchten Stränge etwa 10 Minuten in dieser kalten Lösung um. Die hierbei gebildete Diazoverbindung ist sehr lichtempfindlich; sie wird daher nach kurzem Spülen mit kaltem Wasser ohne Verzug in die Kupplungsbäder gebracht. Für die folgenden Kupplungen verwendet man je einen diazotierten Strang.

a) *Primulinrot*. Man löst eine Messerspitze Beta-Naphthol („Rotentwickler“) in wenigen Kubikzentimetern mäßig verdünnter Natronlauge und verdünnt mit 200 ccm kaltem Wasser. Durch Umziehen in dieser Lösung wird auf dem diazotierten Strang das Primulinrot, der Azofarbstoff Primulin \rightarrow Beta-Naphthol, entwickelt.

b) *Primulinbordeaux*. Analog mit Äthyl- β -naphthylamin („Bordeauxentwickler“), das in heißem Wasser unter Zusatz von Salzsäure aufgelöst und dann verdünnt wird.

Rot und Bordeaux sind in der Praxis gebraucht worden und sind waschecht, aber nicht lichtecht. Man studiere noch die Kupplung mit

c) *Phenol* („Gelbentwickler“),

d) *Resorzin* in schwach alkalischer Lösung; hierbei entsteht ein rotstichiges Braun (Dunkelorange), das aber keine Bedeutung hat.

e) *Chlorkalknachbehandlung*: Man zieht eine halbe Stunde in Chlorkalklösung von $\frac{1}{2}^{\circ}$ Bé. um, säuert ab, d. h. wäscht mit schwach HCl-haltigem Wasser, dann mit reinem Wasser. Die Behandlung mit Chlorkalk oder andern Hypochloriten macht das

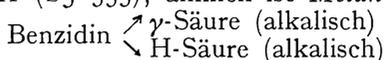
Gelb etwas dunkler und erhöht die Echtheit, vielleicht durch Oxydation zu einem Azofarbstoff Primulin — N = N — Primulin; vgl. SJ 617 Chloramingelb [S], [By], Naphthamingelb [K].

Das Primulin war der erste auf der Faser nachdiazotierte Farbstoff. Man nennt solche Farbstoffe Entwicklungsfarbstoffe oder Ingrainfarben: „in grain coloured“ = auf der Faser gefärbt.

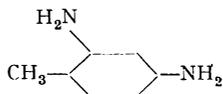
Versuch 14.

Nachdiazotierung und Kupplung mit Toluylendiamin zur Entwicklung von Tiefschwarz.

Man färbt zwei Stränge von 10 g Baumwolle mit 4% (= 0.8 g) Diaminschwarz BH (SJ 333); ähnlich ist *Melantherin BH*.



unter Zusatz von 2% Soda und 50% Glaubersalz; 20fache Flotte, also 400 ccm, zweckmäßig im $\frac{1}{2}$ l-Färbebecher auszuführen. Nach dem Spülen wird einer der beiden Stränge nachdiazotiert und durch Umziehen in einer Lösung von Toluylendiamin 1:2:4



zu Tiefschwarz gekuppelt. Eine Messerspitze Toluylendiamin wird hierzu in einigen Kubikzentimetern heißen Wassers unter Zusatz von etwas Soda gelöst und dann mit 200 ccm kaltem Wasser verdünnt. Man formuliere die Konstitution des hierbei entstehenden Tetrakis-Azofarbstoffs. Warum werden Tetrakis- und höhere Azofarbstoffe meist auf der Faser erzeugt? Man stelle mit der direkten und der nachbehandelten Färbung eine vergleichende Prüfung auf Wasserechtheit (S. 19) an und drücke das Ergebnis in Zahlen aus!

Versuch 15.

Weitere Diazotierungsfarbstoffe.

Je nach den zur Verfügung stehenden Farbstoffen führe man noch einige weitere Nachdiazotierungen aus; hierher gehören z. B. die

Diazofarbstoffe, Diazolichtfarbstoffe [By].

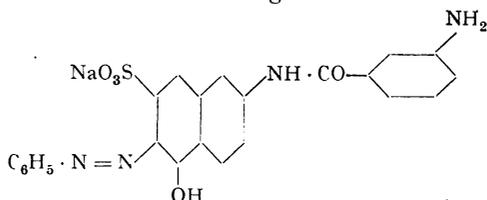
Diazanilfarbstoffe [M].

Diaminazofarbstoffe (auch *Diaminogenblau* und *-schwarz*) [C].

Rosanthere usw. [J].

Rosanthren R verändert seine rote Nuance beim Nachdiazotieren und kuppeln mit β -Naphthol nicht; warum nicht? Man beachte dabei die Konstitution des Farbstoffs; Darstellung durch Einwirkung von m-Nitrobenzoylchlorid auf J-Säure, Reduktion der

Nitrogruppe zu Amino, alkalische Kupplung dieser Aminobenzoyl-J-Säure mit einer Diazoverbindung zu



Was versteht man unter einer „externen“ Aminogruppe? Warum hat ihre Diazotierung und Kupplung keinen großen Einfluß auf die Farbnuance (wohl aber auf die Echtheit)? Zur Diazotierung externer Aminogruppen vgl. ferner die Konstitution von Diazobrillantscharlach [By] und ähnlichen wasch- und säureechten roten Farbstoffen, Diaminazoscharlach [C], Naphthaminrechtscharlach [K], Diazanilscharlach [M], Sambesirof [A]. Vgl. die Lehrbücher, z. B. *Georgievics*, auch *Ullmanns Enzyklopädie* II, 108.

Versuch 16.

Kupplung einer Färbung mit Diazo-Nitranilin.

(Der Farbstoff dient als Kupplungskomponente.)

Man stellt sich zuerst eine oder mehrere direkte Ausfärbungen der folgenden geeigneten Farbstoffe in gewohnter Weise auf je 10 g Baumwollstrang her:

- 4% Nitranilbraun [J].
- 4% Kolumbiaschwarz B [A].
- 3% Toluylenorange G, R (S) 392, 396).
- 3% Parascharlach [By].
- 3% Direktiefschwarz [By].
- 3% Oxaminbraun, -rot [B].

Weitere Farbstoffe in den Katalogen.

Während des Färbens bereitet man sich die (für mehrere Färbungen ausreichende) Diazolösung, indem man 1 g p-Nitranilin im Reagenzglas in 3 cm³ konzentrierter Salzsäure und 6—10 cm³ Wasser heiß auflöst; da beim Erkalten das salzsaure Nitranilin ausfallen würde, gießt man diese Lösung noch lau warm in dünnem Strahl unter gutem Umrühren in einen Liter Eiswasser, in welchem vorher 0,7 g Natriumnitrit gelöst wurden.

Die so bereitete Diazolösung ist einige Stunden haltbar; direkt vor Gebrauch fügt man ½ g Natriumazetat in etwas Wasser gelöst hinzu und rührt um; nunmehr muß die Lösung sogleich verwendet werden.

In je 200 cm dieser Diazolösung zieht man eine der obigen Ausfärbungen eine halbe Stunde lang in der Kälte um, spült dann gut aus und trocknet.

Die nachbehandelten Färbungen sind waschechter und säureechter; zur Verbesserung der Lichtechtheit setzt man oft gleichzeitig mit dem Natriumazetat etwas Kupfersulfat zu, was aber zu einer Änderung des Farbtones führen kann. In der Technik kann man die relativen Mengen der obengenannten Reagentien der Ersparnis halber noch kleiner wählen. In einigen Fällen wird die Nuance durch die Kupplung vertieft.

Um dem Färber die Herstellung der Diazolösung zu ersparen, sind fertige Diazo-Nitranilinpräparate unter dem Namen Azophorrot [M], Nitrosaminrot [B] usw. trocken oder in Teigform im Handel. Sie benötigen keine Eiskühlung. (Näheres vgl. bei Pararot.)

Man braucht hiervon einfach 2—4% vom Gewicht der Baumwolle in der zum Umziehen erforderlichen Wassermenge zu lösen und 1—2% essigsäures Natrium zuzugeben. Nitrosaminrot ist ein Alkalidiazotat; es wird daher nach erfolgtem Auflösen zunächst durch Ansäuern mit Salzsäure in das Diazoniumsalz zurückverwandelt und vor Gebrauch mit Natriumazetat versetzt.

Versuch 17.

Nachbehandlung mit Formaldehyd.

Hierzu eignen sich z. B. folgende Farbstoffe:

Formalfarbstoffe [G].

Benzoform- und Plutoformfarbstoffe [By].

Karbidrechtschwarz [J], z. B. 6% für Schwarz, ½% für Grau.

Baumwollschwarz [B].

Trisulfonbraun, Chloraminbraun 2R, Parasulfonbraun G oder *V* [S].

Oxaminbraun [B].

Neoformfarbstoffe [J].

Man stelle unter Zusatz von 2% Soda und 20% Natriumsulfat (wasserfrei) einige 3—4% ige Ausfärbungen auf Baumwollstrang her und behandle die kalt gespülten Färbungen eine halbe Stunde in einem 60—70° warmen Bade, das 3% technischen, 30—40% igen Formaldehyd und die zur Korrektur des (gewöhnlichen) Wassers erforderliche Menge Essigsäure enthält, d. h. je nach der Härte des Wassers 0,5—1,2% 100% ige Essigsäure. Alle Mengenangaben sind auch hier wieder auf das Gewicht der Faser bezogen. Die Technik verwendet gewöhnlich eine 30 oder 40% ige Essigsäure, doch sind obige Angaben auf 100% ige Säure (Eisessig) bezogen, damit man sie einfacher auf die zur Verfügung stehende verdünnte Essigsäure umrechnen kann.

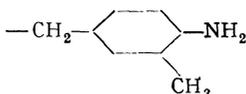
Die Formaldehyd-Nachbehandlung erhöht die Waschechtheit; sie wird besonders bei Halbwohle angewandt. Zuweilen werden noch 1—2% Chromkali (Kaliumdichromat) oder Kupfersulfat zugesetzt. Die Veränderung der Nuance ist in der Regel gering.

Versuch 18.

Nachbehandlung mit Solidogen.

Ein mit Kongorot gefärbter und kalt gespülter Baumwollstrang (Versuch 2) wird in ein Entwicklungsbad gebracht, welches 2% Salzsäure und 2—6% Solidogen A [M] (bezogen auf das Fasergewicht) enthält. Nach halbstündigem Kochen wird gut gewaschen.

Solidogen ist das Chlorhydrat des Einwirkungsproduktes von Formaldehyd auf ein Gemenge von o- und p-Toluidin. Es führt wahrscheinlich die Gruppe



bzw. ein Isomeres hiervon in die reaktionsfähige Aminogruppe des Farbstoffs ein und verbessert dadurch die Säure- und Waschechtheit.

III. Basische Farbstoffe.

Allgemeines.

Auch die basischen Farbstoffe sind als Salze im Handel; in der Regel sind es Chlorhydrate oder Chlorzinkdoppelsalze von Farbbasen. Sie haben ihren Namen daher, daß der basische Teil des Farbsalzes für die Färbung das Wesentliche ist, im Gegensatz zu den später zu behandelnden sauren Farbstoffen, in welchen die Farbsäure als färbender Bestandteil in Frage kommt.

Zu den basischen Farbstoffen gehören die jedem Chemiker geläufigen **Di- und Triphenylmethanfarbstoffe, sofern sie keine Sulfo-
gruppe enthalten**. Der Eintritt einer oder mehrerer saurer Gruppen verwandelt sie dagegen in saure Farbstoffe. Bekannte Beispiele sind Auramin, Fuchsin, Malachitgrün, Kristallviolett, Rhodamin usw. Außerdem gehören hierher die „Azinfarbstoffe“ wie Oxazine (Medolablau), Thiazine (Methylenblau), Phenazine (Safranin usw.), die Pyroninfarbstoffe, Akridinfarbstoffe und basischen Azofarbstoffe, d. h. diejenigen Amidoazofarbstoffe, welche keine Sulfo-
gruppe enthalten, wie Chrysoidin und Bismarckbraun. Man rekapituliere die Formeln und Synthesen dieser Farbstoffe.

Wie verhalten sich die basischen Triphenylmethanfarbstoffe, z. B. Fuchsin, bei Einwirkung von Alkali? Wie verhalten sich Farbsalz, Farbbase und Pseudobase hinsichtlich Farbe, Löslichkeit und Leitfähigkeit?

Konstitutionsbeweis des Parafuchsin?

Zu den basischen Farbstoffen gehören die ersten künstlichen Anilinfarbstoffe (1856 Mauvein, 1858 Fuchsin), welche durch ihre

Schönheit und Leuchtkraft großes Aufsehen erregten, aber bald durch ihre Lichtunechtheit die künstlichen Farbstoffe vorübergehend in Mißkredit brachten. Zwar hat man seither zahlreiche echtere Farbstoffe dargestellt, doch ist die Verwendung der basischen Farbstoffe trotz ihrer Unechtheit auch heute noch eine ausgedehnte. So spielen sie dank ihrer Lebhaftigkeit und Ergiebigkeit eine große Rolle im Zeugdruck, sowohl im direkten Druck wie im Tanninätzartikel, wo sie oft mit echten Farben (Küpenfarbstoffen) im Buntätzverfahren kombiniert werden. Auch als Illuminationsfarben für Hydrosulfitätze auf Pararot, ferner in Kombination mit Anilinschwarz werden sie viel verwendet. Widerstandsfähiger sind die Lacke, welche aus basischen Farbstoffen durch Fällung mit anorganischen Reagenzien erhalten werden.

Färberisch verhalten sich die basischen Farbstoffe verschieden gegen tierische und pflanzliche Faser; während sie der tierischen Faser gegenüber „substantiv“ sind, d. h. ohne weitere Hilfsmittel aufziehen, verhalten sie sich gegenüber der Pflanzenfaser (mit Ausnahme der Jute und gewisser Kunstseiden) „adjektiv“, d. h. sie bedürfen der Anwendung eines Hilfsstoffes, welcher zu ihrer Befestigung dient. Solche Hilfsstoffe nennt man Beizen¹. Sie werden in der Regel vor dem Färben auf die Faser gebracht; doch werden wir später auch Fälle von Nachbeize kennen lernen, nämlich da, wo ein direkt aufziehender Farbstoff nachträglich wasch- und walkecht gemacht werden soll. Gewisse Beizen haften von sich aus nicht genügend auf der Faser und müssen daher noch durch Nachbehandlung mit einem weiteren Hilfsstoff, einer „Hilfsbeize“, fixiert werden, bevor man zum Färben schreitet.

Die wichtigsten Beizen für Baumwolle zwecks Aufnahme basischer Farbstoffe sind die **Gerbstoffe**. Unter diesen spielt das nahezu farblose Tannin als reinster Gerbstoff die größte Rolle da, wo es sich um Erzeugung heller und klarer Töne handelt; für dunkle Färbungen, insbesondere Schwarz, können auch die billigeren, unreinen Gerbstoffe Sumach, Dividivi, Valonea, Mirabolan verwendet werden. In letzterem Falle werden oft mehrere Farbstoffe miteinander kombiniert; so wird für sehr dunkle Blau oft Sumach mit Blauholz auf metallischer Vorbeize unter Nachbehandlung mit Gallozyanin und Thioninblau verwendet (Bleeding Blue-Artikel).

Über die Konstitution des Tannins und anderer Gerbstoffe vgl. *E. Fischer* und *K. Freudenberg*, B. **45**, 915. 2709; **46**, 1116 und die neueren Arbeiten von *Freudenberg*.

Das Tannin allein haftet noch nicht genügend fest auf der Baumwolle und muß daher durch eine Hilfsbeize fixiert werden; man benützt hierbei seine Eigenschaft, mit gewissen Schwermetallen (Antimon, Eisen) schwerlösliche Verbindungen zu bilden.

¹ Einige basische Farbstoffe färben Baumwolle auch ohne Beize etwas an, aber nur in hellen Tönen ohne Echtheit.

Da Eisen nur für dunkle Färbungen in Betracht kommt (warum?), verwendet man in den meisten Fällen die farblosen Antimonverbindungen, insbesondere Brechweinstein (Kaliumantimonyltartrat).

Gelöste Präparate aus basischen Farbstoffen und den zur Fixierung erforderlichen Zusätzen werden von der Firma *Geigy* als „Irgafarbstoffe B“ in den Handel gebracht. Sie eignen sich besonders zur kunstgewerblichen Bemalung von Stoff und bedürfen nach dem Trocknen keiner weiteren Fixierung durch Dämpfen. Sie enthalten außer Farbstoff und Tannin Glykolsäure und Chlorsäure¹.

Versuch 19.

Einige Vorversuche mit Tannin.

a) Man versetzt eine einprozentige Lösung eines basischen Farbstoffs, z. B. Methylenblau, mit einigen Tropfen 10%iger Tanninlösung; es entsteht ein voluminöser farbiger Niederschlag.

b) Man versetzt eine Brechweinsteinlösung mit Tannin; es entsteht ein farbloser Niederschlag.

c) Man versetzt eine Tanninlösung mit wenig Ferrisalz; es entsteht eine dunkle Fällung. — Was ist Eisengallustinte?

Versuch 20.

Tannieren von Baumwolle.

Die angewandte Tanninmenge beträgt in der Praxis je nach der Tiefe der zu erzielenden Färbung 1—6% vom Gewicht der Baumwolle. Im Laboratoriumsversuch nehmen wir wegen des ungünstigeren Flottenverhältnisses etwas mehr, bis 8%.

4 g Tannin werden in etwa 1 l gewöhnlichem Wasser von 80 bis 90° gelöst und 5 Baumwollstränge von 10 g während einer halben Stunde darin umgezogen, so daß sie gut von der Lösung durchtränkt werden. Während dieser Operation wird nicht geheizt, so daß die Temperatur der Lösung bis auf lauwarm sinkt. Man läßt nun das Garn unter der erkaltenden Lösung über Nacht liegen, wobei es nirgends aus der Flüssigkeit hervorragen darf, und ringt oder schleudert es dann sehr sorgfältig und gleichmäßig aus, ohne zu waschen. Auf die Gleichmäßigkeit des Ausringens kommt viel an, da sich jeder Fehler später durch fleckige Anfärbung rächt.

Zum Fixieren löst man Brechweinstein (Kaliumantimonyltartrat), etwa halb so viel als die gebrauchte Tanninmenge, in einem Liter lauwarmem gewöhnlichen Wasser und zieht die tannierten Stränge $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde darin um. Dann werden sie gründlich mit Wasser gespült.

¹ E. P. 183813. D.R.P. 371597. Kl. 8n. Zentralbl. 1922. IV, 1087.

Theoretische Bemerkung: Das Tannin hat ein gewisses Vermögen, auf die Baumwolle nach Art substantiver Baumwollfarbstoffe aufzuziehen. Doch ist das Aufnahmevermögen ziemlich gering und führt bald zu einem Gleichgewicht. Am günstigsten scheint eine mittlere Temperatur von 50—60° zu sein. Würde man die tannierte Baumwolle mit sehr viel Wasser oder gar alkalihaltigem Wasser waschen, so würde fast die ganze Tanninmenge wieder abgezogen. Man spült daher nicht, sondern entfernt den Überschuß durch Ausschleudern oder Ausringen. Durch die Behandlung mit Brechweinstein oder andern Schwermetallsalzen entstehen Metalltannate, welche durch Wasser nicht mehr gelöst werden. Beim folgenden Färbeprozess bildet sich eine ebenfalls schwerlösliche Verbindung Farbstoff-Tannin-Metalloxyd.

Technische Bemerkungen: In der Praxis wählt man eine kürzere, etwa 10fache Flotte, um das Tannin besser auszunützen. Trotzdem wird das Tannin recht unvollständig aufgenommen, so daß man das Bad nach Zusatz von etwa 50—70% der anfänglichen Tanninmenge von neuem benutzt. Um die Lösung längere Zeit zu konservieren, setzt man ihr eine Spur Phenol zu.

Will man beim Tannieren von Geweben, z. B. für alkalische Tanninätze im Zeugdruck, eine vollständige Aufnahme des Tannins erzwingen, so wird das Gewebe durch eine entsprechende Tanninlösung hindurchgezogen und direkt getrocknet. Aus der Gewichtszunahme in feuchtem Zustand wird die aufgenommene Tanninmenge berechnet.

Verwendet man andere Gerbstoffe, so entsprechen einem Kilogramm Tannin etwa 5 kg Sumachextrakt (25% ig) oder 1,5—2 kg chinesische Galläpfel oder 3 kg Mirabolan, doch können diese Mengen je nach der Qualität der verwendeten Produkte variieren. Neuerdings wird von *Bayer & Co.* an Stelle von Tannin eine synthetische neue Beize „Katanol“ vorgeschlagen, die aus Kondensationsprodukten von Formaldehyd und Resorzin oder Pyrogallol besteht (Textilberichte 1922, S. 209; D.R.P. 347 131 Kl. 8 m. Zentralblatt 1922, II, 480). Sie hat den Vorzug stärkeren Aufziehens, aber anderseits den Nachteil, daß sich die Lackbildung mit basischen Farbstoffen nicht verzögern läßt, wie dies im Zeugdruck erwünscht ist.

An Stelle des Brechweinsteins können auch andere Antimonpräparate gebraucht werden, meist Doppelsalze des Antimonfluorids. Zuweilen wird an Stelle der Antimonverbindungen ein Bad mit 1—2% Zinksulfat verwendet, da das Zinktannat ebenfalls farblos ist.

Versuch 21.

Ausfärbung mit einem basischen Farbstoff auf tannierter Baumwolle. 1% Fuchsin.

Man füllt den $\frac{1}{4}$ l-Färbebecher zu etwa drei Vierteln mit gewöhnlichem kaltem Wasser, das man mit einer Spur Essigsäure

korrigiert (1 ccm 10% ige Säure). Es kommt hier, im Gegensatz zu den substantiven Farbstoffen, nicht so genau auf das Flottenverhältnis an, da das Bad ziemlich vollständig erschöpft wird (Fällungsreaktion), doch nimmt man für Garn und loses Material im großen das Flottenverhältnis 10—15:1, im kleinen Versuch etwa 20:1.

In dem kalten schwach essigsauren Wasser wird ein tannierter und mit Brechweinstein fixierter 10 g-Strang ein paarmal umgezogen und dann — bei herausgenommenem Strang — die Farbstofflösung portionenweise zugesetzt.

Die basischen Farbstoffe lösen sich in der Regel besser, wenn man sie zunächst mit etwas Essigsäure verrührt. Dies gilt vorzugsweise für die Bereitung konzentrierter Farbstofflösungen bei der Herstellung von Druckfarben für Zeugdruckerei, verdient aber auch für verdünnte Lösungen Beachtung. Man verrührt daher die abgewogene Farbstoffmenge, im vorliegenden Fall 0,1 g mit 1—2 ccm 10% iger Essigsäure und einigen Kubikzentimetern destillierten Wassers im Erlenmeyerkolben mit einem Glas- oder Holzstäbchen, fügt dann etwa 20 ccm destilliertes Wasser hinzu und erwärmt im Wasserbad bis zur völligen Lösung. Direktes Erhitzen auf freier Flamme oder Drahtnetz ist weniger zu empfehlen, weil die basischen Farbstoffe leicht am Glas kleben und durch Überhitzung zerstört werden. Die Lösung wird zweckmäßig filtriert, da bei den Tanninfarben ungelöste Partikel besonders leicht zu Flecken Anlaß geben.

Bei tieferen Nuancen, insbesondere bei dem außerordentlich farbstarken Kristallviolett und ähnlichen Farbstoffen, gibt man zunächst einen Teil der Farblösung (etwa $\frac{1}{3}$) zum Färbebad, zieht den Strang 5—10 Minuten kalt um und setzt den Rest der Lösung erst nach und nach hinzu. Man beobachte, wie hier (und übrigens auch bei zahlreichen substantiven Farbstoffen) der Farbstoff schon in der Kälte aufzieht; nach einer halben Stunde erwärmt man allmählich im Heizbad auf 60—70° Innentemperatur, bis die Flotte erschöpft ist und spült gut mit Wasser.

Arbeiten mehrere Praktikanten zusammen, so wird zunächst eine einprozentige Farbstofflösung aus 1 g Farbstoff, 10 ccm 10% iger Essigsäure und 90 ccm destilliertes Wasser bereitet und hiervon die berechnete Anzahl Kubikzentimeter mit Hilfe einer Meßpipette zugesetzt.

Zum Vergleich mache man einen analogen Färbeversuch auf gewöhnlicher (d. h. nicht tannierter) Baumwolle. Nach dem Spülen sieht man, daß der Farbstoff nicht oder kaum aufgezogen ist; dunklere Flecken lassen auf Oxyzellulose (infolge zu starken Bleichens) schließen.

Theoretisches: Die Bindung des positiv geladenen basischen Farbstoffes bzw. der Farbbase¹ an das Tannin oder die tannierte

¹ Die Salzsäure des Farbstoffes (im Fall derselbe als Chlorhydrat verwendet wurde) bleibt im Bade zurück.

Faser kann als Bildung eines schwerlöslichen Salzes oder als Fällung entgegengesetzt geladener Kolloide aufgefaßt werden. Jedenfalls ist tannierte Baumwolle in Wasser infolge Berührungselektrizität stärker negativ geladen als gewöhnliche Baumwolle und zieht daher die Farbbase an.

Versuch 22.

Weitere Ausfärbungen mit basischen Farbstoffen.

Analog wie im vorigen Versuch stelle man folgende weitere Ausfärbungen auf je 10 g tanniertem Baumwollstrang her:

- 1 % *Auramin*; dieses beim Auflösen und Färben nicht über 70° erwärmen!
 - 2 % *Rhodamin B*.
 - 2 % *Rhodamin 6G*.
 - 1 % *Malachitgrün*.
 - 0,5% *Kristallviolett* oder *Methylviolett*.
 - 1,5% *Phosphin*.
 - 2 % *Laubgrün*, dargestellt durch Mischen von Auramin- und Malachitgrünlösungen im Verhältnis 5:1.
 - 1,5% *Viktoriablau*; hier wird die Temperatur beim Färben bis zum Kochpunkt gesteigert.
 - 1,5% *Methylenblau*, *Thioninblau*, *Neumethylenblau*, *Tannastrol*.
 - 1 % *Methylengrün* (Nitromethylenblau).
 - 2 % *Safranin*.
 - 1 % *Chrysoidin*.
 - 1,5% *Bismarckbraun* (*Manchesterbraun*, *Vesuvium*). Bei letzterem macht man einen analogen Färbeversuch mit gewöhnlicher, d. h. nicht tannierter Baumwolle in neutraler Lösung; es zieht ebenfalls auf. Der Grund liegt wohl darin, daß das technische Bismarckbraun nicht reines Triamidoazobenzol ist, sondern vorwiegend aus einem Disazofarbstoff (Formel?) besteht, welcher wie alle Disazofarbstoffe aus Diaminen sich gegen Baumwolle substantiv verhält.
- 3% *Indoinblau R* [B] = *Indoin in Pulver* [G] = *Fanusblau* oder *Fanusdunkelblau* [M] = *Indonblau* [By] = *Diazinblau* [K] (S J 126) = Safranin, diazotiert und gekuppelt mit β -Naphthol.

Versuch 23.

Belichtungsproben mit basischen Färbungen.

Der Hauptmangel aller basischen Farbstoffe liegt in ihrer geringen Lichtechtheit, die ihre praktische Anwendung in vielen Fällen von vornherein verbietet. Während also zahlreiche dieser Farbstoffe in der 1—5-Skala die Zensur 4 oder 4—5 erhalten, gibt es immerhin einige bessere Ausnahmen mit leidlicher oder guter Echtheit wie Methylenblau und Methylengrün.

Es sei schon hier darauf hingewiesen, daß die Echtheitseigenschaften nicht nur vom Farbstoff, sondern auch von der Faser abhängen; so ist Methylenblau auf tannierter Baumwolle ziemlich lichtecht, auf Azetatseide lichtunecht; andererseits sind Malachitgrün (Bittermandelölgrün) und Brillantgrün auf tannierter Baumwolle sehr unbeständig, auf gewissen Kunstseiden bedeutend beständiger gegen Licht.

Man führe vergleichende Belichtungsproben ähnlich wie bei Versuch 10 aus, z. B. mit Färbungen von Methylengrün und gleichzeitig Malachitgrün; ferner mit Methylenblau, Indoinblau, Viktoriablau, Kristallviolett.

Am besten präsentieren sich diese Belichtungsversuche wieder auf tanniertem Stoff, dessen Tannierung und Ausfärbung im kleinen Versuch allerdings nicht ganz leicht ist, da leicht unegale Stellen auftreten; man führt daher beide Operationen am besten in einer großen flachen Porzellanschale aus, indem man den Stoff fleißig in ausgebreiteter Form umzieht.

Will man die Versuche mit gefärbten Strängen ausführen, so kann man sie (evtl. aufgeschnitten) mit einem Kamm möglichst flach ausbreiten und auf dem gummierten Belichtungskarton festkleben. Es genügt auch, den Strang möglichst ausgebreitet an die Sonne zu legen, nachdem man die eine Hälfte gut bedeckt hat.

Zur Orientierung seien die Lichtechtheitszahlen für einige bekannte Farbstoffe in der 1—5 Skala angegeben: Methylengrün 2—1; Methylenblau 2; Auramin 2—3; Indoinblau 2—3; Phosphin 3; Safranin 3; Rhodamin 3—4; Malachitgrün und Brillantgrün 4; Fuchsin 4; Viktoriablau 4; Chrysoidin 4; Bismarckbraun 4; Methylviolett und Kristallviolett 4—5.

Allgemeines über Lichtechtheit.

Im Anschluß an frühere Bemerkungen über Lichtechtheit und Echtheit im allgemeinen (vgl. SS. 17—19, 26—29, 39.) seien noch folgende Tatsachen angeführt:

Kaum eine organische Substanz widersteht dem Licht völlig; das Verblässen der Färbungen ist nur ein besonders deutlich sichtbarer Spezialfall dieser allgemeinen Erscheinung. Auch bei Farbstoffen ist die Lichtechtheit ein relativer Begriff, indem sich dieselben in Pulverform, in Lösung sowie in Ausfärbungen auf verschiedenen Fasern und anderen Substraten einigermaßen verschieden verhalten können. So ist Rhodamin auf Seide von guter, auf tannierter Baumwolle von geringerer Lichtechtheit. Methylenblau auf Baumwolle ist relativ lichtecht, auf Azetatseide sehr vergänglich; Malachitgrün und Brillantgrün verhalten sich umgekehrt. Basische Farbstoffe sind auf Weißerde oder Grünerde fixiert lichtechter als auf tannierter Baumwolle. Indigo ist auf Baumwolle nicht ganz so lichtecht wie auf Wolle.

Über den Chemismus ist wenig bekannt, doch ist nachgewiesen, daß Luftsauerstoff und Feuchtigkeit bei der Zerstörung zugegen sein müssen; es handelt sich also wahrscheinlich um einen Oxydationsvorgang. Man kann dabei die Lichtechtheit bisweilen verbessern, indem man die reaktionsfähigen Gruppen (NH_2 , OH oder reaktionsfähige Kernwasserstoffe) durch Substitution oder Kondensation festlegt. Vielfach kann auch eine nachträgliche Komplexbildung auf der Faser günstig wirken.

Bei basischen Färbungen hat man eine gute Wirkung durch Nachbehandlung mit Salzen hochmolekularer oder komplexer Säuren wie Metaphosphorsäure, Phosphorwolfram- oder Phosphormolybdänsäure erzielt. Besonders günstig wirkt Metaphosphat + Glukose, während Salze der Orthophosphorsäure unwirksam sind.

Weitere Echtheitseigenschaften basischer Färbungen.

Obgleich neben der ungenügenden Lichtechtheit die andern Echtheitseigenschaften der basischen Farbstoffe in den Hintergrund treten, ist es von Interesse, an den Echtheitstabellen, wie sie in den Publikationen der Fabriken sowie in *Schultz'* Tabellenwerk gegeben werden, die wichtigsten Eigenschaften zu vergleichen. Während sie eine milde Wäsche sowie Behandlung mit Essigsäure meist vertragen, auch gut reib- und bügelecht¹ sind, ist ihre Echtheit gegen stärkere Säuren (Salzsäure usw.) und Alkalien meist schlecht. Die Unechtheit gegen Salzsäure beruht auf der Löslichkeit resp. Zerlegbarkeit des Tanninlacks in dieser Säure; auch haben mehrsaurige Salze zuweilen andere Farbe als einsäurige. Die Alkaliunechtheit von Fuchsin, Malachitgrün usw. beruht auf Bildung der farblosen Pseudobase; gewisse ringförmige Triphenylmethanfarbstoffe, wie die Rhodamine, sind alkaliechter. Die Chlorechtheit ist meist schlecht. (Echtere werden wir bei gewissen sauren, insbesondere nachchromierbaren Triphenylmethanfarbstoffen kennen lernen.)

Versuch 24.

Küpenfärbungen mit basischen Farbstoffen.

Nach *H. Wieland* [B. 52, 880 (1919), D.R.P. 308 298] löst man 1 g Kristallviolett in 200 cm³ heißem Wasser und läßt nach Erkalten langsam in eine Lösung von 1,4 g Hydrosulfit in 16 cm³ n-Natronlauge einlaufen. Beim Umschwenken entsteht allmählich eine farblose Lösung, welche die Leukoverbindung in Form ihres sulfinsauren Salzes enthält. Man netzt mit dieser Lösung einen Baumwollstrang und windet ihn aus, wobei sich an der Luft der Farbstoff zurückbildet.

¹ Auramin ist nicht bügelecht, da die Imidgruppe durch Hitze gespalten wird.

Versuch 25.

Andere Beizen für basische Färbungen.

Für Rhodaminfärbungen eignet sich an Stelle des Tannins auch Türkischrotöl zur Vorbehandlung der Baumwolle. Die damit erzeugten Färbungen sind lebhafter und feuriger als die auf Tanningrund erzeugten, aber weniger echt als diese.

Man verdünnt 50 g Türkischrotöl mit lauwarmem Wasser auf 500 cm³ und läßt einige Baumwollstränge unter öfterem Umziehen eine halbe Stunde darin liegen. Dann ringt man gleichmäßig aus, trocknet 12 Stunden bei 50° und wiederholt zweckmäßig diese Behandlung ein zweites Mal. Man färbt darauf mit 1% Rhodamin zunächst kalt, dann lauwarm bis 50°, spült leicht und trocknet.

Obwohl die meisten basischen Farbstoffe auf Wolle ohne weiteres aufziehen (vgl. nächsten Versuch), kann man bei einigen grünen Farbstoffen wie Malachitgrün, Brillantgrün und Methylengrün die Aufnahme durch eine Schwefelbeize begünstigen. Man behandelt die Wollstränge eine Stunde bei 60° mit einem Bad, das 15% Natriumthiosulfat, 3% Schwefelsäure und 5% Alaun bezogen auf das Wollgewicht enthält. Infolge Zersetzung der freien Thioschwefelsäure findet eine Ablagerung von fein verteiltem Schwefel auf der Faser statt. Nach gutem Spülen wird mit ½ bis 1% Brillantgrün in frischem Bad bei 50—90° in Gegenwart von 3% Essigsäure ausgefärbt.

Versuch 26.

Basische Färbungen auf Wolle.

Während die basischen Farbstoffe gegenüber Baumwolle adjektiv sind, d. h. einer Tannin- oder ähnlichen Beize bedürfen, verhalten sie sich gegen tierische Faser substantiv, indem sie ohne weitere Hilfsmittel auf dieselbe aufziehen. Dabei zeigen sie ein unterschiedliches Verhalten gegenüber verschiedenen tierischen Fasern; sie besitzen z. B. mehr Affinität zur Seide als zur Wolle, während die Wolle andererseits mehr Affinität zu sauren Farbstoffen hat¹. Man drückt diese Tatsache gewöhnlich so aus, daß man dem Fibroin der Seide mehr saure, dem Keratin der Wolle mehr basische Eigenschaften zuschreibt. Nach *Nietzki* vermag Wolle die Salze starker Farbbasen wie Methylgrün überhaupt nicht zu zerlegen; jedenfalls hat sie zu letzteren nur geringe Affinität.

Aus diesen Gründen und wegen ihrer geringen Echtheit stehen sie in der Wollfärbung hinter den Säurefarbstoffen und Chromfarbstoffen zurück.

¹ Tannierte Wolle nimmt saure Farbstoffe nicht auf (Becke-Beil-Methode); auch basische werden kaum fixiert.

Immerhin sind manche auch für Wolle gut geeignet, wie Viktoriablau und die Rhodamine; auch Auramin, Bismarckbraun, Fuchsin, Methylviolett, Malachitgrün und andere werden verwendet. Die meisten derselben werden in neutralem (resp. mit wenig Essigsäure korrigiertem) Wasser gefärbt, Viktoriablau und Rhodamin erfordern jedoch ein stärker saures Bad.

Man verwendet basische Farben auf Wolle oft, um andere Ausfärbungen lebhafter zu machen.

Was die Behandlung von Wollgarn betrifft, so verwende man für fettfreies Material zum Einnetzen warmes Wasser, welchem man wenige Tropfen Ammoniak oder Tetrakarnit (Pyridin) zugesetzt hat. In Anbetracht der Empfindlichkeit der Wolle sind Seife und stärkere Alkalien namentlich bei höherer Temperatur zu vermeiden. Im allgemeinen braucht man Wolle beim Färben nicht so oft umzuziehen wie Baumwolle, da die Farbstoffe auf Wolle meist langsamer resp. erst bei höherer Temperatur aufziehen; außerdem ist häufiges Umziehen wegen der eintretenden Verfilzung zu vermeiden, welche namentlich bei längerer Färbedauer bei vielem Hantieren leicht eintritt. In Anbetracht des teureren Materials genügen für Versuchsfärbungen Stränge von 5 oder 2,5 g.

Man stelle eine 1%ige Färbung von *Viktoriablau B* (SJ 559) auf 5 g Wolle her, indem man eine Lösung von 0,05 g Farbstoff in etwa 50 ccm kochendem destilliertem Wasser in 150 ccm kaltes (möglichst kalkarmes) Wasser gibt, das mit 5% Schwefelsäure (bezogen auf das Gewicht der Wolle) angesäuert ist. Die hiernach berechneten 0,25 g konzentrierte Schwefelsäure setzt man in Form von 2,5 ccm 10%iger Säure hinzu. Der Fehler, welchen man dabei macht, indem man das spez. Gewicht der 10%igen Schwefelsäure gleich 1 setzt, kommt hier praktisch nicht in Betracht.

Man geht mit der genetzten Wolle ein, erwärmt unter zeitweiligem Umziehen langsam zum Kochen und hält eine halbe Stunde bei Siedetemperatur.

Nach diesem Verfahren, das färberisch bereits zu den bei Säurefarbstoffen üblichen Methoden überleitet, werden noch einige weitere basische Diphenylnaphthylfarbstoffe, z. B. *Nachtblau* (SJ 560) gefärbt.

Analog stelle man eine 3%ige Färbung von *Rhodamin B* (SJ 573) auf Wolle her, nur mit der Abänderung, daß man außer der Schwefelsäure noch 10% kalziniertes Glaubersalz (also für 5 g Wolle 0,5 g festes Salz oder 5 ccm einer 10%igen Lösung) zugesetzt, welches die Azidität der Schwefelsäure durch Bildung von NaHSO_4 mildert, da Rhodamin keine so stark saure Reaktion erfordert wie Viktoriablau. Näheres über die Verwendung von Bisulfat vgl. bei den sauren Wollfarbstoffen. Temperatur-Optimum für Rhodamine 90—95°.

Als Beispiel für die übrigen, auf Wolle neutral ziehenden, basischen Farbstoffe sei *Kristallviolett* oder *Methylviolett* in $\frac{1}{2}\%$ iger Färbung gewählt. Würde die Flotte nur mit destilliertem Wasser angesetzt, so wäre ein Zusatz überhaupt nicht nötig; gewöhnliches kalkhaltiges Wasser erfordert Korrektur mit Essigsäure. Ein kleiner Überschuß derselben schadet nichts, ein größerer bewirkt ein langsames, aber evtl. auch unvollständigeres Ausziehen (z. B. besonders beim Fuchsin), was wahrscheinlich auf Verbesserung der Löslichkeit beruht; denn leichtere Löslichkeit des Farbstoffs wirkt *ceteris paribus* meist hemmend auf die Farbstoffaufnahme.

Pastellfarben.

Unter Pastell¹ oder Schwefelfarben (nicht zu verwechseln mit den eigentlichen Schwefelfarbstoffen!) versteht man schwefel-echte basische Farbstoffe, die sich zur Herstellung ganz heller, zarter und klarer Nuancen auf Zephirgarn eignen.

Man verwendet hierzu ein möglichst reines, evtl. soda-korrigiertes Wasser, dem man 5% (vom Fasergewicht) Seife und die neutrale Farbstofflösung zusetzt. Dann färbt man lauwarm, bis die gewünschte Nuance erreicht ist, entfernt die anhaftende Lösung durch Ausringen oder Schleudern, ohne zu waschen, und hängt die Ware in den „Schwefelkasten“, eine Kammer, in welcher durch Verbrennen von Schwefel SO_2 -Dämpfe erzeugt werden. Hierdurch wird die Faser nachträglich gebleicht, wodurch die Nuance der Farbstoffe noch reiner hervortritt; daher auch der Name „Schwefelfarben“.

Nach einem anderen Verfahren erhält man „Pastellfarben“ durch Färben im neutralen Bade unter Zusatz von Schlämmeerde, Zinkweiß oder durch Glaubersalz und darauffolgende Zugabe von Bariumchlorid, wodurch ein Niederschlag von Bariumsulfat während des Färbens erzeugt wird. Diese mineralischen Stoffe wirken wohl teilweise als künstliches „Deckweiß“, um die an sich nie schneeweiße Wolle noch reiner erscheinen zu lassen; teilweise wirken sie als Adsorbentien für den Farbstoff, namentlich bei der Bildung des BaSO_4 -Niederschlages, welcher den Farbstoff „mitreißt“. Für dieses Verfahren werden auch gewisse saure Farbstoffe in essigsaurem Bad gebraucht, so daß sich der Begriff „Pastellfarben“ weniger auf eine bestimmte Farbstoffklasse als auf die Reinheit und Zartheit der Nuance bezieht.

Versuch 27.

Übersetzen von substantiven Baumwollfärbungen mit basischen Farbstoffen.

Versetzt man eine Lösung eines substantiven Baumwollfarbstoffes oder eines Säurefarbstoffes — beide enthalten die Gruppe

¹ Die Malerei versteht unter Pastell das Malen mit trockenen Farbstiften.

SO_3H oder SO_3Na — mit der Lösung eines basischen Farbstoffes, so entsteht in der Regel ein Niederschlag, welchen man als schwerlösliches Salz der Farbbase des basischen Farbstoffes mit der Farbsäure des substantiven oder sauren Farbstoffes oder als Ausfällungsprodukt entgegen gesetzt geladener Kolloide ansehen kann. Man versetzt eine 1%ige Lösung von Kongorot in destilliertem Wasser mit einer ebensolchen von Methylenblau. Es entsteht ein Niederschlag. Man gießt einige Tropfen der Mischung auf Filtrierpapier und erkennt an der Farbe des Auslaufs, welcher Farbstoff im Überschuß vorhanden war. Diese Reaktion kann man unter bestimmten Bedingungen zur gegenseitigen Titration von Farbstoffen gebrauchen, doch ist die Ausfällung meist nicht so vollständig, daß man beim optimalen Absättigungspunkt über dem Niederschlag eine vollständige Entfärbung der Lösung beobachten könnte.

Färberisch kann man von diesem Vorgang insofern Gebrauch machen, als ein auf Baumwolle gefärbter, substantiver Farbstoff gewissermaßen als Beize für einen folgenden basischen Farbstoff dient. Allerdings haben solche Überfärbungen keine besondere Echtheit und dienen nur dazu, dem substantiven Farbstoff durch einen aufgesetzten basischen von gleicher oder ähnlicher Nuance ein schöneres und brillanteres Aussehen zu geben. Man bezeichnet dies als „Schönen“ oder „Avivieren“, doch gebraucht man diese Ausdrücke für jede Verbesserung der Brillanz, auch die durch andere Mittel (Seife, Öl) erzielte.

Beispiel: **Übersetzen von Diaminviolett** (oder einem andern substantiven Violett) **mit Methylviolett**: Man stellt eine 2%ige Ausfärbung von Diaminviolett (SJ 327) auf 10 g Baumwollstrang her, spült gründlich mit kaltem Wasser und geht in ein neues Färbebad ein, welches 0,3%, d. i. 0,03 g Methylviolett in 200 ccm essigsäure-korrigiertem kaltem Wasser enthält. Vorsichtiger ist es, die Methylviolettlösung allmählich in mehrere Portionen der Flotte zuzusetzen. Man färbt kalt oder höchstens lauwarm.

Weitere Beispiele: Übersetzen von Diamingrün (SJ 474) mit Malachit- oder besser Brillantgrün resp. einer Auramin-Malachitgrün-Mischung; Übersetzen von Diaminblau mit Methylenblau.

Theoretische Bemerkungen zur Färbung der Wolle mit basischen Farbstoffen.

Die „chemische Theorie“ nimmt an, daß die Wolle sowohl schwach saure wie schwach basische Eigenschaften haben kann, welche darauf beruhen, daß das Keratin als Eiweißkörper aus amphoter reagierenden Aminosäuren zusammengesetzt ist. Für die Aufnahme basischer Farbstoffe kommen dann die sauren Eigenschaften der Wolle in Betracht, welche durch den Versuch von *Jacquemin* demonstriert werden (vgl. Versuch 27). Danach ver-

mag eine durch Ammoniak entfärbte Fuchsinlösung (d. h. die (Pseudobase) beim Erwärmen mit Wolle diese fuchsinrot anzufärben, was durch Bildung eines Farbsalzes mit der Wollsubstanz erklärt wird. (Gegen diesen Versuch lassen sich allerdings schon experimentell einige Einwände erheben: so wird die Lösung durch Ammoniak nicht völlig entfärbt; beim Erhitzen ohne Wolle verstärkt sich ihre Farbe ebenfalls.) Auch Beobachtungen am Verhalten des Nitrophenylhydrazons des Amidoguanidins¹ gegen Wolle lassen sich im Sinne einer chemischen Bindung deuten. Ferner wurde beobachtet, daß der saure Bestandteil des Farbstoffs (z. B. Salzsäure, wenn ein Chlorhydrat der Farbbase vorlag) in der Lösung zurückbleibt.

Obwohl die chemische Theorie bei basischen Wollfärbungen noch am ehesten eine Stütze findet, lassen sich Gründe angeben, welche die Beweiskraft obiger Versuche stark einschränken. Auch ist gerade bei gewissen stärkeren Farbbasen eine geringere Aufnahme durch Wolle festgestellt worden. Ferner färbt Amidoazobenzol Wolle nicht in der Farbe seiner Salze, sondern mit dem Gelb der freien Base, während es auf tannierter Baumwolle eine rotbraune, allerdings ziemlich unbeständige Färbung gibt. In der Tat wird von zahlreichen Autoren die Färbung hier — wie bei den substantiven Baumwollfarbstoffen — als eine Adsorption an die Faser betrachtet. Die hierfür in Betracht kommenden Beobachtungen sind in der Literatur verschiedentlich zusammengestellt worden. Vgl. *C. G. Schwalbe*, Neuere Färbetheorien (*Enke* 1907); *L. Pelet-Folivet*, Die Theorie des Färbeprozesses (Dresden 1910); *M. Bader*, Contribution à l'étude du phénomène de la teinture (Thèse, Genf 1917).

Da die Wollfaser (wie auch die Baumwolle) in reinem Wasser eine schwach negative Ladung zeigt, kann man die Aufnahme des positiv geladenen basischen Farbstoffs auf diese zurückführen („Elektrische Färbetheorie“).

Eine Reihe von Widersprüchen in der Literatur über den Färbeprozess erklären sich dadurch, daß der Begriff der Färbung verschieden definiert wird. Während manche Autoren jede Farbstoffaufnahme als Färbung bezeichnen, lassen andere nur die wasserechten Färbungen als solche gelten. Daß übrigens auch bei „Adsorption“ an anorganische Substrate die chemische Natur der letzteren nicht gleichgültig ist, haben *Rheinboldt* und *Wedekind* gezeigt (Koll. Beihefte **17**, 115).

Die früher lebhaft geführte Polemik zwischen den Anhängern der „chemischen“ und „physikalischen“ Theorie verliert an Bedeutung, wenn wir die neueren Ansichten² über das Wesen der

¹ J. Thiele, vgl. B. **47**, 2150 (1914), Anmerkung.

² F. Haber, Z. f. Elektrochemie **20**, 521 (1914); Fajans und Beckerath, Z. f. physikal. Chemie **97**, 480 (1921).

Adsorption zugrunde legen, wonach die aus dem Atomgitter des Adsorbens herausragenden Valenzkräfte es sind, welche die Adsorption hervorrufen. Damit existiert zwischen den beiden Anschauungen kein prinzipieller Unterschied mehr.

Versuch 28.

Jacqueminscher Versuch.

Eine Lösung von 0,1 g Fuchsin wird auf 400 cm³ verdünnt und mit Ammoniak bis zur (annähernden) Entfärbung versetzt. Eine Trübung durch ausgeschiedene rote Imidbase wird abfiltriert. Bringt man einen Wollstrang in die Lösung und erwärmt, so färbt sich die Wolle rot.

IV. Eosinfarbstoffe.

Bevor wir von den basischen Farbstoffen auf die eigentlichen Säurefarbstoffe übergehen, haben wir noch die dazwischenliegende Klasse der *schwach sauren* Farbstoffe kennen zu lernen. Wir können sie aus den in der vorigen Gruppe behandelten Rhodaminen ableiten, indem wir das basische Amino-Auxochrom durch das schwach saure Hydroxyl-Auxochrom ersetzen. Es sind die Resorzin-Phthaleine, dargestellt aus Resorzin und Phthalsäureanhydrid; sie werden daher als **Resorzinfarbstoffe** oder nach ihren einfachsten Vertretern als **Fluoreszein-** oder **Eosinfarbstoffe** bezeichnet.

Das gewöhnliche Phenolphthalein wird färberisch nicht benützt; es dient als Indikator in der Analyse. Auch das Fluoreszein (Resorzinphthalein) hat färberisch kaum Bedeutung, wohl aber sind die halogenierten Fluoreszeine wegen der Schönheit und Leuchtkraft ihrer Färbungen beliebt; einige zeigen auf Seide Fluoreszenz.

Die Farbstoffe sind als Kalium- oder Natriumsalze im Handel, indem die noch vorhandene Karboxylgruppe der Phthalsäure und eine Phenolgruppe an der Salzbildung beteiligt sind; die andere Phenolgruppe ist bei der parachinoiden Formulierung als Chinonkarbonyl vorhanden, bei orthochinoider Formulierung an den basischen Oxonium-Sauerstoff gebunden.

Versuch 29.

3% Eosin auf Wolle.

Als schwache Säuren haben die Eosinfarbstoffe, ähnlich den stärkeren Säurefarbstoffen, direkte Affinität zu Wolle; sie werden im schwach essigsäuren Bad gefärbt. Um den Vorgang etwas zu verlangsamen, was zwecks Egalisierung stets günstig ist, wird die an sich schon schwache Azidität der Essigsäure meist durch Zusatz von etwas essigsäurem Natrium abgeschwächt (Zurückdrängung der Säure-Ionisation durch Zusatz von Azetat-Ion).

Beim Auflösen der Farbstoffe achte man darauf, daß sie infolge der Hydroxyl- und Karboxylgruppe durch Säuren ausgefällt, durch Alkalien gelöst werden. Man löse also die berechnete Menge Farbstoff im Erlenmeyerkolben in heißem neutralem destilliertem Wasser; schwerlösliche Farbstoffe werden nötigenfalls durch einige Tropfen Ammoniak leichter löslich, doch muß letzteres beim Färben durch Essigsäure kompensiert werden.

Man setzt zu 150 ccm essigsäure-korrigiertem kaltem Wasser 10% (vom Wollgewicht) 50% ige Essigsäure (resp. 2,5 ccm 10% ige Säure) und 10% essigsaures Natrium (d. h. 5 ccm einer vorrätigen 10% igen Natriumazetatlösung) und setzt die Lösung der berechneten Farbstoffmenge in heißem destilliertem Wasser zu. Dann geht man mit 5 g genetzter Wolle in die Flotte ein und erwärmt im Heizbad innerhalb einer halben Stunde auf 80° Innentemperatur. Dann hält man etwa eine Stunde bei dieser Temperatur, spült kalt und trocknet.

Man kann auch die Wolle zuerst mit Wasser und 4% Essigsäure $\frac{1}{4}$ Stunde „ansieden“, dann die Farbstofflösung zugeben und eine halbe Stunde bis zur Beendigung der Farbstoffaufnahme kochen. Ob noch Farbstoff aufgenommen wird, erkennt man durch zeitweises Herausheben des Stranges an der Farbe der ablaufenden Lösung.

Versuch 30.

Abhängigkeit der Nuance von der Substitution durch Halogen usw.

Nach dem Beispiel des vorigen Versuches stelle man 3% ige Ausfärbungen der folgenden Farbstoffe auf Wolle her und vergleiche die Nuance mit ihrer chemischen Zusammensetzung:

Fluoreszein (Uranin) SJ 585.

Eosin, SJ 587, Tetrabrom-Fluoreszein.

(„Eosin spritlöslich“ ist der Methylester des Eosins; er ist als solcher in Wasser ziemlich schwerlöslich und wird teils für Seidefärbungen, teils in alkoholischer Lösung zum Färben von Spritlacken für Stanniol verwendet.)

Erythrosin gelblich, SJ 591, Dijod-Fluoreszein.

Erythrosin bläulich, SJ 592, Tetrajod-Fluoreszein.

Phloxin, SJ 593, Tetrabromdichlor-Fluoreszein, aus Dichlorphthalsäure und Resorzin, nachträglich bromiert.

Andere Sorten Phloxin enthalten Tetrachlorphthalsäure als Komponente (SJ 596).

(Zyanosin spritlöslich ist der Methylester des Phloxins.)

Rose bengale, SJ 595 und 597, Tetrajoddichlor- (resp. tetrachlor-) Fluoreszein, aus Di- oder Tetrachlorphthalsäure und Resorzin, nachträglich jodiert.

Man findet hierbei folgende Gesetzmäßigkeiten: Einführung von Halogen vertieft die Farbe schrittweise vom Gelb über Orange

und Rot nach Blaurot. Schwereres Halogen wirkt in diesem Sinn stärker bathochrom als leichteres, z. B. Jod stärker als Brom. Substitution im Phthalsäurerest wirkt schwächer als im Resorzin-kern.

Sollte man auf scheinbare Widersprüche stoßen, so bedenke man, daß die technischen Farbstoffe nicht immer einheitlich und die Benennungen seitens der verschiedenen Fabriken oft sehr abweichend sind.

Auch nitrierte Produkte sind im Handel, z. B. Dinitrodibrom-fluoreszein (SJ 590), in welchem auch die Nitrogruppe bathochrom wirkt.

Eosinfarbstoffe auf Baumwolle.

Da die Eosinfarbstoffe (mangels kolloiden Charakters?) keine Affinität zur Baumwolle haben, werden sie für letztere wenig verwendet. Man kann zwei Methoden anwenden, um sie gewissermaßen gewaltsam auf die Faser zu bringen.

1. Man salzt sie aus, indem man zu der schon an und für sich möglichst konzentrierten Flotte bei ca. 30° große Mengen Kochsalz (bis 60 g pro Liter) hinzusetzt.

2. Man kann die Baumwolle mit einer Alaunlösung von 6° Beizen und dann bei 60° eine halbe Stunde mit dem Eosinfarbstoff ausfärben, wobei man pro Liter 10 g Natriumsulfat zugibt. Man ringt die Stränge aus und trocknet sie, ohne zu waschen.

V. Säurefarbstoffe.

Die Säurefarbstoffe oder sauren Wollfarbstoffe zeichnen sich durch direkte Affinität zur tierischen Faser, insbesondere zur Wolle aus und haben für diese große Bedeutung. Sie bilden gewissermaßen das Gegenstück zu den direkten Baumwollfarbstoffen und werden daher auch bisweilen als „direkte“ Wollfarbstoffe bezeichnet. Sie enthalten die Sulfogruppe SO_3H und sind als Natriumsalze oder saure Natriumsalze im Handel; doch wird die Farbsäure während des Färbens durch Zusatz von Schwefelsäure oder andern Säuren in Freiheit gesetzt.

Die zahlreichen Vertreter, welche färberisch in diese Gruppe gehören, entstammen hinsichtlich ihrer Konstitution recht verschiedenen Klassen; die wichtigsten sind:

a) Die Sulfosäuren der Mono-, Dis- und Trisazofarbstoffe.

Beispiele: Orange II (Sulfanilsäure \rightarrow Beta-Naphthol), die zahlreichen Ponceau, Bordeaux, Scharlache, Echtrot, Echtgelb (Amidoazobenzoldisulfosäure) und die Azofarbstoffe der Pyrazolonreihe: Tartrazin, Flavazin, Pyrazingelb, Kitongelb, Xylengelb, Polar-gelb 5G.

Nicht hierzu rechnet man die Disazofarbstoffe aus Benzidin und andern Diaminen (Typus Kongorot), welche direkt auf Baumwolle ziehen und als substantive Baumwollfarbstoffe bereits im I. Abschnitt behandelt wurden; doch ziehen die meisten derselben auch auf Wolle und werden daher viel für gemischte Gewebe (Halbwolle) gebraucht. Die einzelnen Farbstoffklassen sind eben nicht streng voneinander geschieden, sondern zeigen in färbischer Hinsicht Übergänge.

b) Die Sulfosäuren von Triphenylmethanfarbstoffen. Führt man beispielsweise Sulfogruppen in das basische Fuchsin ein, so wird die schwache Basizität durch die stark sauren Gruppen überdeckt und man erhält einen Säurefarbstoff, welcher unter dem Namen Säurefuchsin oder Fuchsin S im Handel ist. Allerdings zeigen sich die latenten basischen Eigenschaften immer noch in einem gewissen Aufziehvermögen gegenüber tannierter Baumwolle, doch ist der saure Charakter vorherrschend.

Ähnliche Säurefarbstoffe leiten sich von andern Amino- und Oxy-Triphenylmethanfarbstoffen durch Sulfierung ab; ja die Oxyverbindungen kommen nur in sulfierter Form für die Textilfärberei in Betracht; ohne Sulfogruppen können letztere nur als Lack- und Pigmentfarben Verwendung finden.

c) Die Sulfosäuren von Indigo- und Anthrachinonfarbstoffen. Bei den indigoiden Farbstoffen spielen die Sulfosäuren wie Indigokarmin (Indigo-5,5'-disulfosäure) keine große Rolle, da die für die Echtheit wertvolle Unlöslichkeit der Küpenfarbstoffe durch Sulfierung verloren geht. In der Anthrachinonreihe gibt es jedoch eine Reihe wertvoller Sulfosäuren von Oxy- und Aminoanthrachinonen, welche an Echtheit die meisten andern Säurefarbstoffe übertreffen.

d) Einige Nitrophenole wie Pikrinsäure (Trinitrophenol) und Martiusgelb (Dinitronaphthol) enthalten zwar keine Sulfogruppe, gehören aber doch zu den Säurefarbstoffen, da die Nitrogruppen dem phenolischen Hydroxyl stark saure Eigenschaften verleihen.

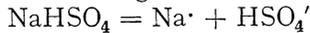
e) Die Chinolinfarbstoffe, wie Chinolingelb, SJ 613.

Färbemethode.

Die Färbemethode besteht im einfachsten Falle darin, daß man die Farbstofflösung mit 2—5% Schwefelsäure, bezogen auf das Wollgewicht, versetzt; dann geht man lauwarm mit der Wolle ein, treibt langsam zum Kochen und kocht $\frac{3}{4}$ —1 Stunde. Man beobachtet hier, daß die Geschwindigkeit und Vollständigkeit der Färbung — abgesehen von der Natur des Farbstoffes selber — besonders von zwei Faktoren abhängt: der Temperatur und dem Säuregrad (Azidität) der Flotte.

Während die Baumwollfarbstoffe meist unterhalb 100°, oft bei Zimmertemperatur schon kräftig aufziehen, ziehen die sauren

Wollfarbstoffe in der Regel erst im heißen resp. kochenden Bad flott auf. Da zum Zwecke guten Egalisierens ein langsames Färben erwünscht ist, steigert man also die Temperatur nur allmählich, etwa innerhalb einer $\frac{1}{2}$ Stunde, bis zum Kochpunkt. Da auch die zugesetzte Säure den Farbstoff auf die Faser treibt, geht man hier schrittweise vor. Man setzt niemals 5% Schwefelsäure auf einmal zu, sondern zu Anfang 2%. Genügt dies nicht, so setzt man im späteren Verlauf des Versuches noch weitere 2—3% zu. Fast stets ist es ratsam, die Wirkung der Schwefelsäure durch Zusatz von Glaubersalz zu mildern, resp. zu verlangsamen. Dieses Salz hat hier die entgegengesetzte Wirkung wie beim Färben der substantiven Baumwollfarbstoffe. Während es dort die Abscheidung des Farbstoffes begünstigt, wirkt es hier bei den Säurefarbstoffen (wenigstens in kleinen Mengen) verzögernd, indem es mit der freien Schwefelsäure Natriumbisulfat NaHSO_4 bildet. Dieses ionisiert vorwiegend nach der Gleichung:



und letzteres Ion ist nur zum geringen Teil weiter ionisiert.



Anstatt das Bisulfat erst in Lösung zu erzeugen, kann man auch von vornherein fertiges Bisulfat zusetzen, welches für Färbereizwecke unter dem irreführenden Namen „Weinsteinpräparat“ in den Handel kommt; diese Bezeichnung rührt daher, daß es als Ersatz für den gleichfalls schwach sauren Weinstein dient.

Von den Färbemethoden für mittel und schwer egalisierende Farbstoffe wird weiter unten die Rede sein.

Theoretische Bemerkung über das Aufziehen der Säurefarbstoffe.

Auch bei den Säurefarbstoffen hat man, wie bei den basischen, verschiedene Faktoren für das Zustandekommen der Färbung verantwortlich gemacht. Die „chemische“ Theorie nimmt eine Salzbildung der Farbsäure mit der Amino- oder Iminogruppen der Wolle an, die „kolloide“ Theorie eine Adsorption der Farbsäure an die Wolle, welche letztere namentlich in der Hitze eine Quellung erleidet und dadurch in einen für die Adsorption günstigeren Zustand gelangt.

Daß man zur Erzielung einer brauchbaren Färbung weit mehr Schwefelsäure zusetzt als nötig wäre, um die Farbsäure aus ihrem Natriumsalz in Freiheit zu setzen, hat nach der „elektrischen“ Färbetheorie seinen Grund darin, daß die Wolle durch Wasserstoffionen positiv geladen werden muß, damit sie die negativen Farbsäureionen anzieht. Andererseits kann man den Wert des zugesetzten Säureüberschusses auch darin erblicken, daß er die Farbsäure in Wasser schwerer löslich macht, wie ja auch andere organische Säuren auf Zusatz einer starken Mineralsäure schwerer löslich werden. Schwerlösliche Körper reichern sich bekanntlich

in den Grenzflächen an und wirken daher in Kontakt mit der Faser so, als ob sie in höherer Konzentration vorhanden wären.

Die Löslichkeitserschwerung ist aber jedenfalls nicht der einzige Grund für das Aufziehen, sondern es läßt sich daneben eine spezifische Affinität der Sulfogruppe zur Wolle nachweisen. Daß eine Unterscheidung zwischen chemischer und adsorptiver Affinität nicht mehr streng durchzuführen ist, wurde schon bei Besprechung der basischen Farbstoffe erörtert. Näheres hierüber vgl. *Helvetica chimica acta* **7**, 496 (1924).

Das Egalisieren.

Unter Egalisiervermögen eines Farbstoffes versteht man seine Fähigkeit, ganz *gleichmäßig* auf die Faser aufzuziehen. Schlecht egalisierende Farbstoffe neigen dazu, einzelne Stellen stärker anzufärben als andere; wenn solche Färbungen auch nicht gerade fleckig sind, so zeigt sich die Unegalität doch im unruhigen Aussehen, namentlich wenn man bei guter Beleuchtung schräg über den ausgebreiteten Stoff blickt. Die Färber gebrauchen den Ausdruck „schipprige Färbungen“.

Naturgemäß fallen Unegalitäten besonders bei gefärbtem Stoff (Stückfärberei) ins Auge. Auf Garn werden sie erstens weniger gesehen, zweitens gleichen sie sich beim Verweben wieder aus; letzteres gilt noch mehr für loses Material (lose Wolle oder Kammzug), dessen Unegalitäten sich zunächst beim Verspinnen und dann nochmals beim Weben ausgleichen. Dieser Punkt ist einer der Hauptvorteile, welche die Färberei von Garn und losem Material gegenüber der Stückfärberei hat.

Schädlich ist bei Stoff die Bildung von Falten während des Färbeprozesses, sofern dieselben im nächsten Moment nicht wieder ausgebreitet oder anders gelegt werden. Der Stoff wird nämlich an der Außenseite einer Falte auseinandergezogen, an der Innenseite zusammengedrückt; letztere kommt also relativ weniger mit der Flotte in Berührung. Durch absichtlich festes Zusammenbinden in Form unregelmäßiger kleinen Falten kann man beim Färben sogar künstliche Muster hervorrufen, wovon besonders in der Lederfärberei zur Erzeugung von Phantasieleder Gebrauch gemacht wird (Maximum der Unegalität).

Das Egalisiervermögen hängt hauptsächlich (aber nicht ausschließlich) mit der *Löslichkeit* des Farbstoffes zusammen, indem leichter lösliche Farbstoffe in der Regel besser egalisieren als schwer lösliche.

Damit hängt die weitere Tatsache zusammen, daß das Egalisiervermögen gewöhnlich im Gegensatz zur Echtheit gegen heißes Wasser (Pottingechtheit) steht. Je unechter die fertige Färbung gegen heißes Wasser ist, d. h. je leichter sie wieder abgelöst wird, desto besser pflegt sie beim Aufziehen zu egalisieren.

Daher läßt man viele Färbungen auch nach beendigtem Aufziehen noch einige Zeit in der Flotte weiterkochen, da hierbei ein „Nachegalisieren“ stattfindet, indem bereits aufgezogener Farbstoff von Stellen höherer Konzentration zu Stellen niedriger Konzentration wandert.

Diese Beziehungen gelten natürlich nur für lösliche Farbstoffe. Wenn hingegen ein Farbstoff während des Färbens als unlöslicher Lack abgeschieden wird, z. B. auf gebeizter Faser, so kann er nicht mehr nachegalisieren; für seine Egalität ist in diesem Falle neben fleißigem Bewegen der Faser und Zugabe lösender Mittel (Pyridinbasen) im wesentlichen die *Färbegeschwindigkeit* maßgebend; je langsamer gefärbt wird, desto egalere wird die Färbung.

Bei ein und demselben Farbstoff hängt die Egalität auch von der Tiefe der Nuance ab; so egalisieren manche Schwarz schlecht, wenn sie in abgeschwächter Form als Grau verwendet werden. Dabei spricht u. a. die Tatsache mit, daß unser Auge für Unterschiede der Farbstärke bei hellen Nuancen relativ empfindlicher ist als bei dunklen.

Was hier über Egalisieren gesagt wurde, gilt auch für das Durchfärben dicker Gewebe, Filze usw., da man das Durchfärben als Egalisieren in die Tiefe definieren kann.

Sehr gut egalisierende Farbstoffe nennt man „Egalisierfarbstoffe“. Der Färber definiert sie als solche, bei welchen er die Faser direkt in die siedende schwefelsaure Flotte einführen kann. Egalisierfarbstoffe sind zugleich Nuancierfarbstoffe.

Versuch 31.

Ausfärbungen mit leicht egalisierenden Säurefarbstoffen.

Beispiel: 1% *Wollgrün* (S J 566) oder *Eriogrün extra* = *Naphthalingrün* (S J 564). Man löst 0,05 g Farbstoff in heißem destilliertem Wasser, verdünnt im Färbebecher mit lauwarmem essigsäure-korrigiertem Wasser auf 200 ccm und fügt 2% Schwefelsäure = 0,1 g konzentrierte oder einfacher mit der Meßpipette 1 ccm 10%ige Säure hinzu; ferner versetzt man mit 10% wasserfreiem Glaubersalz. Man geht lauwarm mit 5 g genetzter Wolle ein, erwärmt zum Kochen und gibt nach $\frac{1}{4}$ stündigem Kochen nochmals 1—1,5 ccm 10%ige Schwefelsäure hinzu. Darauf kocht man noch ca. $\frac{1}{2}$ Stunde. Das Umziehen besorge man nicht zu häufig, um Verfilzung zu vermeiden.

Viele Färber lassen nun im erkaltenden Bade „nachziehen“, d. h. sie lassen die Wolle in, resp. unter der Flotte liegen, bis letztere erkaltet ist. Diesem Brauch liegt wohl der Gedanke zugrunde, daß der Farbstoff in der Kälte schwerer löslich ist, also sein Verteilungsgleichgewicht zwischen Flotte und Faser zugunsten der letzteren noch etwas verschoben wird.

Man kann hieran die Frage knüpfen, warum überhaupt gekocht wird. Ein Grund hierfür ist die Quellung der Wollfaser in der Hitze, welche sie zur Farbstoffaufnahme geeigneter macht. Dies ist der Standpunkt der Kolloidchemiker, während von rein chemischer Seite die Beschleunigung chemischer Reaktionen durch Temperatursteigerung geltend gemacht wird.

Als weitere Beispiele führe man Färbungen mit folgenden leicht egalisierenden Farbstoffen aus:

3% *Naphtholgelb S* = 7-Sulfosäure des Martiusgelb, SJ 7.

3% *Chinolingelb*, SJ 613.

2% *Kitongelb*, es ist analog dem Chinolingelb dargestellt, nur daß bei Darstellung der Chinaldinkomponente das Anilin durch β -Naphthylamin ersetzt ist; vgl. SJ 613, Anmerkung.

Auch die andern *Kitonfarbstoffe* [J] egalisieren gut.

3% *Flavazin*, SJ 19 und 20.

3% *Orange II*, SJ 145, Sulfanilsäure \rightarrow β -Naphthol.

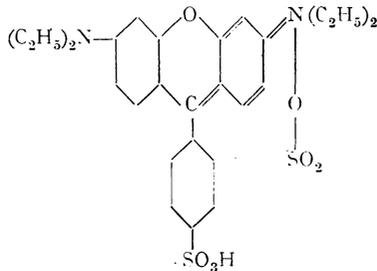
3% *Kitonrot*, *Amidonaphtholrot*, SJ 42, Anilin \rightarrow Azetyl-H-Säure.

3% *Chromotrop 2R*, SJ 57, Nitranilin \rightarrow Chromotropsäure.

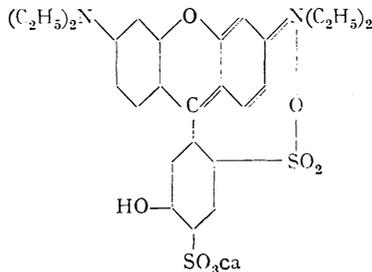
2% *Säurefuchsin*, *Fuchsin S*, SJ 524, Gemisch von Fuchsi- und -trisulfosäure.

2% *Echtsäurefuchsin*, SJ 41, Anilin \rightarrow H-Säure (alkalisch gekuppelt).

2% *Xylenrot B* [S], *Brillantkitonrot B* [J], *Sulforhodamin B* [M]:SJ 579.



2% *Patentblau V* [M], SJ 543.



- 2% *Brillantsulfonrot*, SJ 182.
- 1% *Säureviolett*, SJ 527.
- 3% *Eriorubin* [G].
- 2% *Erioglaucin* [G], SJ 506, und weitere *Eriofarbstoffe* nach Katalog.
- 2% *Xylenblau* [S], SJ 507, 508.
- 2% *Alizarinastrol* [By] SJ 856.
- 2% *Alizarinsaphirol* [By] SJ 858.
- 2% *Alizarindirektblau* [S].
- 2% *Nachtgrün*, *Patentgrün*, *Walkgrün*, *Neptungrün*, *Brillant-säuregrün*, *Benzylgrün*, *Brillantwalkgrün*, *Echtwollgrün*, *Erioviridin*, SJ 503.

Die hier und in den folgenden Versuchen genannten Farbstoffe bilden nur eine kleine Auswahl aus dem großen Gebiet der technisch wichtigen Säurefarbstoffe; es ist daher unbedingt zu empfehlen, deren Kenntniss durch das Studium der Musterkataloge der verschiedenen Farbenfabriken zu erweitern.

Ferner ist es instruktiv, an ein und demselben Farbstoff, z. B. 1% Xylenblau V oder AS [S], die Wirkung verschiedener Säuren zu studieren. Man verwende z. B. Schwefelsäure, Schwefelsäure + Na₂SO₄, fertiges Bisulfat, Ameisensäure, Essigsäure, Glykolsäure, Weinsäure, Zitronensäure, Milchsäure, und zwar a) in gleichen, b) in äquivalenten Mengen. Auch in letzterem Falle kann die Nuance nicht nur quantitativ, sondern auch qualitativ verschieden ausfallen, namentlich wenn derartige Färbungen im Zeugdruck gedämpft werden. Die chemische Natur der Säure bzw. ihres Anions ist demnach nicht immer gleichgültig.

Versuch 32.

Mittelmäßig egalisierende Säurefarbstoffe.

Bei weniger gut egalisierenden Farbstoffen pflegt man nicht sogleich Schwefelsäure zuzusetzen. Man gibt zum Färbebad 2% vom Wollgewicht Essigsäure; diese Angabe bezieht sich auf 100% ige Säure (Eisessig), doch wird dieselbe schon der bequemeren Abmeßbarkeit wegen in Form von 10% iger Essigsäure zugesetzt. Letzterer Grund fällt natürlich im Großbetrieb fort; die Angaben der technischen Hilfsbücher beziehen sich meist auf 40% ige oder 50% ige (8° Be.) Säure.

Außerdem werden auch hier wieder 5—10% (vom Wollgewicht) wasserfreies Glaubersalz resp. die doppelte Menge kristallwasserhaltiges Salz hinzugefügt.

Erst gegen Schluß des Färbens setzt man nach Bedarf 1—2% Schwefelsäure hinzu; zieht der Farbstoff auch ohne diese so gut wie vollständig auf, so verzichtet man natürlich auf den Zusatz.

Beispiele: 3% Säureviolett 7B (SJ 534), 3% Tartrazin (SJ 23), 4% Benzylbordeaux, 2% Tuchehtgelb GR, 3% Kitonechtorange, 2% Azorubin, 2% Wollrot E, 3% Ponceau S, 3% Roccellin, 4% Tuchehtrot, 3% Benzylviolett, 8% Säureschwarz [J].

3% Xylengelb 3G, 1% Xylenlichtgelb R [S].

3% Polarrot, Erioecht purpur, Erioecht blau, Solidblau (SJ 699), Säurereinblau, Erioreinblau, Grenadin, Säurefuchsin, Eriosolidgelb [G].

3% Echttrot B (SJ 112), Ponceau 6R, Kristallponceau (SJ 113) [B].

6% Amidonaphtholschwarz, 6% Alphyllblauschwarz, 3% Alizarindirektblau, 2% Alizarindirektgrün (letztere beide ganz ohne Schwefelsäure) [M].

2% Alizarinrubinol, Brillantdoppelscharlach, Kristallponceau 6R, Tuchrot, Walkrot SB, Supraminbraun R, Säureviolett, Alizarinuranol, Echtgrün und die meisten Schwarz, letztere 5—7% ig [By].

3% Lanacylblau [C].

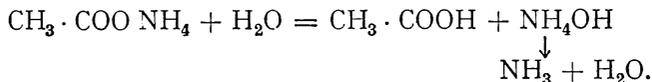
In essigsauerm Bade werden auch die meisten substantiven „Baumwollfarbstoffe“ auf Wolle gefärbt, soweit sie für letztere Verwendung finden.

Statt Essigsäure kann auch vielfach die stärkere Ameisensäure verwendet werden.

Versuch 33.

Schlecht egalisierende Farbstoffe.

Gewisse Farbstoffe ziehen beim Ansäuern der Flotte auch mit schwachen Säuren so rasch auf, daß sie nach den vorgenannten Methoden auf alle Fälle unegal färben würden. In diesem Falle färbt man anfangs im neutralen Bad und sorgt durch einen kleinen Kunstgriff dafür, daß sich ganz allmählich von selber eine schwache Azidität einstellt. Dies wird durch Zusatz von **Ammoniumazetat** zum Färbbad erreicht. Diese Verbindung wird als Salz einer schwachen Säure mit einer schwachen Base in wäßriger Lösung hydrolytisch in Säure und Base gespalten:



Da nun Ammoniak weit flüchtiger ist als Essigsäure, so entweicht es beim Erwärmen der Lösung allmählich, was sich während des Färbens durch den Geruch feststellen läßt. In gleichem Maße, wie das Ammoniak entweicht, wird die äquivalente Menge Essigsäure frei, welche den Farbstoff auf die Faser treibt. Nachdem der größte Teil des Farbstoffes aufgezo-gen ist, kann man im Bedarfsfall zum Schluß noch 1% Essigsäure (100% ig) zusetzen.

Nach dieser Methode werden z. B. folgende Farbstoffe gefärbt:

Die *Sulfonzyanine* [By] [B] oder *Tolylblau* [M], SJ 257, unsymmetrische Disazofarbstoffe des Typus: Metanilsäure → α -Naphthylamin → Phenyl-1,8-naphthylaminsulfosäure.

Sulfozyaninschwarz [By], SJ 265, 1-Naphthylamin-5-sulfosäure → α -Naphthylamin (resp. Clevesäure) → Phenyl-1·8-naphthylaminsulfosäure.

Tuchehtblau [J],

Sulfoninblau 5R extra [S],

Chloraminrot B, 3B, Chloraminechtrot F [S],

Säurewalkschwarz [G],

Biebricher Patentschwarz, Neupatentschwarz [K].

Darstellung von Ammonazetatlösung:

Man versetzt 105 ccm 25% iges Ammoniak mit 150 ccm 50% iger Essigsäure und verdünnt zum Liter. Die Lösung soll schwach alkalisch reagieren; andernfalls setzt man noch ein wenig Ammoniak zu. Die Lösung enthält 10 g Ammonazetat in 100 ccm. Der eigentümliche Geruch rührt von Spuren von Pyridinbasen her, welche im technischen Ammoniak enthalten sind. In fester Form bildet Ammonazetat zerfließliche Kristalle.

Beispiel: 3% *Sulfonzyanin* oder ein anderer der genannten blauen Farbstoffe. (Für die Schwarz nehme man 6—8%.) Zur schärferen Prüfung, ob die Färbung egal wird, nehme man ein rechteckiges Stück Wollstoff (Gabardine) 5 g, weil auf diesem, im Gegensatz zum Strang, die Fehler gleich ins Auge fallen. Man versetzt das kalte oder lauwarne, nötigenfalls mit etwas Essigsäure korrigierte Wasser mit 5% Glaubersalz und 5% Ammoniumazetat (= 2,5 ccm der 10% igen Lösung), bezogen auf das Wollgewicht, hält 20 Minuten lauwarm, treibt dann langsam zum Kochen und kocht $\frac{1}{2}$ —1 Stunde, wobei man nach Bedarf noch 1—2% Essigsäure zusetzt.

Während des Färbens kann man durch den Geruch das Entweichen von Ammoniak feststellen. Nach Spülen, Trocknen und Bügeln prüfe man das Stück auf Egalität (evtl. unruhige Färbung).

Da die Sulfonzyanin-Klasse bei einfacher Färbeweise gut wasch-, walk- und lichtecht ist, findet sie ausgedehnte Verwendung in der Wollfärberei.

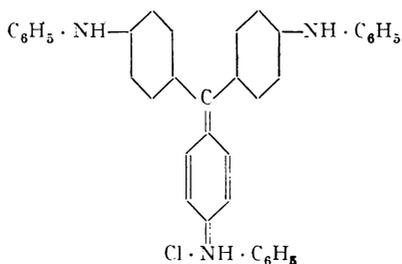
Die genannte Methode, welche man als „Färberei im neutralen Bade“ bezeichnet, wird in der Apparatefärberei bisweilen auch bei anderen Farbstoffen zu Beginn angewendet, um größere Gewähr für Egalität zu geben; später setzt man nach Bedarf Säure zu.

Infolge der Neutralität des Bades können die Sulfonzyanine auch mit substantiven Farbstoffen zusammen verwendet werden.

Versuch 34.

Alkaliblau.

Wenn man Fuchsin oder Rosanilinbase mit Anilin und Benzoesäure erhitzt, so wird es unter Abspaltung von Ammoniak phenyliert und es entsteht das alkohollösliche *Spritblau* (SJ 521). Ist man von reinem (nicht methylsubstituiertem) Pararosanilin ausgegangen, so treten nur drei Phenylgruppen ein; der (ebenfalls nur in Alkohol lösliche) Farbstoff wird dann als *Lichtblau* oder Diphenylaminblau (SJ 520) bezeichnet. Er hat in Form seines Chlorhydrates die Formel



und bildet samt seinen Sulfosäuren die Gruppe des *Anilinblau*.

Sulfiert man das spritlösliche Lichtblau oder Spritblau unter milden Bedingungen (10fache Menge konzentrierte Schwefelsäure bei 35°), so tritt nur eine Sulfogruppe ein; die entstehende Mono-sulfosäure ist (im Gegensatz zu den stärker sulfiierten Produkten) in Wasser schwer löslich, aber gut in Alkalien oder Ammoniak und heißt daher *Alkaliblau* (SJ 536). Sie ist als Natriumsalz im Handel und wird, was bei Wollfärbungen im allgemeinen selten ist, schwach alkalisch unter Zusatz von etwas Soda oder Borax gefärbt, da sie dann die Faser gleichmäßiger durchdringt.

Durch die Alkalität des Bades wird der Farbstoff nun mehr oder weniger entfärbt, was wohl auf Bildung der Pseudobase zurückzuführen ist. Trotzdem zieht er gut auf Wolle auf, aber nur schwach hellblau. Bringt man diese „Pseudofärbung“ nachträglich in ein schwefelsaures Bad, so wird die Färbung „entwickelt“; sie schlägt momentan in ein intensives Blau um.

Beispiel einer 2%igen Färbung: Man verwendet sodakorriertes Wasser, setzt 1% (vom Wollgewicht) wasserfreie Soda resp. die entsprechende Menge einer vorrätigen Lösung und die berechnete Menge Farbstoff¹ zu, geht lauwarm mit 5 g genetztem Wollstrang ein, erwärmt langsam bis zum Kochen und kocht 1/2 Stunde; dann wird kalt gespült.

¹ Falls man sich zunächst eine Stammlösung des Farbstoffes bereitet, so setzt man ihr bereits die erforderliche Sodamenge zu.

Man teilt nun den Strang und bewahrt die eine Hälfte als solche auf; die andere Hälfte wird in ein heißes Bad gebracht, das 5% (vom Wollgewicht) Schwefelsäure enthält. Sofort beim Eingehen färbt sich der Strang durch Rückbildung des chinoiden Farbstoffes intensiv blau. Nach $\frac{1}{2}$ Stunde wird gespült und getrocknet.

An Stelle der Soda können beim Färben auch andere schwach alkalische Salze verwendet werden, z. B. 2—4% Borax oder 3 bis 5% Wasserglas. Das Absäuern kann statt mit Schwefelsäuren auch mit sauer reagierenden Salzen, Zinntetrachlorid oder Alaun stattfinden, wobei — wohl infolge von Lackbildung — die Walkechtheit der Färbung erhöht wird. Alkaliblau zeichnet sich durch Reinheit und Brillanz seiner Färbung, auch bei künstlichem Licht, aus. Es wird viel für Wolle und Wollseide verwendet.

Alkaliviolett (SJ 532) kann wie Alkaliblau gefärbt werden, wird aber meist im neutralen Glaubersalzhaltigen Bade gefärbt, dem man evtl. zum Schluß etwas Essigsäure zusetzt.

Versuch 35.

Weitere Farbstoffe der Anilinblau-Gruppe.

Ergänzen wir die vorgenannten Farbstoffe durch ihre weiteren Sulfosäuren, so erhalten wir folgende technische Produkte:

Ohne Sulfogruppe: *Lichtblau*, *Spritblau*.

Monosulfosäure: *Alkaliblau*.

Gemisch von Mono- und Disulfosäure: *Methylblau für Seide* [K], [M], *Seidenblau* [By], *Marineblau B* [J].

Disulfosäure: *Wasserblau* (da sie im Gegensatz zur Monosulfosäure in Wasser löslich ist) oder *Reinblau*.

Trisulfosäure: *Helvetiablau* [G]. Viele technische Produkte, wie Baumwollblau, sind Gemische von Di- und Trisulfosäure.

Der Name „Baumwollblau“ rührt davon her, daß diese Farbstoffe nicht nur auf Wolle und Seide, sondern auch auf tannierte Baumwolle aufziehen. Neben dem Säurefarbstoffcharakter sind also die Eigenschaften des ursprünglichen basischen Triphenylmethanfarbstoffes erhalten geblieben.

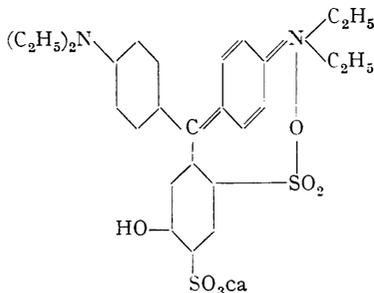
Beispiele: 1% *Wasserblau oder Reinblau auf Wolle*. Man färbt anfangs schwach essigsauer, schließlich nach Bedarf schwefelsauer. Vorsicht wegen schlechten Egalisierens! Daß die Färbungen nicht alkaliecht sind, kann man schon aus dem Verhalten des Alkaliblau schließen.

1% *Helvetiablau oder Baumwollblau auf tannierter Baumwolle*. Man färbt, wie früher für basische Farbstoffe angegeben, setzt aber in Anbetracht der sauren Gruppen noch 10% Alaun zu. (Vgl. die Baumwollfärbungen mit Eosinfarbstoffen S. 49.)

Versuch 36.

Alkaliechtheit saurer Triphenylmethanfarbstoffe mit orthoständiger Sulfogruppe.

Im Jahre 1888 wurde von *Hermann* das *Patentblau* [M] (SJ 543) gefunden, ein grünliches Blau, welchem nach heutigen Anschauungen folgende Konstitution zukommt:



Es ist im Gegensatz zu anderen Triphenylmethanfarbstoffen gegen kaltes Alkali beständig. Für diese Eigenschaft hielt man anfangs die metaständige Hydroxylgruppe für wesentlich, bis *Sandmeyer* zeigt, daß die Alkaliechtheit eine Folge der in *Orthostellung* zum Methankohlenstoffatom eingetretenen Sulfogruppe ist. Man pflegt daher eine Stabilisierung des Moleküls durch Ringschluß infolge innerer Salzbildung im Sinne obiger Formel anzunehmen. In der Tat konnte *Sandmeyer* z. B. zeigen, daß sich die Farbsäure des Patentblau wie eine einbasische Säure verhält.

Wenn hier der Einfluß der Orthostellung auch feststeht, so ist doch die von *P. Pfeiffer* (B. **55**, 1762) an der bisher üblichen Formulierung innerer Salze und Betaine geübte Kritik auch hier sehr zu beachten. Übrigens erscheinen auch da, wo es sich nicht um innere Salze handelt, manche der üblichen ringförmigen Farbstoffformeln reformbedürftig; vgl. z. B. Toluylenbraun (SJ 285), Sonnengelb (SJ 9), Mikadoorange (SJ 11).

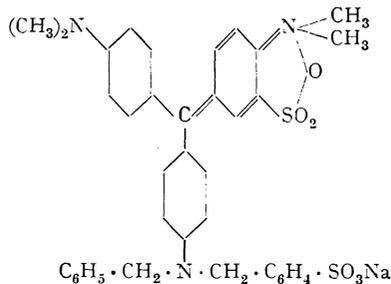
Ähnliche Eigenschaften haben diejenigen sauren Triphenylmethanfarbstoffe, welche o-Sulfobenzaldehyd (dargestellt aus o-Chlorbenzaldehyd und Natriumsulfit) und Benzaldehyd-o-p-disulfosäure als Kondensationskomponente enthalten; auch o-Chlorbenzaldehyd und ähnliche orthosubstituierte Benzaldehyde zeigen gute Eigenschaften als Farbstoffkomponente.

Zum Studium dieser Farbstoffklasse mache man folgende Ausfärbungen auf 5 g Wollstoff (Gabardine); sie egalisieren durchwegs gut, so daß sie mit 2—5% Schwefelsäure und 10% Glaubersalz gefärbt werden können.

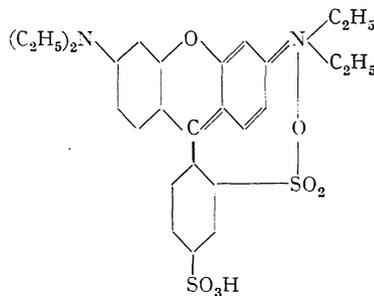
2 % *Patentblau V* [M], SJ 543, Formel siehe oben.

2,5% *Xylenblau VS* [S], SJ 507, aus 2·4-Disulfo-5-methylbenzaldehyd und 2 Mol. Diäthylbenzylanilin.

- 2,5% *Xylenblau AS* [S], SJ 508, analog mit Äthylbenzylanilin.
- 3 % *Erioglauzin* [G], SJ 506, aus o-Sulfobenzaldehyd und Äthylbenzylanilinsulfosäure.
- 3 % *Eriocyanin* [G] SJ 531, aus Tetramethyldiamidobenzhydrosulfosäure und Dibenzylanilinsulfosäure. Hier übt die Sulfogruppe in Orthostellung zur Amingruppe eine ähnliche Wirkung aus wie diejenige im Ortho-Sulfobenzaldehyd der vorgenannten Farbstoffe, etwa entsprechend der Konstitution:



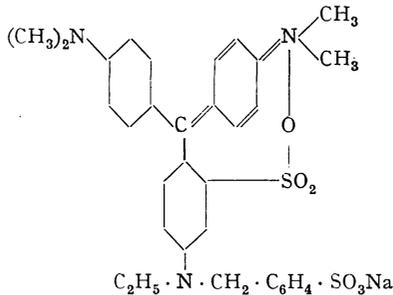
3% *Xylenrot B* [S], *Brillantkitionrot B* [J], *Sulforhodamin B* [M], SJ 579, aus o-p-Disulfobenzaldehyd und 2 Mol. Diäthylm-amidophenol.



Man beachte die Ähnlichkeit mit Rhodamin hinsichtlich Konstitution und Färbung.

- 2% *Cyanin* [M], SJ 544, Oxydationsprodukt des Patentblau.
- 2% *Cyanol* [C], SJ 546, ähnlich wie Patentblau, aber mit anderer Verteilung der Alkylgruppen. Identisch mit den Patentblau sind die *Neptunblau* [B], *Brillantsäureblau* [By], *Tetracyanole* [C].

2% *Echtsäureviolett 10B* [By] SJ 528



ist ein Säurefarbstoff, der etwa dem basischen Kristallviolett entspricht und durch die ortho-Sulfogruppe alkaliecht ist.

Ähnlich wie in der Patentblaugruppe dürfte bei einigen grünen und blauen Diphenyl*naphthyl*methanfarbstoffen vom Typus des Wollgrüns (SJ 566) eine *periständige* Sulfogruppe die Alkaliechtheit etwas verbessern.

Echtheitsvergleiche: Man vergleiche Ausfärbungen der folgenden Farbstoffe auf Wollstoff, indem man sie mit Ammoniak, Soda, Natronlauge verschiedener Stärke und Ätzkalkbrei betupft.

1. *Erioglaucin* [G] SJ 506 oder *Patentblau* [M] oder *Xylenblau* [S] SJ 508, *Xylenechtgrün* usw. vergleiche man z. B. mit einem gewöhnlichen *Säuregrün*, etwa SJ 502, 504, welches keine ortho-Sulfogruppe enthält. Das analoge Produkt mit o-Chlorbenzaldehyd: *Nachtgrün* [t. M.], *Benzylgrün B* [J], *Neptungrün SG* [B], *Erioviridin* [G] SJ 503, *Brillantsäuregrün 6B* [By], *Brilliantwalkgrün B* [C], nimmt hinsichtlich Alkaliechtheit eine Mittelstellung ein.

2. *Echtsäureviolett 10B* [By] SJ 528 verglichen mit *Säureviolett 6B* [By], [A], SJ 529.

3. *Eriocyanin* [G], SJ 531 verglichen mit *Alkaliviolett*, SJ 532.

4. Man stelle sich nach der Literatur (z. B. *Schultz'* Tabellen) weitere Paare von Farbstoffen zusammen, welche sich hinsichtlich Alkaliechtheit unterscheiden, aber in ihrer Nuance oder Konstitution einander ähnlich sind. Hierbei wird man übrigens graduelle Abstufungen finden, die sich nicht immer scharf mit Regeln erklären lassen; die Beziehungen zwischen Echtheit und Konstitution sind eben noch verwickelter als diejenigen zwischen Farbe und Konstitution.

5. Bei manchen alkaliunechten Farbstoffen beobachtet man mit Ammoniak eine Entfärbung, worauf beim Eintrocknen oder Erwärmen und Entweichen des Ammoniaks die Färbung wiederkehrt.

Versuch 37.

Einfluß der Sulfogruppe auf die Farbnuance.

Während in den meisten Fällen die Nuance eines Farbstoffes durch Sulfierung nicht wesentlich verändert wird, gibt es einzelne beachtenswerte Fälle, in welchen diese Gruppe in bestimmter Stellung die Nuance erheblich modifiziert.

1. Am bekanntesten ist wohl der Unterschied in den durch Kupplung von diazotierten Anilinderivaten mit G-Säure und R-Säure (Formeln?) erhaltenen Orange. Man vergleiche eine Ausfärbung von *Orange G*, SJ 38 (Anilin \rightarrow G-Säure) mit einer solchen von *Anilin* \rightarrow R-Säure; dazu nehme man weiterhin noch *Orange II*, SJ 145 (Sulfanilsäure \rightarrow β -Naphthol).

2. In der Patentblaugruppe (vgl. voriges Kapitel) ist mit der Orthosulfogruppe die blaue Farbe gleichzeitig mit der Alkaliechtheit aufgetreten; die Para-monosulfosäure ist grün.

3. *Eriocyanin A* (SJ 531) ist blau; fehlt die o-Sulfogruppe in der Tetramethyldiamidobenzhydrol-Komponente, so entsteht Violett (Typus des *Alkaliviolett*, SJ 532).

Erklärungsversuche? Teilweise Lähmung eines Chromophors bei 1., eines Auxochroms bei 2. und 3.? Man denke hierbei an die bekannte Erklärung für den Farbunterschied zwischen Kristallviolett und seinem Chlormethyl-Anlagerungsprodukt Methylgrün, SJ 519. Genauere Studien über den Einfluß der Sulfogruppe sind neuerdings von *Fierz* und *Meuly* ausgeführt worden. Vgl. *W. Meuly*, Helv. **6**, 931 und Diss. „Über den Einfluß der Sulfogruppe in den Azofarbstoffen usw.“ E. T. H. Zürich 1923.

Versuch 38.

Säurefarbstoffe der Anthrachinonreihe.

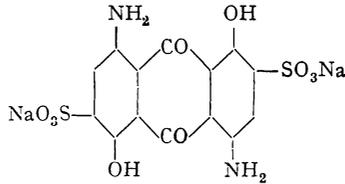
Die Sulfosäuren von Amino- und Oxyanthrachinonen sind als Säurefarbstoffe wegen ihrer Echtheit von besonderem Wert, jedoch teurer als die Azo- und Triphenylmethanfarbstoffe. Sie sind von sehr guter Lichtechtheit, auch die anderen Echtheitseigenschaften und das Egalisiervermögen sind fast durchwegs gut, so daß sie für Kleiderstoffe, Möbelstoffe, Teppichgarne usw. verwendet werden.

Bei vielen kann die Echtheit, namentlich die Walkechtheit durch Nachchromieren noch verbessert werden; doch seien vorerst nur solche genannt, welche als gewöhnliche Säurefarbstoffe gebraucht werden können.

Die folgenden Ausfärbungen werden mit 2—5% Schwefelsäure und 10% Glaubersalz gemacht. Man geht lauwarm ein und fügt einen Teil der Säure erst nach halbstündigem Kochen zu. Einzelne Farbstoffe, welche mit 2—5% Essigsäure gefärbt werden und erst gegen Schluß nach Bedarf stärkere Säure erhalten, sind als solche bezeichnet.

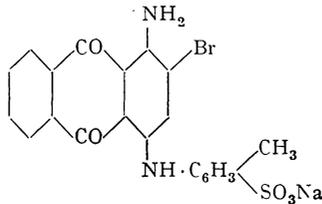
Beispiele:

2% *Alizarinsaphirol B* [By], blau, SJ 858,



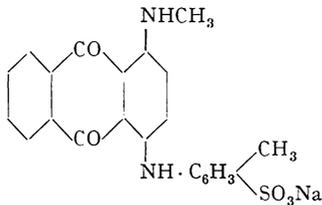
2% *Alizarindirektblau* [S],

2% *Alizarinreinblau B* (By), essigsauer zu färben, SJ 855,

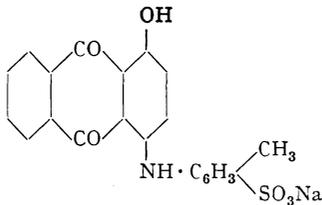


2% *Alizarincölestol R* [By], essigsauer zu färben, blau,

2% *Alizarinastrol B* [By], SJ 856, grünlich blau,



2% *Alizarin-Irisol R* [By], violettblau, SJ 852,



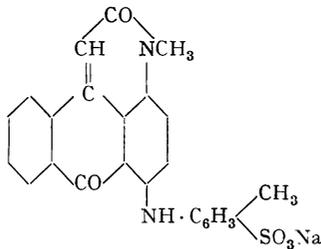
Hier bewirkt das „isolierte“ Hydroxyl Alkaliunechtheit, im Gegensatz zum alkaliechten Saphirol (Schutz durch die Ortho-sulfogruppe) und Reinblau (Ersatz durch Amido).

2% Alizarin-Uranol,

2% Anthrachinonviolett [B], SJ 853,

Cyananthrol [B], SJ 859, 860.

2% Alizarinrubinol R und 3G sind rote Farbstoffe mit angelagertem Pyridonkern



2% Anthrachinongrün [B], SJ 864 und -blaugrün, SJ 863.

Es gibt auch Säurefarbstoffe der Indanthrenklasse, z. B. Indanthrenblau WB [B], doch gehören die meisten Indanthrenfarbstoffe und zahlreiche andere Anthrachinonfarbstoffe der Klasse der Küpenfarbstoffe an.

Versuch 39.

Weitere Echtheitseigenschaften von Wollfarbstoffen; Effektfäden.

Neben den früher besprochenen Echtheitseigenschaften, Licht-, Wasser-, Wasch-, Säure-, Alkali- und Schwefelechtheit und dem Egalisiervermögen seien noch folgende besprochen:

Reibecktheit: Sie wird durch kräftiges Reiben einer Ausfärbung über weißem Stoff geprüft.

Dekaturechtheit: Die Ware muß die beim Dekatieren übliche Behandlung mit Dampf vertragen. Das Dekatieren bezweckt, den beim vorhergehenden Pressen erzeugten Glanz zu fixieren und das spätere Eingehen der Stückware zu verhindern.

Karbonisierrechtheit: Die Wolle enthält oft pflanzliche Bestandteile, Kletten usw., welche sich im Schafspelz festgesetzt haben und mechanisch nicht völlig entfernbare sind; sie werden chemisch durch Imprägnieren mit Schwefelsäure oder sauren Salzen und Erhitzen im Karbonisierofen oder auf heißen Trommeln zerstört, indem sie infolge ihrer Säureempfindlichkeit verkohlen oder zu Pulver zerfallen; die Schwefelsäure wird schließlich wieder gewaschen. Soll die Behandlung bei gefärbter Ware vorgenommen werden, so müssen demnach die Färbungen „karbonisierrecht“ sein; dies ist also eine besondere Art der Säureechtheit.

Pottingecktheit ist die Echtheit gegen heißes Wasser; die Farben dürfen nicht auslaufen. Man läßt zur Prüfung den gefärbten Strang, mit weißer Wolle und Baumwolle verflochten,

2 Stunden in der 60fachen Menge Wasser von 90° liegen und beobachtet sowohl die Schwächung der Farbe wie vor allem das Abbluten auf die weiße Faser. Gefärbten Stoff legt man gemeinsam mit weißem Stoff ein.

Unter „Entgerbern“ versteht man eine Reinigungsoperation, welche meist mit Soda ausgeführt wird; Echtheit gegen Entgerbern ist also Sodaechtheit.

Von der wichtigen Walkechtheit wird beim Nachchromieren die Rede sein.

Von praktischer Bedeutung ist noch das Verhalten gegen Effektfäden, das zwar eigentlich keine „Echtheitseigenschaft“ ist, aber zur Charakterisierung eines Farbstoffes gehört. Bisweilen werden Wollgewebe mit Fäden von Baumwolle, Kunstseide oder echter Seide durchzogen, die in der Regel nicht mitgefärbt werden sollen. Ob und inwieweit dies erreicht wird, hängt von dem Affinitätsverhältnis des Farbstoffes zu den verschiedenen Fasern ab, aber auch sehr wesentlich von der Färbeweise. In saurem Bad werden Baumwoll- und Kunstseideeffekte meist rein bleiben, während sie bei neutralem Färben oft, wenn auch mehr oder weniger schwach, mitgefärbt werden. Der entgegengesetzte Effekt, nämlich die Mitfärbung der Baumwolle, ist auch zuweilen erwünscht, nämlich in der Halbwoolfärberei.

Man prüfe das Verhalten gegen Effektfäden, indem man den zu färbenden Wollstoff mittels einer großen Nähnaedel (Packnaedel) mit Fäden oder besser Fadenbündeln von weißer Baumwolle, Kunstseide und echter Seide durchzieht.

Man prüfe solche durchzogene Stücke durch Färben a) mit Säuregrün, b) mit Wasserblau.

Versuch 40.

Säureschwarz auf Wolle.

Von den Azofarbstoffen sind die sekundären Disazofarbstoffe in der Regel dunkelviolett bis schwarz, wenn sie ein Naphthalinderivat als „Mittelkomponente“ enthalten; die Endkomponente ist meist ebenfalls ein Naphthol- oder Naphthylaminderivat, bisweilen ein substituiertes m-Phenylendiamin.

Um ein richtiges tiefes Schwarz zu färben, muß man naturgemäß mehr Farbstoff nehmen als bei bunten Farben; von den technischen Produkten genügen in der Regel 5—8%ige Ausfärbungen; zu große Farbstoffmengen geben jedoch oft ein unschönes „bronzirtes“ Schwarz. Einige Schwarz eignen sich in schwächerer Prozentigkeit für Grau, einige für Blaugrau, Violettgrau oder Grüngrau. Man übe sein Auge an den Musterkatalogen darin, auch im Schwarz noch Nuancen zu unterscheiden. Beliebt sind die blaustichigen Schwarz, während rotstichige oft als unschön empfunden werden; sie können auch durch Zusatz anderer Farb-

stoffe (Gelb, Orange usw.) nüanciert werden. Die wäßrigen Lösungen sind meist dunkelviolet oder dunkelgrün. Man färbe beispielsweise folgende Marken, wobei gut umgezogen werden muß, da einige Schwarz schwer egalisieren.

8% *Säureschwarz HA* [J] = Naphtholblauschwarz [C] (Nitranilin → H-Säure ← Anilin) in schwefelsaurem Bad.

7% *Echtsulfonschwarz F* [S], SJ 264 = Naphthionsäure → H-Säure → β-Naphthol, in schwefelsaurem Bad, tiefschwarz.

6% *Säureschwarz VS* [G], anfangs mit 2—3% Essigsäure und 10% Glaubersalz, später 1—2% Schwefelsäure.

Nerol [A] (p-Amidodiphenylaminsulfosäure → α-Naphthylamin → Nevile-Winther-Säure und Analoga).

Palatinschwarz [B], SJ 220, Sulfanilsäure (sauer) → 1-Amido-8-naphthol-4-sulfosäure ← α-Naphthylamin (alkalisch); schwefelsauer zu färben.

Carbonschwarz [M], *Naphtholschwarz* [C], SJ 272, 2-Naphthylamin-6·8-disulfosäure → α-Naphthylamin → R-Salz, schwefelsauer zu färben.

Sulfonzyaninschwarz [By], bereits S. 57 erwähnt, neutral, d. h. mit Ammonazetat zu färben.

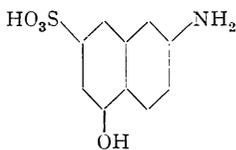
8% *Tuchechtschwarz* [J], neutral bis essigsauer zu färben.

Die im neutralen Bad aufziehenden Farbstoffe werden auch im Einbadverfahren für Halbwolle verwendet (vgl. diese). Das auf Baumwolle viel gefärbte Anilinschwarz wird für Wolle nicht verwendet, hingegen sind sehr wichtig die in den nächsten Kapiteln zu besprechenden nachchromierbaren oder auf Chrombeize ziehenden Schwarz.

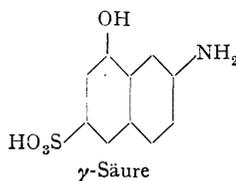
Versuch 41.

Auftreten von Baumwollaffinität durch Einführung von J- oder γ-Säure als Schlußkomponente.

Einer Reihe von Dis- und Trisazofarbstoffen, welche nach ihrem konstitutionellen Typus als saure Wollfarbstoffe erscheinen, kann man direkte Affinität zur Baumwolle erteilen, wenn man als Schlußkomponente J- oder γ-Säure wählt; erstere ist in diesem Sinne die wirksamere.



J-Säure
2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure

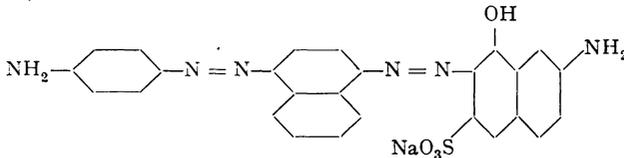


γ-Säure
2-Amino-8-naphthol-6-sulfosäure

Die substantive Natur der J-Säurefarbstoffe hängt nach *König* und *Haller*¹ wahrscheinlich damit zusammen, daß dieselben als Amphi-Naphthochinonderivate reagieren können. *Woroshtzow*² bringt allgemein den substantiven Charakter von gewissen Naphthalin-Azofarbstoffen mit den „chinoiden Stellungen“ des Naphthalinkerns in Zusammenhang.

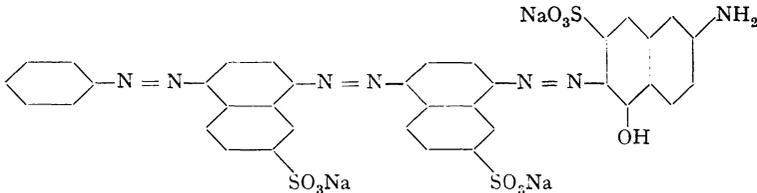
Beispiele:

Nyanzaschwarz [A], SJ 245, p-Phenylendiamin → α -Naphthylamin → γ -Säure.



Man färbe auf 10 g gewöhnlichem Baumwollstrang nach der für substantive Farbstoffe üblichen Methode. Eine weitere Färbung mache man auf 5 g Wollstrang im neutralen Bade.

2% *Benzolichtblau* [By] = Anilin → Cleve-Säure → Cleve-Säure → J-Säure; auf Baumwolle.



VI. Nachchromierung und „gleichzeitige“ Chromierung saurer Wollfärbungen.

Allgemeines über Nachchromierung saurer Wollfarbstoffe.

Unter Nachchromieren versteht man die Nachbehandlung einer Färbung mit Chromsalzlösungen, wobei man entweder Chromsalze, z. B. Chromalaun oder Fluorchrom oder weit häufiger Kaliumdichromat („Chromkali“) verwendet. Der Vorzug des letzteren besteht zum Teil in seiner langsameren und daher gleichmäßigeren Wirkung, indem es durch die reduzierend wirkende Wolle erst allmählich beim Kochen in Chromisalz verwandelt wird; zum Teil ist auch, wenigstens bei manchen Farbstoffen, seine oxydierende Wirkung direkt erwünscht, indem wahrscheinlich neue Chinongruppen im Farbstoffmolekül gebildet werden.

¹ Journal f. prakt. Chemie **101**, 39.

² Revue générale d. matières col. **1924**, 34.

Bei geeigneter Konstitution des Farbstoffes entstehen hierbei sehr stabile innerkomplexe Farbstoff-Chromsalze, die sich — das ist der Hauptzweck des Chromierens — durch besondere Echtheitseigenschaften, namentlich Walkechtheit, auszeichnen. Hand in Hand damit geht speziell bei den o-Oxy-azofarbstoffen usw. eine Änderung der Nuance im Sinne der Farbvertiefung, beispielsweise von rotbraun nach blau, so daß wir bei nachchromierten Färbungen vorwiegend tiefere Nuancen antreffen, bei Salizylsäurederivaten jedoch auch gelb. In der Regel wird man sagen können, daß ein starker Farbumschlag beim Chromieren auch auf tiefere Veränderung im Molekülbau hindeutet (Oxydation, Auftreten neuer Chromophore durch andere Valenzverteilung, Komplexbildung).

In chemischer Hinsicht haben wir hier bereits einen Übergang zu den Beizenfarbstoffen, doch versteht der Färber unter Beizenfarbstoffen im engeren Sinne nur diejenigen, die eine vorherige Beize der zu färbenden Faser erfordern (Färben auf „Vorbeize“ oder auf „Chromsud“). Letzterem Verfahren gegenüber hat das Nachchromieren saurer Wollfarbstoffe den Vorteil, daß die Färbungen, wohl infolge des langsameren Verfahrens, oft besser egalieren und meist noch etwas echter sind als die auf Vorbeize oder nach dem Verfahren der „gleichzeitigen Chromierung“ erzeugten.

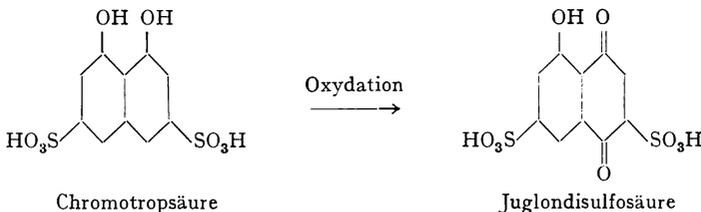
Zum Nachchromieren eignen sich speziell solche Säurefarbstoffe, welche eine „beizenziehende“ Gruppe, z. B. Salizylsäure im Molekül haben, und die Orthooxyazofarbstoffe. Näheres hierüber vgl. bei den eigentlichen Beizenfarbstoffen.

Versuch 42.

Chromotropsäure und Chromotrop.

Ein instruktives, einfaches Beispiel für die bisweilen auftretende oxydierende Wirkung des Dichromats ist das Färben mit Chromotropsäure = 1·8-Dioxynaphthalin-3·6-disulfosäure, die als „*Chromogen I*“ [M] in Form ihres sauren Natriumsalzes im Handel ist.

Diese Verbindung ist an sich kein Farbstoff, sondern ist nahezu farblos, zieht aber infolge ihrer Sulfogruppe im sauren Bad auf Wolle (farblos) auf. Beim Nachchromieren auf der Faser entsteht infolge Oxydation ein echtes Braun, der Chromlack der Juglondisulfosäure:



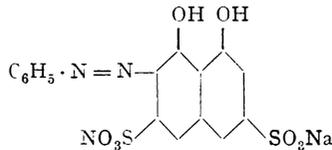
Als analoges Beispiel aus der Natur sei das nicht sulfierte Juglon erwähnt, welches aus dem Hydrojuglon (1,4,5-Trioxynaphthalin) der Schale von Walnüssen (*Juglans regia*) an der Luft entsteht.

(In manchen anderen Fällen dürfte die Oxydation von α -Naphtholderivaten zu Dinaphtholen führen.)

Ausführung: 5 g Wollstrang werden genetzt und mit 5% *Chromogen I* [M], SJ 777, in Gegenwart von 10% Glaubersalz und 4% Schwefelsäure, wie bei Säurefarbstoffen üblich, behandelt. Nach einstündigem Kochen läßt man etwas abkühlen, setzt 3% Kaliumdichromat zu, erhitzt wieder und kocht noch $\frac{1}{2}$ —1 Stunde.

(Die Griesheimer „Chromogene“ B und Vo sind rote Azofarbstoffe, die beim Nachchromieren blau werden.)

Chromotrop 2R [M], SJ 40, Anilin \rightarrow Chromotropsäure



1% ige Färbung auf 5 g Wollstrang mit 5% kalziniertem Glaubersalz und 2—4% Schwefelsäure. Wenn der rote Farbstoff aufgezogen ist, kühlt man das Bad auf etwa 60° ab. Der Strang wird geteilt und die eine Hälfte als Muster aufbewahrt, die andere Hälfte im gleichen Bad unter Zusatz von 3% Kaliumdichromat (bezogen auf 2½ g Wolle!) noch $\frac{1}{2}$ —1 Stunde gekocht, wobei sie violett wird. An diesem Beispiel wurde das Nachchromierungsverfahren zuerst angewandt und auch die Bedeutung der Peristellung erkannt. Der Farbumschlag hat der Chromotropsäure zu ihrem Namen verholfen. Allerdings ist heute beim Chromotrop 2R mehr die direkte rote Färbung von Wert, speziell als klarer lichtechter Egalisierungsfarbstoff; zum Nachchromieren sind andere billigere Marken im Handel.

Versuch 43.

Weitere Chromierungsfarbstoffe.

Die nachchromierbaren Farbstoffe spielen eine hervorragende Rolle in der Wollechtsfärberei und werden auf loser Wolle, Kammzug, Kammgarn usw. zwecks Herstellung von allen Anforderungen genügenden Kleiderstoffen gefärbt. Manche sind in direkter Färbung wertlos und werden nur nachchromiert verwendet.

Die Nachchromierbarkeit wird in der Regel auch im Namen des Farbstoffes zum Ausdruck gebracht; so gehören hierher: die

Eriochromfarben [G],
Säurealizarinfarben [M],
Chromechtfarben [A], [J],

Omegachromfarben [S],
Palatinchromfarben [B],
Anthrazenchromfarben [C],
Domingochromfarben [K].

Einzelne *Diamantfarben* [By], während andere auf Vorbeize gefärbt werden.

Es sei darauf hingewiesen, daß technische Benennungen wie Alizarin- oder Anthrazenfarben keineswegs den Schluß erlauben, daß es sich hier um Anthrazen- resp. Anthrachinonderivate handelt; es soll darin nur äußerlich auf ihre färberische Ähnlichkeit mit den bekannten Beizenfarbstoffen der Alizingruppe hingewiesen werden.

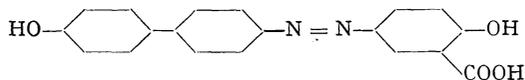
Man färbt zunächst nach Art der Säurefarbstoffe mit 10% kalziniertem Glaubersalz und 2—5% Schwefelsäure resp. anfangs Essigsäure, falls der Farbstoff schwer egalisiert; wenn der Farbstoff möglichst vollständig aufgezo-gen ist, läßt man die Flotte etwas abkühlen oder gibt etwas kaltes Wasser zu und versetzt mit 1—3% (vom Wollgewicht) Kaliumdichromat (in einzelnen Fällen auch mehr), worauf wieder eine Stunde gekocht wird. In der Regel genügt als Dichromatmenge die Hälfte der angewandten Farbstoffmenge, doch richte man sich streng nach den Vorschriften, da manche Farbstoffe durch Überchromieren angegriffen, durch Unterchromieren nicht genügend entwickelt werden. Einige verlangen auch Entkalkung des Wassers mit Ammonoxalat. Infolge der langen Kochdauer ziehe man nicht zu viel um, da sonst Verfilzung eintritt.

Beispiele: Gelb:

2% *Echtbeizengelb GI* [B] = *Anthrazengelb C Pulver* [C], [By] = *Säurealizingelb RC* [M], SJ 294 (Thioanilin → 2 Mol. Salizylsäure); langsam färben, was Säurezusatz und Erwärmung betrifft, nachher 1% Chromkali.

2% *Eriochromgelb 6G* [G]. Eingehen bei 50—70° unter Zusatz von 2—3% Essigsäure oder 1% Ameisensäure (85% ig), nach halbstündigem Kochen 1—2% Schwefelsäure, nach weiterem halbstündigem Kochen 1% Chromkali; durch halbständiges Kochen fertigstellen.

2% *Diamantflavin G* [By] SJ 102, Oxydiphenylazosalizylsäure



nachbehandelt mit 1% Chromkali.

2,5% *Beizengelb O* [M], SJ 177, 2-Naphthylamin-6-sulfosäure → Salizylsäure, mit 5% kalziniertem Glaubersalz und 4% Schwefelsäure, nachher 3% Chromkali. Verwandt damit sind Alizarin-gelb G [S] (z. B. 3% ige Färbung mit 5% kalziniertem Glaubersalz

und $\frac{1}{2}$ — $2\frac{1}{2}$ % Ameisensäure; nach einstündigem Kochen Abkühlung auf 75° , Zusatz von $\frac{3}{4}$ % Chromkali, $\frac{3}{4}$ Stunden Kochen). Identisch sind ferner *Chromechtgelb* [A], *Chromgelb D* [By], *Walkgelb G* [L], *Salizingelb D* [K], *Beizengelb* [B], *Anthrazengelb BN* [C].

Rot: 3% *Eriochromrot B* [G], SJ 29, 1-Amido-2-naphthol-4-sulfosäure \rightarrow Phenylmethylpyrazolon. Egalisiert gut, direkte Färbung rötlich braungelb, mit $1\frac{1}{2}$ % Chromkali nachbehandelt karmoisinrot. (Die Färbung auf Vorbeize gibt übrigens eine vollere Nuance und ist in diesem Falle ebenso echt.)

Ähnlich ist *Omegachromrot* [S]; die 3%ige Färbung ist mit 1% Chromkali nachzubehandeln.

3% *Säureanthrazenrot 3B* [By], SJ 400, Tolidin-disulfosäure \rightarrow 2 Mol. β -Naphthol. Mit 1% Chromkali nachzubehandeln. Identisch ist *Walkscharlach 4R konz.* [M] und *Floridarot R* [L].

3% *Säurealizarinrot B* [M], SJ 202, Anthranilsäure \rightarrow R-Säure. Mit 5% kalziniertem Glaubersalz und 4% Schwefelsäure, Nachbehandlung mit 2% Chromkali. Identisch ist *Palatinchromrot B* [B].

Für Wolle geeignet ist auch der auf S. 22 erwähnte substantive Baumwollfarbstoff Diaminechtrot F, Direktechtrot F, Chloraminechtrot F, Oxamin-, Diphenylechtrot. 3%ige Färbung in saurem Bad, mit 2% Chromkali nachbehandelt.

Braun: 2,5% *Chromechtbraun V* [J], mit 5% kalziniertem Glaubersalz und $\frac{1}{2}$ — $2\frac{1}{2}$ % Ameisensäure gefärbt, mit $1\frac{1}{2}$ % Chromkali nachbehandelt.

Blau: 3% *Eriochromazurool* [G], SJ 551, Triphenylmethanfarbstoff aus o-Chlorbenzaldehyd und 2 Mol. Salizylsäure; letztere Komponente macht ihn nachchromierbar. Die direkte Färbung mit 1—3% Ameisensäure ist bordeauxrot; durch Nachbehandlung mit $1\frac{1}{2}$ % Chromkali leuchtendes echtes Blau.

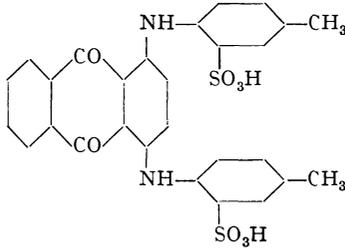
3% *Eriochromzyanin R* [G], SJ 553, Triphenylmethanfarbstoff aus Benzaldehyd-o-sulfosäure und 2 Mol. o-Kresotinsäure. Direkte Färbung (Ausführung analog dem vorigen Beispiel) rot, mit $1\frac{1}{2}$ % Chromkali nachbehandelt violettblau.

2% *Brillantalarinblau 3R* [By] = *Indochromin T* [S], SJ 667, beizenziehender Oxazinfarbstoff, der in saurem Bade blaugrau aufzieht. Die Nachbehandlung, welche zu Blau führt, wird nicht mit Chromkali ausgeführt, welches Nuance und Lichtechtheit benachteiligt, sondern mit $2\frac{1}{4}$ % Fluorchrom, das als grünes Pulver $\text{CrF}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ im Handel ist.

Farbstoff SJ 163, Naphthionsäure \rightarrow Nevile-Wintersäure, führt als direkte karmoisinrote Färbung (sauer gefärbt) die Namen *Azorubin* [A], [C], *Azosäurerubin* [K], *Echtrot C* [B], *Marsrot G* [B], *Karmoisin* [S], [By], *Brillantkarmoisin o* [M]. Hierfür eignet sich eine 1%ige Färbung. Zum Nachchromieren mache man eine

4%ige (dunkelrote) Färbung, welche mit 2% Chromkali dunkelblau wird und die technischen Namen *Chromblau R* [B], *Chromotrop FB* [M], *Azochromblau R* [K] führt.

Grün: 2% *Alizarinzyanin grün G extra* [By], SJ 865.



Mit 1% Chromkali nachbehandeln. — Ähnlich, nur mit anderer Stellung der Sulfogruppen (in Ortho zum Methyl) sind *Alizarindirektgrün G* [M] und *Alizarinbrillantgrün G* [C].

3% *Eriochromverdon A* [G], SJ 260, Sulfanilsäure → m-Amidop-kresol → β-Naphthol. Für diesen Farbstoff muß das Wasser durch Ammonoxalat entkalkt werden. Man setzt pro Liter und pro (deutschem) Härtegrad 0,03 g C₂O₄(NH₄)₂ · H₂O oder 0,6 ccm einer ca. 5%igen Lösung zu; letztere wird durch Neutralisieren von 43 g kristallisierter Oxalsäure mit ca. 53 g 20%igem Ammoniak und Auffüllen zum Liter im Vorrat dargestellt. Das Wasser wird zweckmäßig in größeren Portionen entkalkt und nach Absitzen des Niederschlags von diesem abgegossen. Die Marke *Eriochromverdon S* ist gegen Kalk unempfindlich. Zwecks besseren Egalisierens ist anfangs ein Zusatz von Ammonazetat günstig, später Essigsäurezusatz. Nachbehandlung mit 1½% Chromkali. Für Uniformtuche verwendet.

3% *Chromechtgrün* [J]; 1½% Chromkali.

Blauschwarz und Schwarz: 3% *Eriochromblauschwarz B* [G], SJ 180, 1-Amido-2-Naphthol-4-sulfosäure → α-Naphthol, Kuppelung wahrscheinlich ausnahmsweise in Orthostellung. Mit Essigsäure zu färben, nachher 1½% Chromkali.

7% *Säurealizarinschwarz SN* oder *SNT* [M] = *Palatinchromschwarz S* [B], SJ 289.

2-6Diamido-1-phenol-4-sulfosäure ↗ β-Naphthol
 ↘ β-Naphthol-6-sulfosäure.

Mit 5% Essigsäure beginnen, mit Schwefelsäure zu Ende färben; nachher 2,5% Chromkali.

Die Marke *Säurealizarinschwarz SE* oder *SET* [M] = *Palatinchromschwarz F, FN, FT* [B] erfordert Entkalkung des Wassers (vgl. oben) vorsichtiges Anfärben mit Essigsäure, dann Schwefelsäure; nachher 2,5% Chromkali.

6% *Eriochromschwarz T* [G], SJ 183, Nitro-1-amido-2-naphthol-4-sulfosäure → α -Naphthol, Nitroderivat des Eriochromblauschwarz. Darstellung? Nitrierung der Diazoverbindung! Nitrogruppe vielleicht in 8-Stellung? Mit 1% Ameisensäure, später mehr; Nachbehandlung mit 1½% Chromkali.

Verwandt hiermit ist *Omegachromschwarz 2BS* [S], 6% ige Färbung; 1,5% Chromkali.

8% *Diamantschwarz PV* [By], SJ 157, o-Amidophenol-p-sulfosäure → 1,5-Dioxynaphthalin. Mit 1% Essigsäure (100% ig), später 2% Schwefelsäure färben; nachher 2½% Chromkali.

Versuch 44.

Die Walke.

Das vom Webstuhl kommende Gewebe ist zunächst noch locker und die einzelnen Fäden sind deutlich nebeneinander erkennbar. Unter der *Walke* versteht man nun einen Verfilzungsprozeß, welcher die Wollfasern dicht ineinander verschlingt, so daß die einzelnen Fäden nicht oder kaum mehr erkennbar sind; wahrscheinlich greifen hierbei die Schuppen der Wollhaare ineinander. So entsteht das dichte, haltbare Tuch, welches für solide „schwere“ Kleiderstoffe, Uniformen usw. gebraucht wird und einen völlig homogenen Eindruck macht.

Die Mittel, durch welche diese Verfilzung erreicht wird, bestehen in mehrstündigem mechanischem Drücken und Kneten der Wollstoffe in besonderen Apparaten unter Zusatz warmer Seifenlösung. (Es gibt für gewisse Zwecke auch eine saure Walke, z. B. bei der Filzhutfabrikation.) Mit der Steigerung der Festigkeit geht eine bedeutende Verkürzung des Gewebes in Länge und Breite einher. Letztere ist ja aus der Hauswäsche — hier allerdings unliebsam — bekannt, indem Wollsaachen beim Kochen mit Seife oder Soda stark einlaufen und filzig werden.

Zur Erzeugung von Mischfarben oder mittleren und helleren Tönen wird aus Gründen der besseren Lichtechtheit nicht die ganze Wollmenge homogen durchgefärbt, sondern aus verschieden gefärbten Wollen, evtl. unter Zusatz von weißer Wolle, zusammengemischt. Ein Grau ist z. B. lichtechter, wenn es aus schwarzer und weißer Wolle gemischt ist, als wenn die ganze Wollmenge gleichmäßig grau gefärbt wäre. Unter Walkechtheit der Farbstoffe versteht man ihre Eigenschaft, beim Walken nicht auf die beigegebene weiße Wolle abzubluten; die Walkechtheit wird meist durch den Chromierungsprozeß erreicht. Zur Prüfung der Walkechtheit besitzen die Fabriken kleine Apparate, in welchen die Wollgemische mit Walkflüssigkeit durchtränkt einer hin- und hergehenden drückenden Bewegung ausgesetzt werden.

Um den Walkvorgang wenigstens oberflächlich kennen zu lernen, kann man folgenden Versuch ausführen:

Man verwendet lose Wolle in Form von Kammzug, welchen man sich aus gereinigter und gebleichter loser Wolle auch selber herstellen kann, indem man sie zwischen zwei geeignete Drahtbürsten („Wollkratzen“) kämmt. 5 g werden dann im Porzellanbecher unter zeitweisem Umrühren mit einem der vorgenannten Farbstoffe in tiefer Nuance gefärbt, nachchromiert und gründlich gespült. Nach dem Trocknen werden sie mit Hilfe der Drahtbürsten mit der gleichen oder doppelten Menge weißer, evtl. auch andersfarbiger Wolle möglichst innig vermischt. Dann netzt man eine Handvoll dieser Mischung in einer Porzellanschale mit warmer Walkflüssigkeit, die pro Liter korrigiertem Wasser 5 g Seife und 2 g Soda enthält (für den kleinen Versuch evtl. stärker zu wählen). Dann bringt man die Masse auf ein Brett und bearbeitet sie mit der flachen Hand, indem man hin- und hergehende, sowie kreisende Bewegungen ausführt, bis eine plastische Masse entsteht. Schließlich wird der Filz mit korrigiertem Wasser gewaschen.

Versuch 45.

Chromierung während des Färbens; Metachrom-, Chromat-, Chromosol-, Eriochromalverfahren.

Um Zeit und Heizung zu sparen, vor allem aber um durch abgekürzte Behandlung das Wollmaterial zu schonen, kann man in vielen Fällen Chromverbindungen zu Beginn oder kurz nach Beginn des Färbens zusetzen. Dadurch erreicht man zugleich den Vorteil, daß nicht die „Direktfarbe“, sondern gleich die richtige Chromlack-Nuance entsteht, was das Färben auf ein bestimmtes Muster erleichtert.

Diese Methode ist aber nicht immer anwendbar, da manche Farbstoffe bei wahllosem Zusatz von Chromverbindungen schon in der Flotte als Niederschlag ausgefällt würden. Es kommen folgende Möglichkeiten in Betracht:

a) *Passende Wahl der Farbstoffe*, welche von Dichromat nur langsam angegriffen werden, in dem Maß, wie sie auf die Faser ziehen, bzw. wie das Dichromat von der Wolle reduziert wird. Mit dem Säurezusatz (zunächst Essigsäure) muß vorsichtig verfahren werden. Die geeigneten Farbstoffe sind in den Katalogen als solche bezeichnet, haben auch teilweise besondere Namen: *Chromatfarben* [C], *Monochromfarben* [By], *Autochromfarben* [M], *Eriochromalfarben* [G] usw.

b) *Verlangsamte Einwirkung der Chromsäure* durch Anwendung von neutralem *Ammoniumchromat* (Metachrombeize [A]), welches in der Wärme langsam von selber gespalten wird, ähnlich wie dies für Ammonazetat (S. 56) beschrieben wurde. So wird ganz allmählich saures Chromat gebildet, welches in erster Linie, vielleicht infolge Adsorption seitens der Faser, auf den aufgezogenen Teil des Farbstoffes wirkt (Metachromfarbstoffe [A]).

c) *Verlangsamung der Einwirkung durch Verwendung von Komplexsalzen* des dreiwertigen Chroms. Charakteristisch für diese Methode ist der „Chromosol-Entwickler“ [S], ein Chromnatriumoxalat $\text{CrNa}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$. Das Handelsprodukt ist durch Zusatz von Alkalisulfat auf eine bestimmte Stärke eingestellt. Im Gegensatz zu andern Chromsalzen, welche eine zu rasche Lackbildung hervorrufen, zeigt das Chromosol eine langsame Dissoziation, die unter den üblichen Arbeitsbedingungen im kochenden essigsauren Bad allmählich vollständig wird. Vgl. das Englische Patent 6065/16. — 27. April 1916. Spezif. 104 082. Näheres hierüber findet man in einer Abhandlung von G. *Tagliani* in der Zeitschrift *Textile Colorist* **44**, 650 (1922). Von andern Salzen kommt das Chromfluorid in seiner Wirkung dem Chromosol am nächsten.

Beispiele:

a) **Chromatverfahren** ([B] und andere) oder **Eriochromalverfahren** [G]:

3% *Palatinchromrot* [B], SJ 202, Anthranilsäure → R-Säure. Das handwarme Färbebad wird mit der Farbstofflösung, 10% (vom Wollgewicht) kalziniertem Glaubersalz und 1½% Chromkali versetzt. Man geht mit der genetzten Wolle ein, erwärmt zum Kochen und setzt nach ¼stündigem Kochen portionsweise 1½ bis 3% Essigsäure (100% ig) zu; nach einer weiteren Viertelstunde können nach Bedarf 1–3% Schwefelsäure zugesetzt werden.

3% *Eriochromverdon S* [G] „erichromal“ gefärbt: Man färbt mit 5% kalziniertem Glaubersalz und 1% Chromkali, von 50° bis 95° ansteigend; nach ½ Stunde setzt man prozentweise Essigsäure zu und kocht weitere ½–¾ Stunden.

5% *Monochrombraun G Teig* [By] mit 1,6% Chromkali. Bei 60° eingehen, ¾ Stunden kochen, dann 2–5% Essigsäure zusetzen und eine weitere Stunde kochen.

b) **Metachromverfahren** [A]:

3% *Metachromblau B* [A], in Gegenwart von 5% kalziniertem Glaubersalz, ½% Ammoniak und 4% Metachrombeize (Ammoniumchromat oder statt dessen eine Mischung von neutralem Kaliumchromat + Ammonsulfat). Man geht bei 40° ein, erwärmt langsam, d. h. innerhalb einer Stunde zum Kochen und kocht 2 weitere Stunden.

c) **Chromosolmethode** [S]: Man setzt in der Regel etwas mehr „Chromosol-Entwickler“ zu, als man Farbstoff nimmt, für 3% ige Färbungen etwa 4%, für 5% ige 6%.

4% *Brillantdelphinblau BS* [S], Konstitution wohl ähnlich dem Farbstoff SJ 622. Man geht in das lauwarmer Bad ein, welches 4% Farbstoff, 5% Chromosol, 5% kalziniertes Glaubersalz und 0,5–3% Essigsäure (allmählich zuzusetzen) enthält, treibt in einer halben Stunde zum Kochen und kocht 1 Stunde. Für ganz helle Färbungen kann man statt Essigsäure allein 1–3% Ammon-

azetat + Essigsäure verwenden; die Flotte soll stets schwach sauer sein. 5% Alizarinblau OCR [S], blauschwarz, analog zu färben mit 6% Chromosol.

Gegenüber den obengenannten Vorteilen zeigen die Methoden der gleichzeitigen Chromierung bisweilen den Nachteil, daß die Bäder etwas weniger vollständig ausziehen und die Färbungen demnach eine Spur heller ausfallen; auch egalisieren sie schwieriger, als es bei der Nachchromierung der Fall ist.

Seit einer Reihe von Jahren sind auch Farbstoffe im Handel, welche bereits Metalle wie Chrom oder Kupfer, meist in komplex gebundener Form, enthalten. Sie bilden teils beim Dämpfen, teils unter Einwirkung von Säuren oder Soda, den echten Lack. Hierher gehören die *Erganon*- [B], *Mercerol*- [H] und andere Farbstoffe.

VII. Beizenfarbstoffe.

Unter Beizenfarbstoffen im engeren Sinn versteht man solche Farbstoffe, welche auf vorher gebeizte Faser („auf Vorbeize“) gefärbt werden. Die Beize wird durch Behandlung der Faser mit Salzen meist dreiwertiger Metalle wie Aluminium, Chrom, Eisen oder des vierwertigen Zinns ausgeführt, wobei sich die Hydroxyde oder basische Salze auf ihr niederschlagen. Beim nachfolgenden Färben in der Lösung oder feinen Suspension eines geeigneten Farbstoffes bildet dieser ein unlösliches Metallsalz, welches fest auf der Faser haftet und gewöhnlich sehr echt ist, wenn es auch bisweilen den nachchromierten Färbungen etwas nachsteht. Die hierher gehörigen Metallfarbstoffverbindungen werden als Farblacke bezeichnet und gehören in die Klasse der Innerkomplexsalze, woraus sich ihre Beständigkeit erklärt.

Die meisten Naturfarbstoffe (Holzfarben, Kochenille usw.) sind Beizenfarbstoffe; eine Ausnahme machen Indigo und seine Derivate (antiker Purpur), welche zu den Küpenfarbstoffen gehören.

Die auf Vorbeize zu färbenden Farbstoffe enthalten in der Regel keine Sulfogruppe oder brauchen wenigstens keine solche zu enthalten. Sulfuriert man sie, so erhalten sie hierdurch den Charakter saurer Wollfarbstoffe und ziehen meist ohne Beize auf, erhalten aber erst durch Nachbeizen, meist Nachchromieren, ihre Echtheit und (in einzelnen Fällen) ihre richtige Farbe. Diese Gruppe ist schon im vorhergehenden Abschnitt VI behandelt worden.

Infolge Fehlens der Sulfogruppe sind manche Beizenfarbstoffe in Wasser schwerlöslich und kommen der besseren Zerteilung halber als feine Suspension, als „Teig“ in den Handel; solche Teige enthalten in der Regel 20% festen Farbstoff. In einigen Fällen, z. B.

bei gewissen Gallozyaninen, wird die Löslichkeit durch Addition von Bisulfit, Reduktion usw. verbessert.

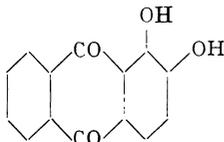
Chemisch gehören die Beizenfarbstoffe meist zu den ortho-Oxykarbonylverbindungen (Oxyketonen, Oxykarbonsäuren) und enthalten demnach die Gruppe — C — C —;



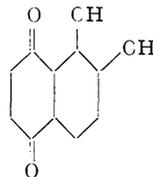
auch die Orthooxyazofarbstoffe ziehen auf Beize, werden aber fast nur in sulfierter Form benutzt und können daher meist auch sauer gefärbt und nachchromiert werden.

Die wichtigsten hierhergehörigen Körperklassen sind:

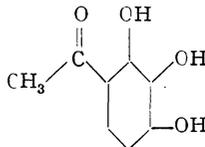
1. Die **Alizarine** und ihre Derivate sowie ihre Teilstücke, welche noch die charakteristischen Gruppen enthalten, wie Naphthazarin und Trioxyacetophenon:



Alizarin



Naphthazarin



Trioxycetophenon, früher als Alizarin gelb C (S J 797) im Handel

Bezüglich weiterer Oxyanthrachinone gilt annähernd die „Beizenregel“ von *Liebermann* und *Kostanecki*, nach welcher nur diejenigen Anthrachinonderivate brauchbare Beizenfarbstoffe sind, welche mindestens zwei Hydroxyle in „Alizarinstellung“ besitzen; doch zeigen auch gewisse andere Dioxyderivate wie Hystazarin (andeutungsweise auch Monoxyanthrachinone) merkwürdige beizenziehende Eigenschaften. Näheres vgl. in *Georgievics-Grandmougin*, Lehrbuch der Farbenchemie, 4. Aufl. 256, 257.

2. Die natürlichen **Holzfarben**. Hier sind zu nennen: Blauholz oder Kampechholz, von *Hämatoxylon Campechianum*, aus welchem der Farbstoff *Hämatein* gewonnen wird.

Rotholz von *Caesalpinia brasiliensis*; der aus ihm erhaltene Farbstoff *Brasilein* unterscheidet sich vom Blauholzfarbstoff nur durch den Mindergehalt eines Sauerstoffatoms.

Gelbholz von *Morus tinctoria* liefert *Morin* = Pentaoxyflavon.

Kreuzbeeren oder Gelbbeeren von verschiedenen *Rhamnus*-arten enthalten *Rhamnetin*.

Bedeutung haben heutzutage nur noch Blauholz und Kreuzbeeren, speziell im Zeugdruck.

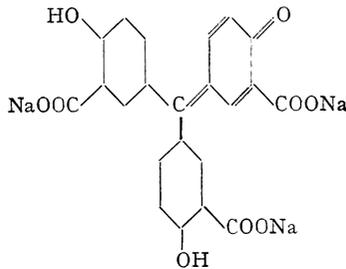
Über die Konstitution, Gewinnung und Eigenschaften der natürlichen Farbstoffe vgl. *H. Rupe*, Die Chemie der natürlichen Farbstoffe (Braunschweig 1900 und 1909) und die Neubearbeitung von *Rupe*, *Lenzinger* und *Fetzer* in *Abderhaldens Handbuch der*

biologischen Arbeitsmethoden. Ferner *P. Brigl*, Die chemische Erforschung der Naturfarbstoffe, Sammlung „Wissenschaft“, Braunschweig 1921.

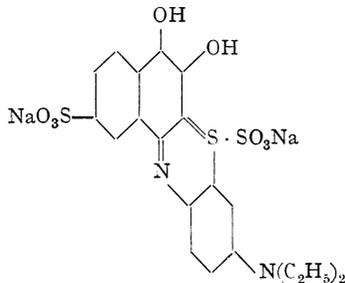
3. Die **Insektenfarbstoffe** *Kochenille* (Scharlach auf Zinnbeize), *Kermes* usw. werden kaum mehr gebraucht.

4. Beizenziehende **Azofarbstoffe**, speziell solche, welche eine Salizylsäuregruppe enthalten. Beispiel: *Nietzkis* Alizarin gelb = *m*-Nitranilin → Salizylsäure.

5. Beizenfarbstoffe der **Triphenylmethanreihe**; solche entstehen, wenn als aromatische Gruppe Salizylsäure oder Kresotinsäure verwendet wird. Beispiel Chromviolett [G], SJ 557.

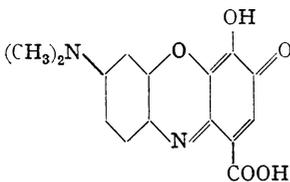


6. Beizenziehende **Thiazinfarbstoffe**, wie *Indochromogen S* [S], SJ 666

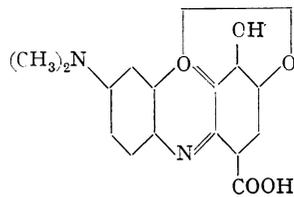


und das ähnlich gebaute *Brillantalizarinblau* [By] oder *Indochromin T* [S], SJ 667.

7. Von beizenziehenden **Oxazinen** sind die Gallozyanine

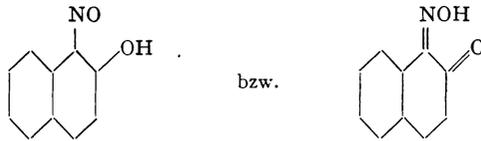


oder



namentlich im Zeugdruck von technischer Bedeutung, da sie, wie die vorgenannte Gruppe, die Leuchtkraft der basischen Farbstoffe mit der Echtheit der Beizenfarbstoffe verbinden. Die wichtigsten Typen, in welchen neben dem hier vorherrschenden Violett auch Blau, Heliotrop, Grünblau und Grün vertreten sind, vgl. bei SJ 622—646.

8. **Nitrosfarbstoffe**, d. h. die Nitrosophenole, resp. Chinonoxime, SJ 1—4, z. B. das α -Nitroso- β -Naphthol



bekannt als Echtdruckgrün, Dampfgrün, Gambin Y, Viridon, Elsässergrün usw., SJ 2. In Betracht kommen nur die Ortho-Verbindungen, da diese beständige Metallkomplexe bilden. Als Beize dient meist Eisen, welches mit den Nitrosfarbstoffen grüne Lacke bildet. Andere Beizen geben andere Färbungen, die aber oft weniger echt sind.

Färberische Eigenschaften der Beizenfarbstoffe.

Als Phenole werden die Beizenfarbstoffe wie andere Phenole (z. B. Eosine) in schwach essigsauerm Bad gefärbt. Soweit sie nicht Sulfogruppen enthalten oder als leichtlösliche Bisulfitadditionsprodukte usw. verwandt werden, sind sie meist schwerlöslich in Wasser und verdünnten Säuren. Man kommt daher hier oft in die Lage, mit Farbstoff-Suspensionen arbeiten zu müssen. Trotzdem werden bei sorgfältigem Arbeiten die Färbungen egal; doch muß die Suspension dann äußerst fein sein und sich schon dem kolloiden Zustand nähern. In vielen Fällen verwendet man daher statt des trockenen Pulvers den Farbstoff als Teig, welcher meist 20% Farbstoff und 80% Wasser enthält. Derartige Teige dürfen beim Aufbewahren nicht eintrocknen, da sie sonst ihren Gehalt verändern, und müssen daher stets in sorgfältig verschlossenen Flaschen oder Büchsen aufbewahrt werden; ferner muß man vor der Entnahme jedesmal mit einem Holzstab bis zur völligen Homogenität umrühren. Dann werden die erforderlichen Mengen mit einem Löffel oder Spatel entnommen und im tarierten Porzellantiegel abgewogen, worauf sie mit Wasser verrührt und in den Färbebecher gespült werden.

Die meisten dieser Farbstoffe sind in Alkali löslich, oft unter Farbumschlag. Man löse z. B. eine Messerspitze des gelbbraunen Alizarins in verdünnter Natronlauge. Die Lösung ist violett und wird durch Säuren wieder gelbbraun gefällt. Eine fertige

Alizarinrotfärbung (Aluminium-Komplexsalz¹) ist jedoch gegen kalte verdünnte Alkalien beständig und wird erst in der Wärme resp. durch konzentrierte Lauge angegriffen. Nachweis von Alizarinrot auf der Faser durch Kochen mit verdünnter Natronlauge: violette Lösung.

Versuch 46.

Türkischrot nach den Neurotverfahren.

Unter Türkischrot versteht man von alters her die Alizarinrotfärbungen auf Baumwolle, welche mit Aluminiumverbindungen unter Zusatz von Kalksalzen, Fettsäurederivaten und bisweilen Zinnverbindungen gebeizt ist. Wahrscheinlich sind alle diese Ingredientien chemisch an der Bildung des echten Lackes beteiligt, wenn auch Kalk und Zinn nur in sehr geringen Mengen erforderlich sind.

Man unterscheidet das umständliche Altrotverfahren, welches allerdings Färbungen von unübertroffener Echtheit liefert, aber drei Wochen erfordert, und das rascher (in 3 Tagen) ausführbare Neurotverfahren. Während das Altrotverfahren mit Emulsionen von „Tournantöl“, d. i. ranzigem Olivenöl arbeitet, ist das Neurot durch Verwendung wasserlöslichen Öls, des sog. Türkischrotöls gekennzeichnet, das durch Behandeln von Rizinusöl mit Schwefelsäure erhalten wird. Dasselbe besteht im wesentlichen aus dem teilweise verseiften Glycerinester einer Polyoxystearinsäure, deren Oxygruppen zum Teil wieder mit Schwefelsäure verestert sind; die Säuregruppen bewirken die Löslichkeit in Wasser und werden mit Natronlauge oder Ammoniak neutralisiert.

Auf die umfangreiche Literatur über diese Öle wie über Türkischrot, seine Konstitution und die verschiedenen Färbemethoden kann hier nur hingewiesen werden.

Eine vereinfachte Färbvorschrift für Neurot ist folgende:

1. **Ölbeize:** 50 g Türkischrotöl werden mit warmem Wasser zu 200 ccm aufgefüllt und bei 50—60° ein bis zwei mit heißer Seifenlösung genetzte Baumwollstränge von 10 g 10 Minuten in dieser Lösung umgezogen, dann, ohne zu waschen, gleichmäßig ausgerungen und bei 60° getrocknet. Die Lösung kann noch für weitere Stränge benützt werden. Die getrockneten Stränge werden dann 1—2 Stunden im Dämpfer bei $\frac{1}{4}$ Atmosphäre Überdruck gedämpft. Hier wie bei allen späteren Manipulationen ist darauf zu achten, daß die Faser nicht mit Eisen in Berührung kommt, da die Nuance sonst beim Färben durch Bildung von Spuren des grau-violetten Eisenlacks trüb wird.

Der Dämpfer besteht aus einem meist zylindrischen starkwandigen Behälter, der neben der großen luftdicht verschließbaren Öffnung zum Einbringen des Materials einen Zulaß- und

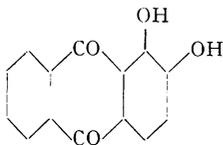
¹ Zur Konstitution der Lacke vgl. u. a. R. Scholl, Ber. **51**, 1419; **52**, 565.

Ablaßhahn für den überhitzten Dampf enthält. Wesentlich ist, daß er durch rechtzeitiges Anheizen vorgewärmt wird, da herabfallende Tropfen von Kondenswasser Flecken auf dem Färbegut verursachen. Die Wirkung des Dämpfers besteht in der Erzeugung feuchter Hitze ohne die waschende Wirkung des flüssigen Wassers. Er wird daher vorwiegend im Zeugdruck angewendet, in der Färberei nur für gewisse Beizenfarbstoffe und Anilinschwarz (Dampfschwarz). Während man beim Anilinschwarz (vgl. Versuch 90) ohne Überdruck auskommen kann, ist für Türkischrot ein Überdruck bis 1 Atm. erwünscht. Die Wirkung besteht hier u. a. in der Erzeugung innerer Laktonbindungen zwischen den Säure- und Oxygruppen des Türkischrotöls.

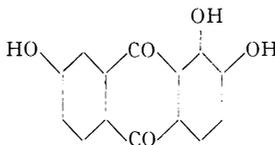
2. **Aluminiumbeize.** 80 g kristallisierter Alaun werden in $\frac{1}{2}$ l heißem Wasser gelöst und unter Umschwenken mit einer heißen Lösung von 10 g kalzinierter Soda in 50 ccm Wasser versetzt; der entstehende Niederschlag löst sich wieder auf. Die Lösung wird auf 6° Bé. eingestellt. Die ölgebeizten gedämpften Stränge werden in etwa der 20fachen Menge dieser „basischen Alaunlösung“ bei 40—50° umgezogen, schließlich unter der erkaltenden Lösung (ganz von ihr bedeckt!) einige Stunden oder über Nacht liegen gelassen, dann sehr gleichmäßig (ohne zu waschen!) ausgewunden und bei mäßiger Temperatur (ca. 50°) getrocknet.

3. **Kreiden** zum Befestigen der Beize. Man suspendiert 5 g Schlemmkreide in 1 l Wasser von 50°, zieht die Stränge $\frac{1}{2}$ Stunde um und spült gründlich.

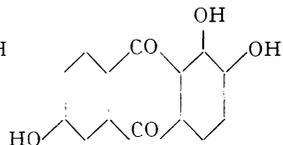
4. **Färben** mit 10% Alizarinpaste 20%ig oder 2% Alizarinpulver. Das bekannteste Alizarin = 1,2-Dioxyanthrachinon führt nach der bläustichig roten Nuance seiner Färbungen die Bezeichnung „Bläustich“; daneben sind noch „Rotstich“ und „Gelbstich“ zu nennen.



Alizarin Bläustich,
1,2-Dioxyanthrachinon,
Alizarin V 1,
SJ 778



Alizarin Rotstich, 1,2,7-
Trioxanthrachinon,
Isopurpurin, Anthra-
purpurin SJ 784



Alizarin Gelbstich, 1,2,6-
Trioxanthrachinon,
Flavopurpurin SJ 785

Außerdem sind noch Bezeichnungen mit Buchstaben und Nummern in Gebrauch; vgl. SJ.

Um ein schönes Scharlachrot zu erhalten, kann man z. B. 7 Teile Bläustich mit 3 Teilen Gelbstich mischen.

Das Färbebad hat folgende Zusammensetzung:

- 10 % Alizarin Teig,
- 2 % Kalziumazetatlösung 18° Bé.,
- 0,1% Tannin,
- 0,1—0,2% Essigsäure 100% ig.

Die Angaben beziehen sich auf das Gewicht der Faser; man wählt etwa 20fache Flotte und benützt gewöhnliches Wasser, dessen Kalkgehalt unter Umständen das Kalziumazetat ersetzen kann. Man geht kalt ein, treibt langsam auf ca. 80° Innentemperatur. Beim Färben beobachtet man, wie der Farbstoff zunächst mit braungelber Farbe aufzieht, sich aber in der Wärme in den roten Aluminiumlack verwandelt. Die vorläufig noch trübrote Färbung bedarf, um feurig zu werden, noch des Dämpfens und Avivierens.

5. **Dämpfen.** Die Stränge werden 2 Stunden mit 1 Atm. Überdruck gedämpft.

6. **Avivieren.** Man kocht die Stränge ca. 2 Stunden in einem Bad, das pro Liter korrigiertes Wasser 5 g Seife, 3 g Soda und 2 g zinnsaures Natron enthält. Günstig ist es, wenn auch diese Operation unter Druck vorgenommen werden kann; alsdann wird die Zeitdauer abgekürzt. Zum Schluß wird gut gewaschen und getrocknet.

In neuerer Zeit sind eine Reihe weiterer einfacher Rezepte veröffentlicht und zum Teil patentiert worden; das Bedürfnis nach Einfachheit basiert auf dem Bestreben, die Konkurrenz des Pararot und des Naphtholrot AS (vgl. S. 122) auszuhalten.

Das Sulfitrotverfahren [M] setzt der Beizlösung Natriumpyrosulfit zu, das *Schliepersche* Verfahren verwendet Natriumaluminat; das für Rosatöne geeignete *Erban-Spechtsche* Verfahren klotzt mit einer ammoniakalischen Alizarinlösung unter Zusatz von Türkischrotöl, trocknet und bringt die Baumwolle erst dann in ein Beizbad von essigsaurer Tonerde, worauf wieder getrocknet und gedämpft wird.

Ein Kondensationsprodukt von sulfurierten Ölen mit Formaldehyd kommt als *Lizarol* [M] in den Handel. Es wird im Zeugdruck den Farben zugesetzt und tritt erst beim Dämpfen in Reaktion. Das umständliche Vorölen wird dadurch erspart.

Versuch 47.

Alizarinrot auf vorgebeizter Wolle.

Obwohl echte Wollfärbungen aus früher angegebenen Gründen meist auf loser Wolle oder Kammzug ausgeführt werden, mögen folgende Färbungen zur Übung im egalten Färben auf Wollstück (Gabardine) ausgeführt werden.

a) **Aluminiumbeize**, am besten gleich im Vorrat auszuführen: 50 g Wollstoff werden mit warmem Wasser eingenetzt und in ein

Bad gebracht, welches auf 2 l Wasser 5 g Alaun und 2,5 g Weinstein enthält. Man erwärmt auf 90—100° und hält 1½ Stunden unter öfterem Umziehen bei dieser Temperatur. Dann wird ausgeschwungen oder zwischen Walzen abgequetscht. Berührung mit Eisen (schadhafte Emailtöpfe!) ist stets zu vermeiden.

b) **Ausfärbung.** Das Färbebad hat dieselbe Zusammensetzung wie bei der entsprechenden Baumwollfärbung. Man geht kalt ein, erwärmt sehr vorsichtig unter Umziehen zum Kochen und kocht 1—1½ Stunden. Auch der violette Eisenlack und der flohbraune Chromlack des Alizarins werden gebraucht.

Versuch 48.

Alizarinsulfosäure auf Wolle mit nachträglicher Alaumentwicklung.

Für Wollfärbungen ist die Verwendung der Alizarin-3-sulfosäure von Vorteil, weil dieselbe als „Säurefarbstoff“ direkte Affinität zur Wolle hat; die Fixierung kann alsdann durch Nachbehandlung mit Alaun erfolgen.

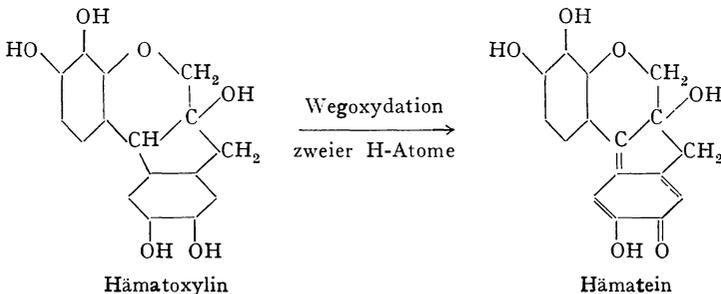
Die Sulfosäure SJ 780 führt die technischen Bezeichnungen Alizarinrot S [By], 1WS [M], Alizarin Pulver W, W extra [By]; das Erweco-Alizarinsäurerot BS von R. Wedekind und Co. in Uerdingen ist die isomere 5- bzw. 8-Sulfosäure, SJ 781, welche Bordeauxtöne gibt. Man färbt mit 4% Schwefelsäure und 5% Glaubersalz kalziniert 1½ Stunden kochend, setzt darauf 5—10% Alaun zu und kocht eine weitere Stunde.

Versuch 49.

Blauholzschwarz.

Blauholz oder Campecheholz, engl. Logwood, ist das aus Mittelamerika eingeführte Holz des Baumes *Haematoxylon campechianum* und enthält ein Glukosid, welches sich sehr leicht in Glukose und das farblose Hämatoxylin $C_{16}H_{14}O_6$ spaltet, das bei Oxydation schon durch Luftsauerstoff in den Farbstoff Hämatein $C_{16}H_{12}O_6$ übergeht.

Die beiden Verbindungen entsprechen den Strukturformeln:



Aus dieser Formel ist der Beizenfarbstoffcharakter des Hämateins ohne weiteres ersichtlich.

Beim Lagern des geraspelten Holzes in feuchtem Zustand an der Luft findet die oben formulierte Oxydation („Reifen“ des Holzes) nur teilweise statt; der durch Auskochen erhaltene Blauholzextrakt enthält daher neben Hämatein noch Hämatoxylin. Vielfach findet die Extraktion ohne vorherige Oxydation statt. Je nach der Darstellung unterscheidet man also mehr oder weniger oxydierte Extrakte; die stärker oxydierten sind meist mit Oxydationsmitteln, z. B. NO_2 , behandelt. Der Extrakt soll insofern zur Beize passen, als man für stark oxydierende Beizen einen nicht oxydierten Extrakt, für nicht oxydierende Beizen einen stark oxydierten und für mäßig oxydierende Beizen einen halb oxydierten Extrakt verwendet.

Durch Verwendung verschiedener Metallbeizen und Beizenmische lassen sich mehrere Nuancen erzeugen, von denen vor allem das Schwarz Bedeutung hat. Das Blauholzschwarz kann auf alle Fasern gefärbt werden, wird aber speziell in der Kattundruckerei und in der Seidenfärberei gebraucht; in letzterem Fall dient es zugleich als vegetabilische Beschwerung.

Das Blauholzschwarz ist billig und bietet gegenüber dem Anilinschwarz den Vorteil, daß es im Druck mit manchen Farbstoffen kombiniert werden kann, welche durch die stark saure Reaktion einer Anilinschwarz-Entwicklung geschädigt würden.

Wichtig im Zeugdruck ist das 1881 von *Geigy* eingeführte Noir réduit (Schwarz CN; Druckschwarz, Blitzschwarz), ein Blauholzpräparat, welches bereits in seinen Metallack übergeführt und dann durch Reduktion mit Bisulfit wieder löslich gemacht ist; es wird durch Dämpfen ohne besondere Oxydationsmittel fixiert und gibt bei einfacher Ausführung gleichmäßig gute Resultate.

Als Übungsbeispiel diene ein „Chromkupferschwarz“, auf Wolle gefärbt, die als Kammzug (oder evtl. als Strang) verwendet werde:

Man bringt die genetzte Wolle in ein Bad, welches 2% Kaliumdichromat, 2% Oxalsäure und 2% Kupfersulfat, bezogen auf das Wollgewicht, enthält, erwärmt zum Kochen und kocht etwa $1\frac{1}{2}$ Stunden. Das Dichromat wird hierbei durch die organischen Substanzen (Wolle und Oxalsäure) allmählich reduziert. Die Wolle wird gespült und in einem frischen Bad mit 12% Blauholzextrakt 30° Bé. gefärbt; das Wasser wird mit Essigsäure korrigiert. Nach drei- bis vierstündigem Färben behandelt man bei $60\text{--}70^{\circ}$ noch eine halbe Stunde mit $\frac{1}{2}\%$ Kaliumdichromat und spült gut.

Um ein schönes Tiefschwarz zu erhalten, kann man beim Färben geringe Mengen anderer Farbstoffe, z. B. Gelbholzextrakt und etwas Alizarinrot S zufügen.

Versuch 50.

Chromieren der Wolle.

Das Beizen der Wolle wird in der Regel mit Kaliumdichromat (Chromkali) ausgeführt, weil die Langsamkeit der Reduktion zur Stufe des dreiwertigen Chroms in verdünnter Lösung zur Erzielung eines egalten Beizeneffekts günstig ist. Schon die Wolle allein ist in der Siedehitze ein langsam wirkendes Reduktionsmittel, daher kann man z. B. mit 3% Chromkali und 1% Schwefelsäure beizen. Vielfach setzt man zur besseren Reduktion organische Substanzen, wie Weinstein oder Milchsäure, hinzu. Besonders prompt wirkt ein Zusatz von Ameisensäure, $\text{HCO} \cdot \text{OH}$, die infolge ihrer Aldehydgruppe eine völlige Reduktion und damit ein gutes Erschöpfen der Beizflotte bewirkt. Allerdings muß man dann zur Erzielung einer gleichmäßigen Wirkung gut umziehen.

5 g gut genetzter Wollstoff werden in 200 ccm lauwarmem Wasser umgezogen, das 3% Chromkali und 2% Ameisensäure bezogen auf das Wollgewicht enthält. Man erwärmt zum Kochen, wobei sich die Wolle zunächst durch aufgenommenes Dichromat gelblich färbt. Das Kochen muß so lange (mindestens eine Stunde) fortgesetzt werden, bis die Wolle eine schmutzig graugrüne Färbung zeigt, die an die Farbe des $\text{Cr}(\text{OH})_3$ erinnert; dann wird sie ausgeschwungen oder gespült.

In derselben Weise chromiere man sich einen Vorrat von Wollgarn.

In der Praxis wählt man gewöhnlich etwas schwächere Beizflotten.

Versuch 51.

Beizenziehender Azofarbstoff: Nietzkis Alizaringelb.

Für die folgenden Ausfärbungen benützt man die chromierte Wolle noch in feuchtem Zustand oder netzt sie wieder mit warmem Wasser gut an.

Man führe eine 2%ige Färbung von Alizaringelb GG, SJ 48 (m-Nitranilin \rightarrow Salizylsäure) oder mit 10% Teig aus, indem man den mit destilliertem Wasser aufgekochten Farbstoff in das lauwarme Färbebad gibt, das mit 1% Ameisensäure oder 3% Essigsäure versetzt ist. Man treibt langsam zum Kochen und kocht 1—1½ Stunden, resp. bis zur Erschöpfung des Färbebades.

Versuch 52.

Beizenziehender Thiazinfarbstoff.

Analog färbe man auf chromierte Wolle 4% Indochromogen S (SJ) 666, Indochromin T oder Brillantalizarinblau, SJ 667.

Versuch 53.

Gallozyaninfärbung.

Die Gallozyanine werden viel im Zeugdruck gebraucht. Für Färbungen auf Wolle pflegt man, wie meist in der Wollecht-färberei, Kammzug zu verwenden.

Beispiel: Gallozyanin DH [DH], SJ 626, 3% Pulver oder 15% Teig. Man färbt auf der chromierten Wolle unter Zusatz von 1% Essigsäure und kocht eine Stunde. Weitere Beispiele SJ 622—646.

Manche Gallozyaninpräparate sind zur Erzielung besserer Löslichkeit mit Bisulfit oder Hydrosulfit behandelt. Sie enthalten alsdann die Leukoverbindung des Farbstoffes in Form einer Sulfo- oder Sulfinsäure. In einzelnen Fällen scheinen auch chinhydron-artige Körper vorzuliegen.

Versuch 54.

Nitrosfarbstoff auf Eisenbeize: α -Nitroso- β -Naphthol.

a) **Eisenbeize:** Man bringt ein genetztes Stück Wollstoff (5 oder 10 g) in eine Schale, welche die nötige Menge Wasser, sowie 5% Ferrosulfat und 2% Oxalsäure (wie immer, auf das Wollgewicht bezogen) enthält und treibt unter gutem Umziehen allmählich zum Kochen. Ist die Beize genügend aufgezogen, so wird sie durch 10 minutenlanges Umziehen in lauwarmem Wasser, das eine Spur Soda enthält, fixiert.

b) **Ausfärben:** Mit 5% α -Nitroso- β -Naphthol = Gambin Y oder Dampfgrün, SJ 2, oder einem andern Nitrosfarbstoff.

Neben den hier genannten Farbstoffen und ihren Analogen lassen sich auch die im vorigen Kapitel für Nachchromierung oder gleichzeitige Chromierung empfohlenen Farbstoffe auf Vorbeize färben, doch ist im allgemeinen die Nachchromierung vorzuziehen.

Daß man eine weitere Anzahl Hydroxyl enthaltende Farbstoffe durch Vermittlung von Beizen auf Fasern färben kann, zu denen sie an sich keine Affinität besitzen, wurde schon früher (S. 49) an dem Beispiel Eosin auf Baumwolle erwähnt.

VIII. Schwefelfarbstoffe.

Allgemeines.

Nachdem uns bei den Beizenfarbstoffen schon eine Reihe schwerlöslicher Farbstoffe wie die Alizarine begegnet sind, haben wir es in diesem und in den folgenden Kapiteln mit Farbstoffen

zu tun, welche in Wasser unlöslich sind. Es sind dies die Schwefelfarbstoffe, die Küpenfarbstoffe und die auf der Faser erzeugten Farbstoffe. Bei den ersteren beiden Klassen beruht die Möglichkeit ihrer Verwendung auf der Überführung in lösliche Reduktionsprodukte; bei der letztgenannten Klasse wird der unlösliche Farbstoff aus löslichen Komponenten auf resp. in der Faser erzeugt.

Während die bisher behandelten Farbstoffe vorwiegend Farbsäuren oder Farbbasen resp. deren Salze waren, haben wir es nunmehr mit neutralen organischen Verbindungen ohne ausgesprochenen Säuren- oder Basencharakter zu tun, deren Ausfärbungen infolge ihrer Unlöslichkeit sehr waschecht sind.

Die Schwefel- und Küpenfarbstoffe haben das Gemeinsame, daß sie durch Einwirkung von Reduktionsmitteln leicht Wasserstoff aufnehmen und in Verbindungen mit der Gruppe SH resp. OH übergehen, die als Thiophenole oder Phenole in alkalihaltigem Wasser löslich sind. Da diese Reduktionsprodukte meist¹ heller als die Farbstoffe, in manchen Fällen farblos sind, werden sie Leukverbindungen genannt. Diese sind es (und nicht die fertigen Farbstoffe), welche in alkalische Flotte ein direktes Aufziehvermögen gegen Textilfasern besitzen.

Für welche Faserstoffe sie sich eignen, hängt davon ab, ob die Fasern die beim Färben erforderliche Behandlung ertragen. Die Schwefelfarbstoffe z. B. werden meist stark alkalisch gefärbt, sind also nur für pflanzliche Faser, speziell Baumwolle, geeignet. Die Küpenfarbstoffe verhalten sich verschiedenartig; so können die indigoiden Farbstoffe schwach alkalisch gefärbt werden und eignen sich daher für pflanzliche und tierische Fasern, während die Küpenfarbstoffe der Anthrachinonreihe ein stark alkalisches Bad erfordern und daher nur für Baumwolle Anwendung finden. Immerhin sind auch hier in neuerer Zeit Fortschritte gemacht worden, indem es gelingt, durch gewisse Zusätze die tierische Faser vor den Schädigungen durch Alkali zu schützen. Hierzu dienen Sulfitablauge (Ligninsulfonate), Protektol Agfa, Protalbinsäure, Leim, Glukose usw., die teilweise als Schutzkolloide wirken mögen. Sie haben namentlich für die Färberei gemischter Gewebe, wie Halbseide und Halbwole, Interesse.

Spezielle Angaben über Schwefelfarbstoffe.

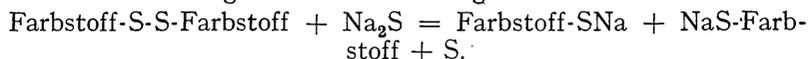
Darstellung: Geeignete organische Substanzen werden mit Schwefel und Alkali oder fertigem Schwefelalkali zusammengeschmolzen oder — unter milderer Bedingungen — in alkoholischer Lösung gekocht. Während als Ausgangsmaterial ursprünglich Naturstoffe, wie Sägespäne usw., dienten, ging man bald mit

¹ Ausnahmen siehe S. 107.

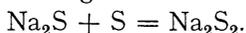
besserem Erfolg zur Verwendung wohldefinierter, organischer Verbindungen, wie Aminophenol, Dinitrophenol, Diamine, Diphenylaminderivate über. Auf der einfachen Darstellungsmethode beruht der billige Preis der Schwefelfarbstoffe.

Konstitution: Bei den blauen bis schwarzen Farbstoffen nimmt man die Anwesenheit von Thiazinringen, bei den gelben bis braunen Thiazolringe an. Daneben enthalten sie wahrscheinlich Disulfidgruppen -S-S-, welche verschiedene Komplexe miteinander verbinden, so daß hochmolekulare, in der Regel nicht einheitliche Verbindungen entstehen.

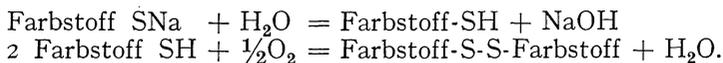
Färbemethode: Auf der Anwesenheit dieser Disulfidgruppen beruht die Möglichkeit der Verküpfung. Beim Kochen mit Schwefelnatriumlösung findet Reduktion von -S-S-zu-SH oder -SNa statt, was sich etwa folgendermaßen wiedergeben läßt:



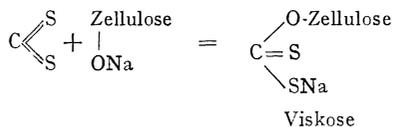
Der freiwerdende Schwefel wird von weiterem Schwefelnatrium zu Natriumdisulfid gebunden:



Man kann die Reduktion auch mit andern Mitteln, z. B. Hydrosulfit, vornehmen, doch ist Natriumsulfid das billigste; auch scheint Hydrosulfit oft eine ungünstige Überreduktion herbeizuführen. In der Regel nimmt man das 1—2½fache der Farbstoffmenge an krystallisiertem Schwefelnatrium $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. In die so bereitete und mit Wasser verdünnte Lösung der Leuko-Verbindung wird der Strang in der Wärme eingelegt und bisweilen umgezogen, wobei durch Oxydation an der Luft die Disulfidgruppe regeneriert und der Farbstoff auf der Faser fixiert wird.



Theoretisches: Auf Grund der starken Affinität der Leuko-Schwefelfarben zur Baumwollzellulose und der großen Echtheit der fertigen Färbungen, welche hinsichtlich Reibechtheit den Indigo weit übertreffen, nimmt man meist die Bildung einer chemischen Verbindung an. Es sind ja bereits andere Verbindungen von Alkalizellulose mit Schwefelverbindungen bekannt, z. B. das Zellulose-Xanthogenat, die Viskose.



Analog könnte man eine Ätherbildung von -SH-Gruppen des Leukofarbstoffes mit Baumwolle annehmen. Als Beleg für die

chemische Auffassung führen die Höchster Farbwerke („Die Thiofarbstoffe“) an, daß beim Mischen einer schwefelalkalischen Lösung eines Schwefelfarbstoffes mit einer schwefelalkalischen Lösung von Viskose gegenseitige Ausfällung stattfindet. Da andere Kolloide keine analoge Wirkung zeigten, scheint eine spezifische, offenbar chemische Wirkung vorzuliegen.

Kochrezept: Zum Färben sind hier relativ große Mengen Farbstoff erforderlich, für kräftige Töne oft 5—15%, im Gegensatz zu den basischen Farbstoffen, von denen sich die Schwefelfarbstoffe allerdings auch durch geringere Reinheit sehr unterscheiden! Die Auflösung in Schwefelnatrium wird in ziemlich konzentrierter wäßriger Lösung kochend vorgenommen und erfordert einige Minuten. Erforderlich sind etwa 10—25% kristallisiertes Schwefelnatrium $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, also etwa die gleiche bis 2½fache Menge wie Farbstoff. Kleinere Mengen reduzieren nicht vollständig, zu große wirken verlangsamt beim Färben.

Ferner setzt man 5—10% Soda zur Regulierung der Alkalität zu. Die Mengen dieser Reagenzien sind von Fall zu Fall ausprobiert und in den Katalogen und Rezeptbüchern der Farbenfabriken für jeden einzelnen Farbstoff veröffentlicht. Die Stammlösung gibt man in die zum Färben erforderliche Menge sodakorrigierten Wassers, das pro Liter 4—20 g kalziniertes Glaubersalz oder Kochsalz enthält, welches hier wie bei den substantiven Farbstoffen das Aufziehen vervollständigt. Bemerkt sei, daß sich die Soda- und Glaubersalzmengen nach dem Volum der Flotte richten und daher gewöhnlich in Gramm pro Liter angegeben werden. Auf Baumwollgewicht bezogen entspricht die Salzmenge etwa 50—100%.

Man färbt etwa ½ Stunde bei 70—90°, in einzelnen Fällen bei tieferer Temperatur; oder man geht in das kochende Bad ein und färbt eine Stunde im erkaltenden Bade. Hier wie bei den Küpenfarbstoffen muß man vollständig unter der Flotte färben, wozu die Verwendung eines in -Form gebogenen Glasstabes zweckmäßig ist. Beim Eingehen zieht man zunächst ein paarmal um, um den Strang gut mit der Farblösung zu durchtränken, dann nur alle 5—10 Minuten, später noch seltener, da die Egalität dadurch nicht mehr nennenswert beeinflußt wird und zu viel Luft in die Flotte kommt. Nach Beendigung des Färbens wird gewöhnlich nicht gewaschen, sondern gleichmäßig ausgerungen oder ausgequetscht. Hierbei findet in der Regel rasche Oxydation durch den Luftsauerstoff statt, in einzelnen Fällen ist halbstündiges „Verhängen“ erforderlich. Zum Schluß wird gründlich gespült.

Technische Bemerkung: Schwefelfarbstoffe sind gegen feuchte Luft empfindlich und müssen trocken und gut verschlossen aufbewahrt werden.

Zum Lösen und Färben werden Kupferapparate wegen des Schwefelnatriums nicht gebraucht; man verwendet zum Lösen

meist Holzgefäße, zum Färben eiserne oder verbleite Apparate, sofern man nicht in Holzkufen färbt; auch Nickel oder Nickelin sind brauchbar, aber teuer. Man arbeitet viel nach dem Pack- oder Aufstecksystem (Kops, Kreuzspulen, Kettenbäume), für Stückware mit Jigger, evtl. Unterflottenjigger oder Continuumaschine. Beim Hantieren mit den alkalischen Flotten ist das Tragen von Gummihandschuhen zweckmäßig. Da die Bäder nur unvollkommen ausziehen, wird auf „stehenden“ Bädern gearbeitet, d. h. das alte Bad durch Nachgabe der ausgezogenen Substanzmengen wieder aufgefrischt und wiederholt benutzt. Nach dem Färben wird das Material sofort geschleudert, z. B. in verzinnter Zentrifuge, und dann je nach Schnelligkeit der Oxydation (einzelne verlangen Zusatz von Oxydationsmitteln) sofort oder nach einiger Zeit mit Wasser gewaschen, dessen erste Portion etwas Na_2S enthält. Die fertig gewaschenen Färbungen dürfen mit Kupfer in Berührung kommen.

Verwendung: Schwefelfarbstoffe dienen zur waschechten Färbung von Baumwolle, Leinen, Kunstseide usw. Seide, die ja nicht so alkaliempfindlich ist wie Wolle, wird bisweilen als Halbseide (Seide und Baumwolle) mit Schwefelfarben gefärbt, wobei ein Zusatz von Glukose schützend wirkt. Wolle wird in der Praxis nicht mit Schwefelfarbstoffen behandelt, obwohl man auch sie auf Zusatz gewisser Schutzmittel unter entsprechenden Vorsichtsmaßregeln färben kann. Bei Halbwolle wird vielfach die baumwollene Kette mit Schwefelfarbstoffen gefärbt, dann mit Wolle verwoben und letztere mit Säurefarben gefärbt, welche die Baumwolle intakt lassen. Ein Hauptvorteil der Schwefelfarbstoffe ist ihre Billigkeit, die mit der einfachen Darstellungsweise zusammenhängt.

Echtheit: Die Waschechtheit ist ausgezeichnet; die meisten andern Echtheitseigenschaften sind ebenfalls gut, die Lichtechtheit auch meist, jedoch nicht immer. Dagegen läßt die Chlor-echtheit sehr zu wünschen übrig; in diesem Punkt bemüht man sich um Verbesserungen. Einzelne chlorechte Farbstoffe sind durch die Bezeichnung CL kenntlich.

Nachbehandlung: Zur Erhöhung der Lichtechtheit kann man mit Kupfersulfat nachbehandeln, wobei meist auch Chromsalz zugegeben wird. Durch Überfärben mit basischen oder substantiven Farbstoffen kann man die oft etwas stumpfen Färbungen schönen. In einigen Fällen hat man nach längerem Lagern eine Schwächung der Baumwollfaser gefunden, die man durch Oxydation von freiem Schwefel oder Schwefelverbindungen zu Schwefelsäure erklärt. Um diese abzustumpfen, hat man die Gewebe nachträglich mit Natriumazetatlösung imprägniert; eine öfter wiederholte Seifenwäsche, wie sie im Haushalt ausgeführt wird, leistet natürlich dieselben Dienste.

Literatur: *O. Lange*, Die Schwefelfarbstoffe, ihre Herstellung und Verwendung. Leipzig 1912.

Nuancen: Die Hauptbedeutung hat das Schwefelschwarz, das in ungeheuren Mengen gebraucht wird, wie überhaupt Schwarz die meistgefärbte Nuance ist¹; daneben finden sich besonders braun, gelb, olive, grün, blau. Die Aufgabe, rote Schwefelfarbstoffe darzustellen, ist trotz vieler Bemühungen insofern noch nicht befriedigend gelöst, als ein feuriges Ziegelrot fehlt. Der durch Schwefeln von hydroxylhaltigen Azinen erhaltene Thiogenpurpur [M] hat einen trüben Farbton; der blaurote Thioindigo von *Friedländer* gehört nach seiner Darstellung zu den Küpenfarbstoffen, da er nicht durch Schwefelschmelze erhalten wird; er kann aber immerhin mit Schwefelnatrium gefärbt werden. Weitere Versuche vgl. *Friedländer*, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation, **6**, 680; **8**, 775, 797.

Die Einführung von SH-Gruppen in rote Azofarbstoffe (*Fichter*, *Fröhlich* und *Falon*, Ber. **40**, 4420) oder Kupplung von Diazoverbindungen mit Thiophenolen (*Friedländer* und *Mauthner* in *Buntrocks* Zeitschr. f. Farbenindustrie **3**, 333) führte zu roten, aber technisch nicht brauchbaren Farbstoffen.

Technische Namen: Einige der wichtigsten Handelsbezeichnungen für Schwefelfarbstoffe sind:

| | | | |
|---------------------|------------|----------------------|------|
| Schwefelfarbstoffe | [A] | Pyrogenfarbstoffe | [J] |
| Kryogenfarbstoffe | [B] | Thiophenolfarbstoffe | [J] |
| Katigenfarbstoffe | [By] | Thionfarbstoffe | [K] |
| Immedialfarbstoffe | [C] | Pyrolfarbstoffe | [L] |
| Eklipsfarbstoffe | [G] | Thiogenfarbstoffe | [M] |
| Cross Dyefarbstoffe | [Holliday] | Thionalfarbstoffe | [S]. |

Das Hydronblau [C] und Melanogenblau [M] sind zwar nach ihrer Darstellung ebenfalls Schwefelfarbstoffe, doch wird ersteres nach der Küpenmethode, letzteres nach der Methode für substantive Farbstoffe direkt gefärbt. Wir haben also auch hier Übergänge zwischen den verschiedenen Klassen.

Versuch 55.

Pyrogenkatechu 2G [J].

10%ige Färbung auf 10 g Baumwollstrang. 1 g Farbstoff wird in einem kleinen *Erlenmeyer*kolben mit 15 ccm einer 10%igen Schwefelnatriumlösung (bereitet durch Lösen von 100 g kristallisiertem $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ zum Liter) unter Zusatz von wenig Wasser bis zur Lösung gekocht, im Färbebecher mit heißem korrigiertem Wasser verdünnt und auf 200 ccm Flotte 0,4 g kalzinierte Soda und 5 g kalziniertes Natriumsulfat zugegeben. Man färbt unter

¹ Für Baumwolle kommt daneben speziell Anilinschwarz und Direktschwarz in Frage, während für Wolle vor allem die chromierten Schwarz wichtig sind.

der Flotte $\frac{1}{2}$ Stunde bei 70—90° Innentemperatur, ringt gleichmäßig aus und spült.

Versuch 56.

Pyrogenolive [J].

10%ige Färbung, mit 20 ccm Na_2S -Lösung, 0,4 g kalzinierter Soda und 5 g Na_2SO_4 .

Versuch 57.

Immedialschwarz [C].

15%ige Färbung. Man löst mit 15 ccm Na_2S -Lösung und 0,75 g Na_2CO_3 ; gefärbt wird unter Zusatz von 5 g Na_2SO_4 auf 200 ccm Flotte eine Stunde nahe bei Kochtemperatur.

Versuch 58.

Thionalschwarz [S].

8%ige Färbung. Zum Lösen 15—20 ccm Na_2S -Lösung auf 0,8 g Farbstoff; vielfach werden Thionalfarben mit der zum Färben nötigen Sodamenge und etwas Türkischrotöl in wenig warmem Wasser ausgeteigt, mit der heißen Schwefelnatriumlösung übergossen und nochmals aufgekocht. Zum Färben sind 0,4 g Na_2CO_3 und 5 g Na_2SO_4 auf 200 ccm erforderlich.

Versuch 59.

Thionalbrillantblau 6B [S].

8%ige Färbung. Zum Lösen 20 ccm Na_2S -Lösung; zum Färben 0,4 g Na_2CO_3 und 5 g Na_2SO_4 auf 200 ccm. Die Färbung läßt man nach dem Ausringen $\frac{1}{2}$ Stunde an der Luft hängen, bevor man wäscht.

Versuch 60.

Pyrogenindigo [J].

10%ige Färbung. 1 g Farbstoff (SJ 735), gelöst in 25 ccm Na_2S -Lösung; zum Färben 0,4 g Na_2CO_3 und 4 g Na_2SO_4 pro 200 ccm. Vor dem Waschen $\frac{1}{2}$ Stunde hängen lassen!

Versuch 61.

Schwefelschwarz T [A].

12% Schwefelschwarz T [A] oder Thiogenschwarz [M]. 1,2 g Farbstoff in 35 ccm Na_2S -Lösung gelöst und mit 0,6 g Soda und 5 g Na_2SO_4 pro 200 ccm Wasser gefärbt.

Versuch 62.

Kryogenfarbstoffe [B].

Auf 1 g Farbstoff werden in der Regel 20 ccm Na_2S -Lösung und 0,5 g Soda verwendet und zum Färben je nach Nuance 1—6 g Na_2SO_4 oder NaCl zugesetzt.

Versuch 63.

Katigenfarbstoffe [By].

Auf 1 g Farbstoff rechnet man 10—20 ccm Na_2S -Lösung, 0,3—0,8 g Na_2CO_3 und 1—3 g Na_2SO_4 oder NaCl .

Versuch 64.

Thiogenfarbstoffe [M].

Auf 1 g Farbstoff 20—30 ccm Na_2S -Lösung, 0,2—0,6 g Na_2CO_3 und 2—5 g Na_2SO_4 , das man für helle Nuancen auch weglassen kann.

Es kommt auch vor, daß Schwefelfarbstoffe, z. B. Kryogenschwarz, in der Gärungsküpe gefärbt werden.

IX. Küpenfarbstoffe.

Die Küpenfarbstoffe sind wie die Schwefelfarbstoffe in Wasser unlöslich und müssen daher „verküpt“, d. h. in alkalilösliche phenolartige Reduktionsprodukte („Leukoverbindungen“) übergeführt werden, welche auf die Faser aufziehen und dort durch Luftsauerstoff wiederum zu unlöslichen Farbstoffen oxydiert werden. In den meisten Fällen wird als Reduktionsmittel Natriumhydrosulfit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ gebraucht.

Wir unterscheiden folgende Abteilungen:

a) **Indigoide Küpenfarbstoffe**; hierzu gehören Indigo, seine Substitutionsprodukte, Thioindigo und Analoge sowie die gesamten „gemischten Indigoide“, welche Indol-, Thionaphthen-, Azenaphthen- und ähnliche Komponenten enthalten. Sie sind als Brillantindigos, Ciba-, Helindon-, Thioindigofarbstoffe usw. im Handel.

b) **Küpenfarbstoffe der Anthrachinonreihe**; Indanthren-, Algol-, Leukol-, Cibanon- und einige Helindonfarbstoffe. (Die Bezeichnung Helindon [M] wird für Küpenfarbstoffe sowohl der indigoide wie der Anthrachinonreihe gebraucht.)

c) Konstitutiv außerhalb dieser Reihen steht das technisch wichtige **Hydronblau** [C], welches sich vom Karbazol ableitet, und das **Indophenol** [DH] oder α -Naphtholblau $(\text{CH}_3)_2\text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{N} = \text{C}_{10}\text{H}_6 = \text{O}$.

Der Unterschied zwischen den beiden erstgenannten Abteilungen der Küpenfarbstoffe liegt nicht nur in der chemischen Konstitution, sondern auch in der Färbeweise. Die indigoide Farbstoffe werden in schwach alkalischer Küpe gefärbt und können daher nicht nur für Baumwolle, sondern in Anbetracht der niedrigen Färbetemperatur auch für Wolle Verwendung finden. Die Anthrachinon-Küpenfarbstoffe hingegen erfordern eine relativ stark alkalische Küpe und werden daher in der Regel nur für Baumwolle gebraucht.

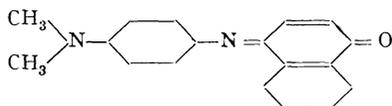
Einen Überblick über die Küpenfarbstoffe nach dem Stande des Jahres 1910 gibt der Vortrag von *R. Bohn*, Ber. **43**, 987.

Ein vollständiges Tabellenwerk ist die 1920 erschienene Enzyklopädie der Küpenfarbstoffe von *H. Truttwin*.

a) Indigoide Farbstoffe.

Man rekapituliere die Geschichte des Indigos, indigoführende Pflanzen, Gewinnung des Farbstoffes aus der Pflanze, wissenschaftliche und technische Indigosynthesen.

Der Indigo ist nicht nur einer der ältesten Farbstoffe, sondern auch eine der am längsten bekannten organischen Verbindungen überhaupt; demnach ist auch die Küpenfärberei als die älteste geschichtlich überlieferte Art der Färberei anzusehen. Auch nach dem Aufschwung der Teerfarbenindustrie blieb der Indigo bis gegen 1900 fast der einzige Küpenfarbstoff, dem sich nur vorübergehend das 1881 von *Köchlin* und *Witt* dargestellte α -Naphtholblau,



technisch Indophenol genannt, beigesellte. Dieses konnte sich aber mangels Säureechtheit als Indigoersatz nicht halten; auch von der gemischten Indigo-Indophenolküpe kam man wieder ab. Gegen 1900 setzte eine Erweiterung des Gebietes durch Darstellung substituierter Indigos ein, beginnend 1898 mit dem Indigo T [M], dem 7,7'-Dimethylindigo, welcher mehr grünstichige und chlorechtere Färbungen auf Baumwolle gibt. Ein wichtiger Schritt war dann weiterhin die Bromierung des Indigos, für welche sich besonders die Bromierung in Nitrobenzol (*G. Engi*) als technisch vorteilhaft erwies; diese Bromindigos eignen sich besonders für Baumwolle, zu welcher ihre Leukoverbindungen gute Affinität besitzen. Auch sind die fertigen Färbungen echter als die mit gewöhnlichem Indigo auf Baumwolle. Wissenschaftlich interessant ist, daß der aus Purpurschnecken isolierte „antike Purpur“ sich nach einer Untersuchung von *P. Friedländer* als 6,6'-Dibromindigo

erwiesen hat. Von den in großer Mannigfaltigkeit dargestellten Substitutionsprodukten mit andern Gruppen wie SO_3H , CH_3 , C_6H_5 , C_6H_4 , CN , NH_2 , OH usw. sind die meisten von beträchtlichem

theoretischen Interesse (Zusammenhang von Farbe und Substitution bei Indigoiden vgl. bei *Friedländer*, Ber. **55**, 1598), aber ohne technischen Wert. Von Bedeutung war 1905 die Entdeckung des Thioindigorots durch *P. Friedländer*, dem sich die Darstellung gemischter Indigos, wie Indol-thionaphthen-indigo usw. anschloß. Zu letzterer gehören weitere Cibafarbstoffe [J], (*G. Engi*), die meist bromsubstituiert sind, ferner Thioindigo- [K] und Helindonfarbstoffe [M]. Schon vor der Entdeckung dieser Farbstoffe hatte sich 1901 mit der Entdeckung des Indanthrens [B] (Formel?) durch *R. Bohn* das weite

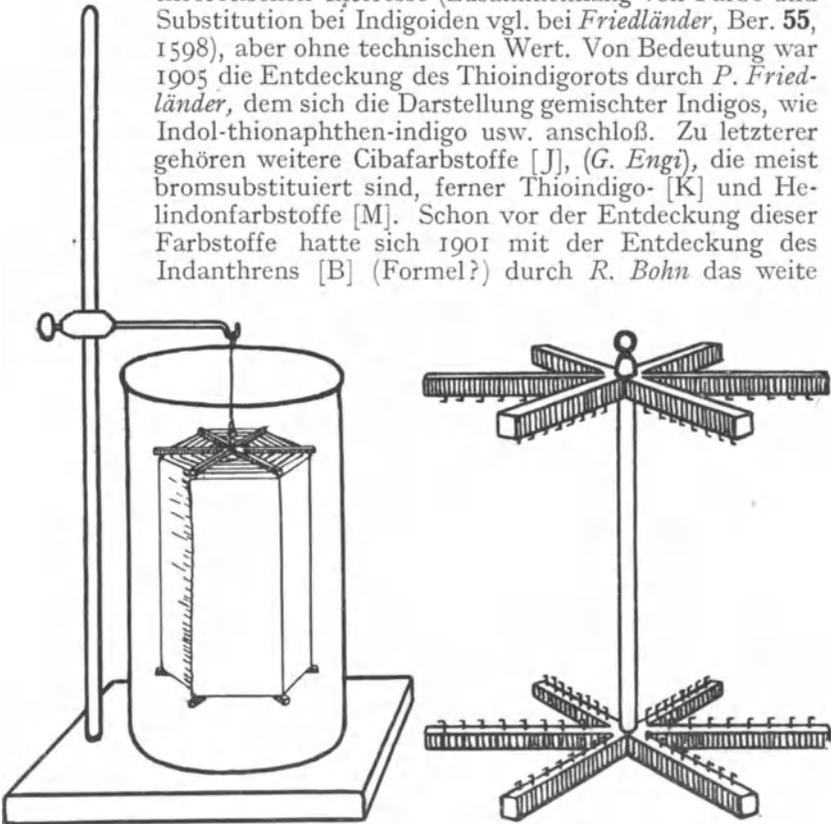


Abb. II. Sternrahmen für Indigofärberei.

Feld der an Echtheit unübertrefflichen Anthrachinon-Küpenfarbstoffe erschlossen. Für die allgemeine Verbreitung der neueren Küpenfarben war die Einführung des Hydrosulfits in fester Form von nicht zu unterschätzender Bedeutung.

Versuch 65.

Indigo auf Baumwollstück.

3 g Indigopulver oder 15 g eines 20%igen Teiges werden mit 7,5 ccm konzentrierter Natronlauge 35° Bé. (= 28%ige Lauge) angeteigt, d. h. gut in einer Reibschale verrieben und unter

allmählichem Zusatz von 300 ccm heißem Wasser in einen $\frac{1}{2}$ Liter-*Erlenmeyer* gespült. Die Temperatur soll etwa 50° betragen. Unter Umschwenken gibt man $3\frac{1}{2}$ —4 g Natriumhydrosulfit hinzu und läßt unter zeitweisem Umschwenken ca. $\frac{1}{2}$ Stunde stehen, bis der Indigo gelöst ist. Diese „Stammküpe“, deren Farbe gelb ist, wird in einen etwa 6 l fassenden Steinzeugtopf gegossen, in welchem sich 4,7 l gewöhnliches kaltes Wasser befinden, die zur Entfernung des darin enthaltenen Luftsauerstoffs mit 1 ccm Natronlauge und $\frac{1}{2}$ g Hydrosulfit „vorgeschärft“ wurden.

Ein mit Seife und Sodalösung ausgekochtes größeres Stück Baumwollstoff wird auf den Sternrahmen gespannt, welcher gestattet, auf kleinem Raum größere Mengen Stoff unterzubringen, ohne daß sich die einzelnen Lagen berühren, und dieser an einem Stativ über der Färbeküpe aufgehängt. Nachdem man mit einem Sieb die „Blume“, den blauen Oxydationsschaum an der Oberfläche, abgehoben hat, führt man durch Senken des Sternrahmens die Baumwolle unter die Küpe und läßt sie 10 Minuten unter derselben und vollständig von ihr bedeckt hängen. Dann wird sie ruhig herausgezogen und 20 Minuten an der Luft „vergrünen“ gelassen, wobei die Farbe vom grünlichen Gelb der klaren Küpe über Grün nach Blau geht. Anhaftende Flocken von Indigo, Schaum usw. brauchen nicht entfernt zu werden, da sie beim Waschen von selber abfallen. Nach Ablauf der 20 Minuten kann man ein Stück als Muster des „ersten Zuges“ abschneiden und senkt den Rest von neuem für 10 Minuten unter die Küpe, läßt dann wieder 20 Minuten an der Luft hängen und führt auf diese Weise 5—10 „Züge“ aus. Schließlich werden die Ausfärbungen mit angesäuertem und dann mit reinem Wasser gewaschen und gebügelt. In der Praxis werden noch viel mehr Züge in entsprechend verdünnter Küpe ausgeführt, da die Wasch- und Reibechtheit bei langsamem Färben größer sind.

Versuch 66.

Indigo auf loser Wolle.

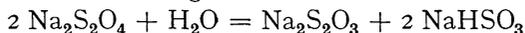
Da Indigo auf Wolle von ausgezeichneter Echtheit ist und nur geringe Alkalität der Küpe zum Färben erfordert, mithin die Faser schon, ist er einer der meistgebrauchten Wollfarbstoffe. Er wird viel auf loser Wolle gefärbt. Hierfür sind die käuflichen Präparate von Leukoindigo (durch oberflächliche Oxydation meist blau gefärbt) oder „Indigoküpe“ besonders geeignet.

In folgender Vorschrift sind die Mengenverhältnisse je nach Art der benutzten Materialien etwas zu variieren:

10 g reine lose Wolle werden mit lauwarmem Wasser, dem wenige Tropfen Ammoniak zugesetzt sind, eingenetzt.

1 l korrigiertes Wasser von ca. 50° wird mit $\frac{1}{2}$ ccm Ammoniak und 0,1 g Hydrosulfit vorgeschärft und mit einer Lösung von $\frac{1}{2}$ g

Leim versetzt. (Kolloide erhöhen die Löslichkeit des Leukoindigos in Ammoniak.) 2 g Leukoindigo 60%ig oder eine entsprechende Menge der käuflichen Küpenlösung werden mit zwei Tropfen konzentrierte Natronlauge, 2 ccm Ammoniak und 100 ccm Wasser übergossen, durch Zusatz von möglichst wenig Hydrosulfit in Lösung gebracht und in die vorgenannte Lösung eingegossen. Im weiteren Verlaufe überzeuge man sich, daß die Lösung noch schwach alkalisch ist, da sie durch Selbstzersetzung des Hydrosulfits in Lösung



sauer werden könnte.

Die abgepreßte Wolle wird auf einem Sieb möglichst locker ausgebreitet und in die Färbeküpe eingesenkt. Man läßt unter zeitweisem Umrühren 30 Minuten unter der Küpe liegen und hebt dann das Sieb heraus. Die Wolle wird gleichmäßig ausgedrückt und zum Vergrünen eine halbe Stunde offen liegen gelassen. Dann kann sie auf gleicher Küpe nach Bedarf noch einen zweiten, evtl. auch dritten Zug erhalten. Nach völliger Luftoxydation wird sie mit Wasser gewaschen, das eine Spur Salzsäure enthält. Die Küpe kann für weitere Portionen Wolle gebraucht werden.

Zur Schonung des Materials färbt man auf Wolle nur wenige (1—3) aber starke Züge; bei der weniger empfindlichen Baumwolle kann man eine schwache Küpe bei entsprechend mehr Zügen verwenden, da hierdurch die Echtheit besser wird.

Im folgenden seien der Vollständigkeit halber noch einige weitere Beispiele von Indigoküpen angeführt, die besonders vor Einführung des Hydrosulfits von Bedeutung waren, aber auch jetzt immer noch in Gebrauch sind. Die Gärungsküpe ist besonders im Orient noch in beschränktem Umfang für Wolle in Gebrauch und gibt eine schöne „blumige“ Färbung. Die Zink-Kalk-Küpe und die Eisenvitriol-Kalk-Küpe eignen sich wegen ihrer starken Alkalität nur für Baumwolle.

Versuch 67.

Indigo aus Zink-Kalk-Küpe.

Stammküpe: 10 g gebrannter Kalk werden mit wenig Wasser gelöscht und mit 16 g 20%igem Indigoteig in einer Reibschale verrieben. Darauf rührt man 4 g mit Wasser angeteigten Zinkstaub hinzu, spült mit warmem Wasser in einen *Erlenmeyer* und füllt zu 300 ccm auf. Dann läßt man unter zeitweisem Umschwenken 4—6 Stunden resp. über Nacht zweckmäßig bei lauwarmer Temperatur stehen (Optimum 50—60°).

Färbeküpe: Man löscht 4 g gebrannten Kalk mit Wasser, verührt mit 2 g Zinkstaub und gibt diese Masse in einen Topf mit 5 l kaltem Wasser, welche hierdurch vorgeschärft werden. Nach

einstündigem Stehen gibt man die Stammküpe hinzu, rührt einmal um und läßt absitzen, bis die Küpe klar geworden ist. Dann färbt man Baumwollstück am Sternrahmen, wie in Versuch 65 angegeben.

Die hier beschriebene Art der Verküpfung hat, wie auch die folgende, trotz billigen Reduktionsmittels gegenüber der Hydrosulfitküpe den Nachteil, daß sie einen Bodensatz enthält, mit welchem bis 10% des Farbstoffes verloren gehen. Das in der Zink-Kalk-Küpe erzeugte Blau ist eine Spur rötlich, während das aus Hydrosulfitküpe gefärbte eher einen Stich ins Grünliche hat.

Versuch 68.

Eisenvitriol-Kalk-Küpe.

Stammküpe: 17 g kristallisiertes Ferrosulfat werden in 100 ccm heißem Wasser gelöst. 20 g gebrannter Kalk werden mit Wasser gelöscht und zu einem Brei angerührt, den man mit 16 g 20% igem Indigoteig verreibt. Man spült die Masse in einen Erlenmeyer und gibt die Ferrosulfatlösung hinzu, wobei ein grünlicher Schlamm vom $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ausfällt. Man verdünnt mit heißem Wasser auf etwa 300 ccm und läßt 4—6 Stunden resp. über Nacht, womöglich bei mittlerer Temperatur (technisch empfohlen 40—50°), stehen.

Färbeküpe: 5 l kaltes Wasser werden mit 3 g Ferrosulfat und 7 g Kalk vorgeschärft und die Stammküpe hinzugemischt. Nach ca. einstündigem Absitzenlassen wird in Zügen gefärbt.

Die Eisenvitriolküpe ist an sich die billigste, bedingt aber in Anbetracht des reichlichen Bodensatzes, der wesentliche Mengen Indigo zurückhält, und der unvermeidlichen teilweisen Überreduktion¹ einen größeren Farbstoffverlust, ca. 20%, so daß sie praktisch hinter der Hydrosulfitküpe zurücksteht.

Versuch 69.

Gärungsküpe auf Wolle.

Im folgenden sei noch ein Beispiel für den Ansatz einer Gärungsküpe gegeben, die sich wegen ihrer schwachen Alkalität für Wollfärbungen, besonders lose Wolle, eignet und im Orient noch beliebt ist. Zu ihrer richtigen Ausführung gehört einige Erfahrung; auch gelingt sie befriedigend nur bei großen Ansätzen. Ein kleiner Ansatz, wie er im folgenden beschrieben wird, gelingt in der Regel nur, wenn man den Luftsauerstoff fernhält (vgl. *Binz* und *Wendelstadt*, Ber. **39**, 1627). Der Ansatz für 5 l Wasser besteht aus:

30 g Waid (zerkleinerte Pflanzenteile),
15 „ Kleie,

¹ Überreduktion findet in geringerem Maße auch in der Zink-Kalk-Küpe statt, besonders wenn zu hoch erhitzt ist. Eine richtig geführte Hydrosulfitküpe ist frei von diesem Übelstand.

- 15 g kalzinierte Soda,
- 5 „ Melassesirup,
- 15 „ Indigoteig,
- 5 „ Krapp (zerkleinerte Pflanze).

Die Waid- und Krapppflanzen werden noch heute eigens für die Gärungsküpe in kleinen Mengen angebaut und liefern nebst der Kleie die für die Gärung nötigen Wasserstoff abspaltenden Enzyme. Die Wirkung des Krapps soll übrigens auch auf seinem Gehalt an Anthrachinonderivaten beruhen und kann nach Angabe der Hoechst Farbwerke auch durch Anthrachinon hervorgerufen werden; letzteres ist, obwohl ein Chinon, als reduktionsbegünstigend bekannt. (Vgl. Reduktionsätze auf Naphthylaminbordeaux!) Die im Handel käuflichen Pflanzenteile werden grob gepulvert mit den übrigen Bestandteilen und Wasser angerührt und bei 50—60° etwa 24 Stunden stehen gelassen. Von Zeit zu Zeit wird mit Phenolphthalein auf alkalische Reaktion geprüft und, wenn dieselbe durch die Säureentwicklung der Gärung zu schwach wird, wieder etwas Soda zugegeben. Der richtige Sodazusatz ist die Hauptschwierigkeit der Gärungsführung. Gewöhnlich ist die Küpe nach 36 Stunden „angekommen“, d. h. gebrauchsfertig. Man achte auf den charakteristischen Geruch der Gärungsküpe, welche auch der damit gefärbten Wolle anhaftet. Da manche Konsumenten diesen Geruch an der Ware wünschen, kommt es vor, daß andersartige Küpen mit käuflichem „Küpengeruch“ parfümiert werden.

Technische Bemerkungen: Außer den sog. Küpen ist noch die Zink-Bisulfit-Küpe namentlich in England in Gebrauch; sie ist naturgemäß ähnlich der Hydrosulfitküpe, da aus den genannten Reagenzien Hydrosulfit entsteht. Es ist bei Küpenfarbstoffen durchweg üblich, zunächst eine konzentrierte „Stammküpe“ anzusetzen, die erst nachher zur „Färbeküpe“ verdünnt wird, da die Reduktion in konzentrierter Lösung rascher verläuft. — Indigo wird wegen seiner Walkechtheit vorwiegend auf losem Material in der Tauchküpe gefärbt, wobei für Baumwolle das Temperaturoptimum bei 20—25°, für Wolle bei 50—70° liegt. Die Färbeküpen sind aus Holz, Eisen oder Zement. Nach jedem Zug wird die Ware zwischen Walzen ausgequetscht und geöffnet an der Luft liegen gelassen. Garn wird vorwiegend nach dem Aufstecksystem in Form von Kops im Universal- oder Revolverapparat, Stück meist fortlaufend in der Rollenküpe, gefärbt. Im Stück läßt sich das Material aber nie so gut und „tragecht“ durchfärben wie in loser Form. — Beim Wollfärben ist überschüssiges Alkali nicht nur mit Rücksicht auf die Empfindlichkeit der Wolle, sondern auch deshalb zu vermeiden, weil Alkaliüberschuß das Aufziehen auf Wolle verzögert; bei pflanzlicher Faser wirkt hingegen ein gewisser Alkaliüberschuß günstig auf

die Nuance. Die im Handel befindlichen „Küpen für Wolle“ und „für Baumwolle“ unterscheiden sich daher im Alkaligehalt.

Technischen Erfolg verspricht neuerdings¹ die Anwendung von *Schwefelsäureestern des Leukoindigos*, welche als *Indigosol* [DH] in den Handel kommen und namentlich im Zeugdruck, aber auch in der Färberei angewendet werden können. Durch ein saures Oxydationsbad wird der Ester gespalten und der Indigo entwickelt. Die alkalische Verküpfung fällt also weg.

Theoretisches: Daß die Affinität des Leukoindigos zur Faser nicht sonderlich groß ist, sieht man schon am Erfordernis mehrerer Züge. Die einfachste weitere Erklärung ist nun die, daß der unlösliche Farbstoff in den Poren der Faser durch Oxydation ausgefällt wird und infolge innerer Reibung festgehalten wird. Über weitere, zum Teil auch abweichende Anschauungen vgl. *Binz* und *Rung*, Zeitschr. f. angew. Chem. **1902**, S. 616; *Knecht* und *Nair*, Journ. of the Society of Dyers and Colourists **1912**, S. 28; *Binz*, *Lehnes* Färberzeitg. **1911**, S. 205; *Minajeff*, *Buntrocks* Zeitschr. f. Farbenindustrie **1910**, S. 297, 314. Vgl. auch weitere Angaben bei den Anthrachinon-Küpenfarbstoffen.

Echtheit: Auf Wolle gehört *Indigo* zu den echten Farbstoffen, die wir kennen. Seine Licht-, Walk-, Säure-, Alkali- und Schwefelechtheit ist vorzüglich; nur die Reibechtheit läßt zu wünschen übrig. Auf pflanzlicher Faser, also hauptsächlich auf Baumwolle und Leinen, ist er nicht so licht- und waschecht wie auf Wolle, doch hat er vor manchen Schwefelfarbstoffen den Vorzug, auch im Verblassen die Schönheit seiner Nuance zu behalten, während jene bisweilen grau werden. Immerhin wird er als Baumwollfarbstoff durch die neueren Küpenfarbstoffe, wie bromierte Indigos, Indanthren-, Cibanon- und Hydronblau übertroffen.

Versuch 70.

Substituierte Indigos.

Von den substituierten Indigos haben speziell die halogen-substituierten Bedeutung. Sie sind in der Farbe lebhafter und chlorechter und zeigen, wie die weiterhin zu beschreibenden Küpenfarbstoffe, größere Affinität zur Faser als Indigo, so daß sie nicht in Zügen, sondern „auf einmal“ nach Art der Schwefelfarbstoffe gefärbt werden. Durch ihre direkte Affinität sind diese Leukoverbindungen auch den substantiven Baumwollfarbstoffen vergleichbar. Sie eignen sich besonders für Baumwolle und ziehen bei 50—70° in Gegenwart von Salz ziemlich vollständig auf. Sie können auch auf Wolle gefärbt werden, sofern die Temperatur unter gewissen Grenzen bleibt, doch kommen hierfür nur Mono- und Dibromindigo in Betracht. Man beachte die Beziehungen

¹ M. Bader bzw. C. Vaucher und M. Bader, *Chimie et Industrie* 1924.

zwischen Zahl oder Stellung der Halogenatome und der Nuance: 5-Brom- und 5·5'-Dibromindigo (Indigo R und RR) geben ein etwas röteres Blau, 5·7·5'·7'-Tetrabromindigo ist lebhaft reinblau, höhere Halogenierung (Penta- und Hexabrom-Indigo) führt wieder zu grünlicheren Nuancen. Während 5·7·5'·7'-Tetrabromindigo, wie erwähnt, rein blau ist, ist 4·5·4'·5'-Dichlor-dibromindigo die grünste Marke. 6·6'-Dibromindigo ist abweichend von den andern Bromderivaten rotviolett und erwies sich als identisch mit dem „antiken Purpur“ aus Purpurschnecken. Oktochlor-Indigo färbt blauviolett, doch ist seine Leukoverbindung für praktischen Gebrauch zu schwer löslich.

Beispiel: 5·7·5'·7'-Tetrabromindigo, *Cibablau* 2B [J], *Tetra-blau* 2B [S], *Indigo* 4B [M], *Brillantindigo* 4B [B], SJ 881. Für eine 3%ige Färbung auf 10 g Baumwollstrang werden 0,3 g Farbstoffpulver im Porzellanmörser mit 0,8 ccm Natronlauge 35° Bé. (d. i. 28%ige) gut angeteigt, d. h. fein verrieben, wobei ein Zusatz von 1—2 ccm Alkohol oder Türkischrotöl zur leichteren Benetzung des Farbstoffpulvers gute Dienste leistet. Je besser dieses Anteigen erfolgt, desto leichter tritt Verküpfung ein. Was die Menge der Natronlauge anbetrifft, so nimmt man im großen gewöhnlich doppelt so viel Kubikzentimeter 35%ige Natronlauge wie Gramm Farbstoff; im kleinen Versuch ist etwas mehr Natronlauge, statt dem 2fachen das 2½fache, erwünscht. Zur Bereitung der Stammküpe wird der so angerührte Teig mit 50—100 ccm destilliertem oder sodakorrigiertem lauwarmem Wasser unter weiterem Verreiben durch einen Trichter in einen kleinen Erlenmeyer gespült und mit 0,6 g Hydrosulfit versetzt. An Hydrosulfit nimmt man im großen das 1½fache, im kleinen Versuch das 2fache der Farbstoffmenge. Zur Verküpfung läßt man den Kolben unter zeitweisem ruhigen Umschwenken (nicht Schütteln) in einem Wasserbad von ca. 80° stehen, so daß die Innentemperatur etwa 70° beträgt, bis in ¼—½ Stunde der Farbstoff vollständig zu einer goldgelben Küpe gelöst ist, deren Oberfläche mit einer Oxydationshaut („Blume“) bedeckt ist.

Zur Bereitung der Färbeküpe wird diese Stammküpe in etwa 100 ccm sodakorrigiertes Wasser gegossen und zu 200 ccm aufgefüllt. Salzzusatz soll bei diesem Farbstoff unterbleiben, da er sonst zu rasch, d. h. unegal aufziehen würde. Die Färbetemperatur betrage 60°; sie wird durch Einstellen in ein Bad von geeigneter Temperatur erhalten. Dann geht man mit dem genetzten Strang ein, zieht ein paarmal um und färbt dann unter der Flotte, wie dies bei den Schwefelfarbstoffen beschrieben wurde. Man färbt ½ Stunde unter zeitweisem ruhigem Umziehen, doch bringe man den Strang während dieser Zeit möglichst wenig mit Luft in Berührung. Dann wird der Strang sehr gleichmäßig ausgewunden, in ausgebreitetem Zustand eine halbe Stunde an die Luft gehängt und darauf gewaschen.

Durch nachträgliches Seifen werden die meisten Küpenfärbungen verschönt, indem sie zwar eine Spur heller, aber leuchtender und lebhafter werden. Dazu kocht man den gefärbten Strang in einem Färbebecher mit Seifenlösung, die 3—5 g Seife pro Liter enthält, $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde unter zeitweisem Umziehen. Wegen des starken Schäumens sollen die Becher höchstens zu $\frac{2}{3}$ gefüllt sein. Dann wird nochmals gewaschen.

Zum Studium ist es empfehlenswert, die geseifte mit der un-geseiften Färbung zu vergleichen. Dazu wird entweder der Strang geteilt, oder es werden von vornherein zwei Stränge gefärbt und nur der eine mit Seife „aviviert“.

In einzelnen Fällen kann man auch mit Kaliumdichromat oder Chlorkalklösung entwickeln.

Versuch 71.

Abhängigkeit der Farbe von der Substitution.

Man führe von allen erhältlichen Indigo-Substitutionsprodukten vergleichende Ausfärbungen aus und stelle hierdurch oder mit Hilfe der Literatur eine Tabelle der Nuancen und womöglich der weiteren Eigenschaften auf.

Als technische Produkte seien SJ Nr. 879—892 genannt, von denen einzelne Beispiele hier angegeben werden mögen.

Man führe 3% ige Färbungen aus. Die Angaben beziehen sich auf 20 g Baumwolle, d. h. zwei Stränge à 10 g, von denen nach beendeter Färbung einer nachgeseift wird. Demnach werden also je 0,6 g Farbstoff mit 1,5 ccm konzentrierter Natronlauge 35° Bé., etwas Alkohol oder Türkischrotöl angeteigt und mit 1,2 g Hydro-sulfit und 200 ccm Wasser bei der für jeden Farbstoff angegebenen Temperatur verküpt. Die Stammküpe wird in einen $\frac{1}{2}$ l-Färbebecher gegossen, welcher 200 ccm warmes Wasser und darin gelöst die nötige Menge Kochsalz enthält. Im übrigen sei auf die näheren Angaben in Versuch 70 verwiesen. Bezüglich des Umziehens muß man das Egalisierungsvermögen berücksichtigen; schwer egalisierende Farbstoffe erfordern öfteres Umziehen, bei den übrigen schränke man es nach Möglichkeit ein.

Brillantindigo [B], SJ 884—887, Verküpen bei 50—60°, Färben bei 50—55°.

Cibagelb oder *Indigogelb* 3G [J], Konstitution? SJ 889, Verküpen bei 60°, Küpe dunkelweinrot, Färben bei 30—40° mit 10 g Kochsalz pro 400 ccm Flotte. Die Erklärung der bemerkenswerten Tatsache, daß die „Leukoverbindung“ hier tieferfarbig ist als der Farbstoff, vergleiche bei Flavanthren S. 107.

Cibagelb G [J], Bromierungsprodukt des vorigen, SJ 890, Verküpen und färben analog, Küpe rotviolett.

Cibagrün G [J] = Dibrombisnaphthindolindigo, SJ 891, Verküpen bei 70°, Küpe rotorange, Färben bei 60° ohne Salz.

Helindongrün G [M] und *Thioindongrün G* [K], SJ 892, sind in Konstitution und Verhalten dem Cibagrün ähnlich.

Cibablau vgl. vorigen Versuch.

Über weitere, nur wissenschaftlich interessante Indigoderivate vgl. *Meyer-Jacobson*, Lehrbuch der organischen Chemie III, 310, 311, besonders die Anmerkungen; ferner Dicyanindigo: *Reich*, Helvetica chim. acta **3**, 148. Diphenylindigo: *Friedländer* und *Kunz*, Ber. **55**, 1597. Perinaphthalinindigo: *Datt*, Soc. **123**, 224. Vgl. auch die Arbeiten von *Madelung*, Ber. **57**, 222, 234, 241; *Kunz*, Ber. **55**, 3688; **56**, 2027 u. a.

An gewisse Cibafarbstoffe schließen sich die Kondensationsprodukte von Indigo mit Malonester an: *Posner*, Ber. **56**, 31.

Die *Sulfosäuren*, wie Indigokarmin = 5 · 5'-Indigodisulfosäure, *Sächsischblau*, SJ 877, werden als Säurefarbstoffe gefärbt. Sie sind weniger echt, vor allem auch weniger lichtecht und daher meist durch andere Farbstoffe verdrängt.

Versuch 72.

Antiker Purpur.

Man verküpe eine Probe 6 · 6'-Dibromindigo mit sehr wenig Natronlauge unter Zusatz von Ammoniak und mache lauwarm eine Ausfärbung auf Wollstrang. Stumpfes, unschönes Rotviolett, das sich nicht ganz mit den heutigen Begriffen von „Purpur“ deckt. Der Farbstoff wird nicht technisch dargestellt.

Versuch 73.

Derivate des Indirubins.

Cibaheliotrop B [J], Tetrabrom-indirubin, SJ 897, Verküpen bei 70°, Küpe grünlichgelb, Färben bei 60° ohne Kochsalz.

Helindonviolett D [M], bromiertes 7-Methyl-indirubin, SJ 898, Küpe gelb.

Versuch 74.

Thioindigo und gemischte Indigoide (Ciba-, Helindon-Thioindigo-farbstoffe).

Diese Farbstoffe werden sowohl für Baumwolle wie für Wolle und Seide gebraucht. Man stelle 3% ige Färbungen mit folgenden Farbstoffen auf Baumwolle her, wobei man sich an die Vorschriften von Versuch 69 und 70 anlehnt.

7% *Thioindigo*, *Thioindigorot B* [K], *Küpenrot B* [B], [By], Bisthionaphthen-indigo, SJ 912, Verküpen bei 60°, Küpe rötlich goldgelb, Färben bei 25—40° oder Zimmertemperatur mit 8 g Kochsalz auf 400 ccm Flotte. Das Seifen fällt hier fort. Thioindigo kann auch nach Art der Schwefelfarbstoffe gefärbt werden;

alsdann verküpt man pro Gramm Farbstoff mit 15—20 ccm 10%iger Schwefelnatriumlösung. Doch wird diese Methode nur gebraucht, wenn noch andere Schwefelfarben zugegen sind.

Helindonorange R [M], *Thioindigoorange R* [K], 6·6'-Diäthoxy-Thioindigo, SJ 913. Verküpen bei 65—70°, Küpe grünlichgelb, Färben bei 30—40° (Wolle bei 60°) ohne Salzzusatz.

Helindonechtscharlach R [M], Dibromdiäthoxythioindigo, SJ 915. Verküpen bei 60—70°, Küpe grün. Färben bei 50—60°.

Cibabordeaux B [J], 5·5'-Dibrom-thioindigo, SJ 919. Verküpen bei 70°, Küpe goldgelb, Färben bei 40—60°.

Cibarot B [J], 6·6'-Dichlor-thioindigo, SJ 909, sowie das ähnliche *Helindonrot B* [M] und *Thioindigorot BG* und *3B* [K], SJ 917; Verküpen bei 60°, Küpe grünlichgelb, Färben bei 30° mit 10 g Kochsalz auf 400 ccm Flotte.

Helindonorange D [M], Dibrom-6·6'-diamido-thioindigo, SJ 914, Verküpen bei 60—65°, Küpe orangegelb, Färben bei 60°.

Helindongrau 2B [M], *Thioindigograu 2B* [K], 7·7'-Diamido-thioindigo, SJ 921, Verküpen bei 40—55°, Küpe gelbgrün, Färben bei 40—50°.

Cibagrau G [J], Bromindol-thionaphthen-indigo, SJ 899. 2%ige Färbung. Verküpen bei 60°, Küpe grünlichgelb, Färben bei 60° ohne Kochsalz. Die Färbung ist zunächst grauviolett und wird erst beim Seifen rein grau.

3% *Cibaviolett 3B*, *B* [J] und *Thioindigoviolett K* [K] sind bromierte Thionaphthen-indol-indigos, SJ 900, 901, Verküpen bei 70°, Küpe orange, Färben bei 60° ohne Salze.

Cibarot G [J], *Thioindigoscharlach G* [K], Dibrom-2-thionaphthen-3-indolindigo, SJ 906, Verküpen bei 70°, Küpe rötlich-blaßgelb, Färben bei 40° mit 10 g Kochsalz pro 400 ccm Flotte.

Cibascharlach G [J], *Thioindigoscharlach 2C* [K], *Helindonechtscharlach 2C* [M], Thionaphthen-acenaphthen-indigo, SJ 907, Verküpen bei 40°, Küpe blauviolett, Färben bei 40° mit 20 g Kochsalz pro 400 ccm Flotte. Man gehe nicht über die angegebene Temperatur hinaus.

Ähnlich sind *Thioindigoscharlach 2G* [K] und *Helindonechtscharlach C* [M].

Cibaorange G [J], Derivat des Cibascharlach, SJ 911, Verküpen bei 50—60°, Küpe braunolive, Färben bei 40° mit 10 g Kochsalz.

Die folgenden beiden Farbstoffe enthalten bereits Anthrazenkomponenten, aber daneben noch die Indolkomponente: *Helindonblau 3GN* [M], *Thioindigoblau 2G* [K], Kondensationsprodukt aus α -Oxyanthranol und Isatinchlorid (oder Isatin- α -anil), SJ 896; Verküpen bei 40°, Küpe gelbbraun, Färben bei 20—40°.

Alizarinindigo [By], Anthrazendibromindolindigo, SJ 893, Verküpen bei 60—70° unter Zusatz von 0,4 ccm Natronlauge 30° Bé.,

0,3 g Hydrosulfit und etwas Leim pro Gramm Farbstoffteig; Küpe braungelb, Färben bei 70°.

Versuch 75.

Bäuchehtheit.

Wenn Küpenfärbungen auf Baumwolle zusammen mit roher Baumwolle, z. B. in Buntgeweben dem Bäuchprozeß (einem Teil des Bleichprozesses) unterworfen werden, indem man sie mit verdünnter Natronlauge (evtl. unter Druck) kocht, so üben die der rohen Baumwolle anhaftenden Pektinstoffe eine schwach reduzierende Wirkung aus, wobei die Küpenfärbung teilweise wieder verküpt wird und nun auf weiße Stellen aufzieht, so daß ein Zerfließen der Farbe und Anbluten der weißen Faser stattfindet.

Dieser Übelstand kann durch Zusatz von oxydierend wirkenden Mitteln behoben werden. Ein solches „Bäuschutzmittel“ ist das Ludigol der B.A.S.F., das aus Nitrobenzol- oder Anthrachinon-Sulfosäuren besteht. Von anderer Seite werden Bromate, Perborate oder Natriumsuperoxyd empfohlen.

Man färbe einen Strang Baumwolle mit einem geeigneten Küpenfarbstoff, z. B. Cibaviolett, und verflechte einen Teil mit drei Teilen roher, d. h. noch nicht gereinigter Baumwolle. Von diesem Zopf werden drei Stücke von etwa 10 g abgeschnitten und mit je 200 ccm Wasser und 2 ccm konzentrierter Natronlauge 2—3 Stunden lebhaft gekocht, wobei das verdampfende Wasser ersetzt wird. Versuch I erhält vor Beginn einen Zusatz von 2 g Ludigol, Versuch II ebensoviel Kaliumbromat $KBrO_3$; Versuch III bleibt ohne Zusatz.

Nach Beendigung des Versuches wird gewaschen und getrocknet. In Versuch III ist die weiße Baumwolle angeblutet, in I und II nicht.

Da die Bäuchenehtheit von der Reduzierbarkeit des Farbstoffes abhängt, hat sie nichts mit den übrigen Echtheitseigenschaften zu tun und findet sich bei vielen sonst sehr echten Küpenfarbstoffen. Weitere Prüfungen auf Echtheit, z. B. Waschehtheit, sollen später im Vergleich zu den Anthrachinon-Küpenfarbstoffen ausgeführt werden.

b) Küpenfarbstoffe der Anthrachinonreihe.

Mit der Entdeckung des Indanthrens durch *R. Bohn* im Jahre 1901 wurde die echtste bis jetzt bekannte Farbstoffklasse¹ erschlossen [B]. Ihr schlossen sich die ähnlichen Algorfarbstoffe [By]

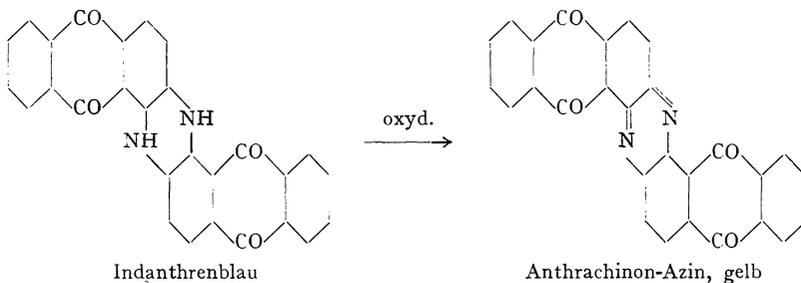
¹ Ein Teil der Indanthrenfarbstoffe wird nach einer kürzlich abgeänderten Benennungsweise als Anthra-Farbstoffe bezeichnet.

und die Cibanonfarbstoffe [J] an; letztere sind Schwefelungsprodukte von Anthrachinonderivaten und erinnern daher zum Teil an die Schwefelfarbstoffe, gehören aber färberisch zu den Küpenfarbstoffen (Analogie mit Hydronblau). Auch zahlreiche Helindone [M] leiten sich vom Anthrachinon ab.

Färberisch unterscheiden sie sich von den Indigoiden dadurch, daß sie eine stärker alkalische Küpe erfordern. Sie eignen sich demnach vorwiegend für Baumwolle oder allgemein pflanzliche Faser; doch kann man sie auch für Seide und unter gewissen Vorsichtsmaßregeln sogar für Wolle anwenden, wenn man Schutzkolloide zusetzt und einen Teil der Natronlauge durch Ammoniak ersetzt.

Im Hydrosulfitzusatz muß man sich an die vorgeschriebenen Mengen halten, da manche kompliziertere Anthrachinonderivate eine ganze Reihe von Reduktionsstufen¹ besitzen, die nicht alle leicht wieder zum Farbstoff oxydiert werden.

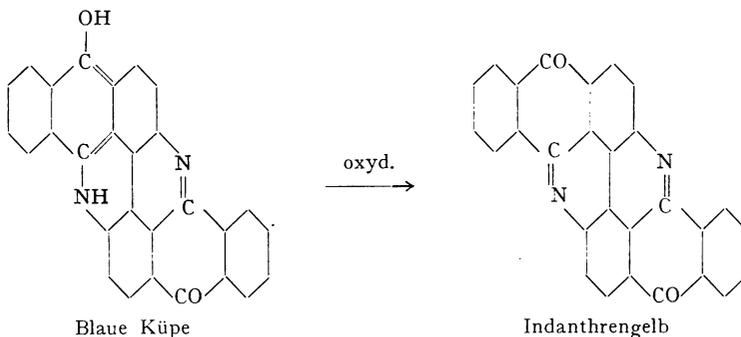
Bei einzelnen Küpenfarbstoffen wie Flavanthren = Indanthren-gelb ist die Küpe tieferfarbig als der Farbstoff, nämlich blauviolett. Diese für eine „Leukoverbindung“ auffallende Erscheinung erinnert an die Tatsache, daß das blaue Indanthren seinerseits als Dihydroverbindung des gelben Anthrachinon-Azins aufzufassen ist



Die Erklärung beruht nach *R. Scholl* darauf, daß bei der Reduktion der chromophoren, weil orthochinoiden Azingruppe zwei auxochrome sekundäre Aminogruppen entstehen. „Wenn Chromogene, welche mehr als einen Chromophor enthalten, in der Weise reduziert oder verändert werden, daß ein Teil der Chromophore erhalten bleibt, während der andere in auxochrome Gruppen verwandelt wird, so kann damit eine Vertiefung der Farbe verbunden sein.“ *R. Scholl*, Ber. **36**, 3426. Eine andere Erklärung nimmt im gelben Azin ein Gelb zweiter Ordnung an (*v. Georgievics*).

¹ Vgl. z. B. Ber. **41**, 2304, 2334.

Man vergleiche die Gültigkeit des *Scholl'schen* Satzes am Flavanthren (Indanthren gelb) und seiner blauviolettten Küpe:



Wenn die Echtheit der Anthrachinon-Küpenfarbstoffe auch meist hervorragend ist, so gibt es doch noch Unterschiede, indem einzelne Farbstoffe nicht in allen Punkten als hervorragend, sondern in einzelnen nur als „gut“ zu bezeichnen sind. Auch das (gewöhnliche) Indanthrenblau hat seine schwache Seite: es ist nicht chlorecht; indem durch die oxydierende Wirkung des Chlors ein Teil in das grünlich gelbe Anthrachinonazin (Formel S. 107) verwandelt wird, kann die Färbung blaugrün bis gelbgrün werden. Doch ist hiermit keine Zerstörung des Farbstoffes verbunden, vielmehr wird durch Behandlung mit Reduktionsmitteln (Hydrosulfit oder Zinnchlorür) der ursprüngliche blaue Farbstoff leicht wieder regeneriert. Um aber diesen Mangel zu beheben, hat man durch Bromierung oder Chlorierung Halogenderivate der Indanthrenfarbstoffe mit wesentlich besserer Chlorechtigkeit dargestellt. Wirft man einen Blick auf die kompakten Formelbilder der höher kondensierten Indanthrene, wie Indanthrendunkelblau BO („Violanthren“), SJ 763, Indanthrenviolett R extra („Isoviolanthren“), SJ 766, Indanthrendunkelblau BT („Zyananthren“), SJ 846 und ihrer Halogenderivate, so erscheint ihre Beständigkeit gegen chemische Beanspruchung fast jeder Art leicht verständlich.

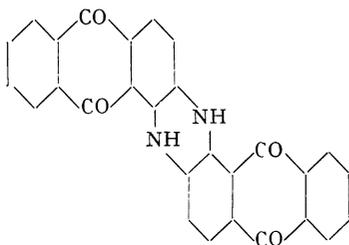
Was die beim Färben erforderlichen Zusätze betrifft, so werden bei Indanthrenfarbstoffen pro Liter Färbeflotte für hellere Nuancen 1—1,5 g, für mittlere 1,5—2,5 g, für dunklere 2,5—4 g Hydrosulfit gerechnet. Die Menge Natronlauge wird ebenfalls gewöhnlich auf das Volum der Flotte bezogen und beträgt pro Liter 15 bis 20 ccm. Natronlauge 40° (35% ig), das sind 17—23 ccm Lauge 35° Bé. (28% ig); doch erfordern einige Indanthrene nur 3 ccm pro Liter. Bei Cibanonfarbstoffen braucht man an Hydrosulfit etwa das dreifache der Farbstoffmenge (auf pulverförmigen Farbstoff bezogen) und pro Liter 16—20 ccm Natronlauge 35° Bé. Für Algolfarbstoffe nimmt man pro Liter Flotte 1,2 g Hydro-

sulfit und 16—26 ccm Natronlauge 30° Bé. (24% ig), das sind 10 bis 16 ccm Lauge 35% ig. Der Farbstoff liegt oft in Teigform vor, bald 10% ig („einfach“), bald 20% ig („doppelt“), bald mit andern Prozentgehalten; er wird mit der ganzen für die Färbeflotte berechneten Menge Natronlauge und Hydrosulfit in ziemlich konzentrierter Stammküpe bei mittlerer Temperatur (meist 30—60°) verküpt. Schwerer lösliche Farbstoffe erfordern schon zur Verküpfung die ganze Wassermenge der Färbeflotte. Pulverförmige Farbstoffe müssen vorsichtig angeteigt werden. Es wird $\frac{3}{4}$ Stunden gefärbt und dann ausgerungen. Manche Färbungen müssen dann zur Oxydation $\frac{1}{2}$ Stunde an der Luft hängen (die meisten Algolfärbungen), andere können sogleich gespült werden (Indanthren- und Cibanonfärbungen); schließlich werden sie abgesäuert. Die Färbetemperatur liegt für Indanthren- und Cibanonfarbstoffe meist bei 60°, für Algolfarbstoffe schwankt sie zwischen 20 und 60°. Mit Rücksicht auf die chemische Verschiedenheit der Farbstoffe sind die Methoden von Fall zu Fall verschieden und es gibt eine Reihe von Spezialvorschriften, so daß man sich über Einzelheiten in den Publikationen der Farbstofffabriken informieren muß, wenn man das Optimum der Färbebedingungen treffen will.

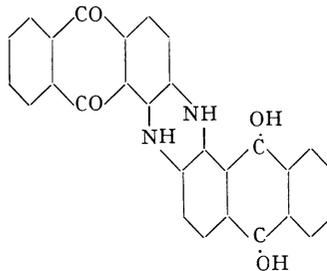
Versuch 76.

Indanthrenblau RS [B].

Das ursprüngliche, jedem Chemiker bekannte „Indanthren“ wurde als *Indanthren X* (SJ 837) in den Handel gebracht, aber später wieder zurückgezogen und durch sein leichter verküpbare Dihydroderivat, das *Indanthrenblau RS* (SJ 838) ersetzt:



Indanthren X



Indanthrenblau RS

Auf der Faser bildet sich wieder das Indanthren X zurück, dessen Echtheit nach *R. Scholl* darauf beruht, daß sowohl sein Oxydations- wie Reduktionsprodukt weniger beständig sind und jenes zurückzubilden streben.

Das Indanthrenblau RS ist „einfach“ als 10% iger und „doppelt“ als 20% iger Teig im Gebrauch. Man führe die Färbung mit 2 g

20%igem Teig auf 20 g Baumwollstrang aus und löse in Gegenwart von 6 ccm Natronlauge 40° Bé. (7 ccm 35° Bé.) und 1 g Hydrosulfit bei 60—70°; dann verdünnt man mit warmem Wasser auf 400 ccm, färbt $\frac{3}{4}$ Stunden bei 60° und kann darauf ohne weiteres spülen. Schließlich wird mit Wasser, das eine Spur Salzsäure oder Schwefelsäure enthält, abgesäuert, um die anhaftende Lauge zu neutralisieren, dann nochmals mit reinem Wasser gespült und der eine der beiden Stränge kochend geseift, wodurch der Farbton etwas röter wird.

Versuch 77.

Weitere Indanthrenfarbstoffe.

Indanthren gelb [B], früher *Flavanthren* genannt, SJ 849, 4 g 10%iger Teig auf 20 g Baumwolle. Verküpen mit 6 ccm Natronlauge und 1 g Hydrosulfit bei ca. 60°, Küpe violettblau, Färben mit 400 ccm Flotte bei 60°. Der Farbstoff zieht violettblau auf die Baumwolle auf, geht aber bei halbstädigem Hängen an der Luft in gelb über. Die weiteren Einzelheiten sind analog dem vorigen Versuch. Indanthren gelb kann auch mit Schwefelnatrium reduziert und so mit Schwefelfarbstoffen gemeinsam verwendet werden.

Indanthrendunkelblau BO [B], früher *Violanthren BS* genannt, SJ 763, ist, wie auch der folgende, bemerkenswert als N- und S-freier Küpenfarbstoff. 3 g 10%iger Teig auf 20 g Baumwolle, 6 ccm Natronlauge, 1 g Hydrosulfit, Temperatur 60°, Küpe rotviolett mit braunroter Fluoreszenz.

Indanthrenviolett R extra [B], SJ 766, 4 g 10%iger Teig auf 20 g Baumwolle; alles übrige wie vorher. Küpe violett mit braunroter Fluoreszenz.

Indanthrenbraun B [B], früher *Rufanthren*, SJ 867, 6 g 10%iger Teig auf 20 g Baumwolle, Küpe violettbraun.

Indanthrengrau B [B], SJ 848, heißt neuerdings *Anthragrau B*. 6 g Teig auf 20 g Baumwolle, Küpe bräunlich.

Indanthrengoldorange G und *R* [B], SJ 760, 761. 4 g 10%iger Teig auf 20 g Baumwolle. Küpe bei G rot, bei R rotviolett.

Indanthrenkupfer, SJ 813.

Indanthrengrün B [B], früher *Viridanthren*, neuerdings *Anthragrün B* genannt, SJ 765, ist ein Nitroderivat des Indanthrendunkelblau; es ist dadurch bemerkenswert, daß seine grünen Färbungen durch Behandlung mit oxydierenden Mitteln, z. B. Chlorkalk, je nach der Tiefe der Färbung in Grau bis Schwarz übergehen. Man färbe 2 Stränge von 10 g und behandle den einen nachträglich mit Chlorkalklösung.

Andere Farbstoffe wie *Indanthrenrot R* [B] (jetzt *Anthrarot RT* genannt), SJ 830 und *Anthraflavon G* (jetzt *Anthragelb G* genannt), SJ 759, das Stilben der Anthrachinonreihe, gehören zu

denjenigen, welche nur mit ca. 3 ccm Natronlauge 40° Bé. pro Liter, also ca. 1,2 ccm pro 400 ccm verküpt und gefärbt werden, weil ein Überschuß an Lauge die Färbung schwächer und trüber macht. Man färbt bei 40—50° und setzt 5—20 g Salz pro Liter je nach der Tiefe der Färbung zu.

Interessant ist die Tatsache, daß das gelbe Anthraflavon nicht lichtecht ist, daß es aber mit Indanthrenblau zusammen ein Grün von guter Lichtechtheit gibt. Es liegt also eine Schutzwirkung seitens des Indanthrenblau vor, wobei sich bis jetzt das letztere nicht durch andere Blau ersetzen ließ.

Einige andere Farbstoffe, wie *Indanthrengelb GN extra*, *-rot BN* und *-rotviolett RRM* werden als zweckmäßig kalt gefärbt.

Theoretisches. Was das Aufziehen dieser und der im folgenden genannten Anthrachinonküpenfarbstoffe betrifft, so sei zunächst auf das bei den Indigoiden (S. 101) Gesagte verwiesen. Wenn wir das Aufziehen der Leukoverbindungen mit dem Aufziehen substantiver Baumwollfarbstoffe vergleichen, so zeigen sich hier wie dort auch große Unterschiede in der Haftfestigkeit. Natürlich dürfen wir bei dieser theoretischen Betrachtung nicht die Haftfestigkeit der oxydierten Farbstoffe betrachten — diese ist dank ihrer Unlöslichkeit meist eine gute — sondern wir müssen unter Ausschluß der Luft die „Leukofärbungen“, d. h. die Additionsprodukte von Leukokörper und Faser prüfen. Solche „Leukofärbungen“ sind von *R. Pummerer*¹ in Kohlensäureatmosphäre einer Seifenwäsche bei 70—80° unterworfen worden. Dabei zeichnete sich das blaue Leuko-Flavanthren durch außerordentliche Echtheit aus, während die Leukokörper von Indigo und Thioindigo in beträchtlichem Maße von der Faser abgezogen wurden. Der Leukokörper des Tetrabromindigos nahm eine Mittelstellung ein. Zu den Versuchen von *Pummerer* sei noch folgendes bemerkt: Daß Leukoindigo schlecht haftet im Vergleich zu Leuko-Flavanthren, paßt gut zu ihrem Aufziehvermögen, das beim Indigo bekanntlich schlecht, beim Flavanthren gut ist. Ersterer muß in Zügen gefärbt werden, letzteres zieht „auf einmal“ auf, wenn auch nicht vollständig. Daß jedoch der gut aufziehende Leuko-Thioindigo so leicht wieder abgezogen wird, ist auffallend und weist darauf hin, daß Aufziehvermögen und Haftfestigkeit nicht immer parallel zu gehen brauchen. Weiter sei noch folgender Versuch *Pummerers* erwähnt: Die lösliche blaue Indanthrensulfosäure läßt sich nach der Küpenmethode, also über ihre Leukoverbindung, waschecht fixieren; bei einem direkten Färbeversuch nach Art substantiver Baumwollfärbungen zieht sie jedoch nur schwach und unecht auf.

¹ Ber. 44, 1651.

Versuch 78.

Cibanonfarbstoffe.

Cibanonfarbstoffe [J], Erfinder *B. Mayer*, sind schwefelhaltige Abkömmlinge von Anthrachinonderivaten, die zum Teil Thiazolringe an Benzanthron angegliedert enthalten (vgl. SJ 792—795) und den Übergang zu den Schwefelfarbstoffen bilden.

Die Teigmarken werden durch allmählichen Wasserzusatz verdünnt, die Pulvermarken mit etwas Türkischrotöl oder einem andern wasserlöslichen Öl angeteigt. Dazu setzt man pro Gramm Farbstoff 2 ccm Natronlauge 35° Bé. und die nötige Menge korrigierten Wassers und verküpt bei der für jeden Farbstoff angegebenen Verküpfungstemperatur mit Hydrosulfit. Von letzterem nimmt man im großen das 1½fache Gewicht des Farbstoffpulvers, im kleinen Versuch das 2fache. So erhält man die Stammküpe. Bei der Bereitung der Färbeküpe rechnet man pro Liter 14 ccm Natronlauge 35° Bé., die man übrigens schon beim Verküpen zusetzen kann. Das Färben erfolgt natürlich auch hier unter der Flotte, wobei für einige Farbstoffe ein Salzzusatz erwünscht ist.

Beispiele:

Cibanongelb R [J], SJ 795, 3%ige Färbung auf 20 g Baumwolle. 0,6 g Farbstoff werden, wie oben beschrieben, mit etwas Türkischrotöl oder Spirit angeteigt und mit 200 ccm heißem Wasser in einen Erlenmeyer gespült. Man gibt mit der Pipette 6,5 ccm Natronlauge 35° Bé. zu und verküpt mit 1,2 g Hydrosulfit eine halbe Stunde bei 60—70°; die Küpe ist schwarzbraun. Die Färbeküpe soll 30 g Kochsalz pro Liter, also 12 g auf 400 ccm enthalten. Man versetzt demnach 60 ccm 20%ige Kochsalzlösung mit 140 ccm heißem Wasser und gibt die 200 ccm Stammküpe hinzu, worauf man mit 20 g genetzter Baumwolle eingeht. Man färbt ¾ Stunden bei 60°, ringt aus, läßt an der Luft hängen, wäscht und entwickelt die Hälfte ½ Stunde mit kalter Chlorkalklösung ½ Bé.

Cibanonorange R [J], SJ 792; Küpe schwarzbraun, analog zu färben und mit Chlorkalk zu entwickeln.

Cibanonbraun B [J], SJ 868, analog zu färben; Küpe dunkelbraun. Es wird nachträglich nicht gechlort, sondern geseift.

Cibanonblau 3G [J], SJ 793, Küpe blau; bei 60° ohne Salz zu färben. Die Färbung kommt direkt aus der Küpe ins Waschwasser, ohne Verhängen; dann wird abgesäuert mit 1 ccm Schwefelsäure pro Liter Wasser, gründlich gespült und ein Strang geseift.

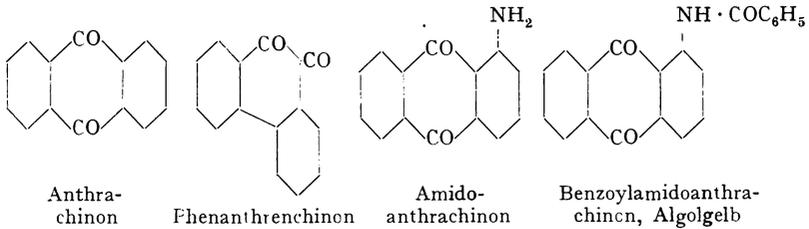
10% *Cibanonschwarz B* [J], SJ 794; Verküpen bei 80°, Küpe gelblich-schwarz-olive; Färben bei 70° mit 12 g Salz pro 400 ccm. Direkt nach dem Färben wird gewaschen, abgesäuert, gewaschen, geseift.

Man orientiere sich an Hand der Kataloge über die genaueren Echtheitseigenschaften, die fast durchwegs sehr gute sind.

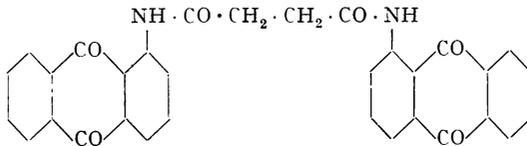
Versuch 79.

Algolfarbstoffe.

Theoretisches: Die Algolfarbstoffe sind insofern auch theoretisch interessant, als wir unter ihnen einige sehr einfach gebaute Anthrachinonderivate finden. Es seien daher an dieser Stelle folgende Tatsachen hervorgehoben: *Nicht jeder farbige Stoff, der verküpfbar ist, ist ein Küpfenfarbstoff; es muß vielmehr vor allem auch die Leukoverbindung Affinität zur Faser haben*, im vorliegenden Fall zur Baumwolle.



So sind das gelbe Anthrachinon und das orange Phenanthrenchinon trotz ihrer Verküpfbarkeit nicht als Küpfenfarbstoffe brauchbar. Auch das rotbraune Amidoanthrachinon ist noch nicht brauchbar, weil seine Leukoverbindung keine Affinität zur Faser hat; hingegen entsteht ein Farbstoff durch Benzoylierung der Aminogruppe. Das gelbe Benzoylamidoanthrachinon ist als Algolgelb WG oder Leukolgelb G [By] im Handel; seine Küpe ist rot. Bemerkenswert ist, daß analoge Azetyl- oder Formylverbindungen für Baumwolle nicht brauchbar sind; hingegen sollen sie zur Wolle Affinität besitzen (D.R.P. 226 940, Bayer). Aliphatische Säurereste sind wiederum brauchbar, wenn sie zweiwertig sind; so ist das Sukzinylderivat als Algolgelb 3G ein Baumwoll-Küpfenfarbstoff.



Algolgelb 3G,
Sukzinyl- bis -aminoanthrachinon.

Vielleicht ist hier die Molekülverdoppelung resp. Vergrößerung maßgebend, ähnlich wie sie bei den Azofarbstoffen Baumwollaffinität hervorruft (Benzidinderivate). Auch Harnstoffderivate, wie 2 · 2'-Dianthrachinonylharnstoff (Helindongelb 3GN [M]) sind hiermit vergleichbar.

Neben den Azylaminogruppen enthalten die Algolfarbstoffe oft Hydroxyl- oder Methoxygruppen.

Färbemethode: Man teigt den Farbstoff in üblicher Weise an, resp. verdünnt den Teig mit lauwarmem Wasser und versetzt mit den gesamten für die spätere Färbeflotte berechneten Mengen Natronlauge und Hydrosulfit. Die Mengen sind aus den Tabellen der Firma *Bayer* ersichtlich und in Prozenten bezogen auf das Gewicht der Baumwolle angegeben, wobei ein normales Flottenverhältnis von 1:20—1:30 angenommen wird. Für verdünntere Flotten als 1:25 müßten die Mengen etwas erhöht werden. Darauf wird bei ca. 30—35° ein paarmal umgerührt und stehen gelassen, worauf sich der Farbstoff in 5—10 Minuten lösen soll. Algolgrau 2B wird bei 20—25° angerührt; einige andere Farbstoffe erfordern 40—60°.

Ein Teil der Farbstoffe wird bei 20—25° gefärbt („Kaltfärben“), ein Teil bei 50—60° („Heißfärben“). Zur Bereitung der Färbeküpe gießt man die Stammküpe in soviel warmes oder kaltes Wasser, daß auf 20 g Baumwolle die Flotte 400 ccm beträgt; die erforderliche Menge Salz wird vorher in dem Wasser aufgelöst. Die Salzmenge ist in den Tabellen meist auf das Volum der Flotte bezogen. Dann färbt man $\frac{3}{4}$ —1 Stunde, ringt aus, hängt $\frac{1}{2}$ Stunde an die Luft, spült, säuert ab, spült wieder, seift und spült schließlich nochmals. Einzelne Farbstoffe können ohne zu verhängen direkt gewaschen werden. Betreffs Mengen der Zusätze, Temperatur des Lösens, Färbens und Seifens verhalten sich die Farbstoffe verschieden, so daß man sich von Fall zu Fall aus den bezüglichen Publikationen informieren muß. Die Angaben bei den folgenden Beispielen beziehen sich auf technische Verhältnisse; im kleinen Versuch mag man etwas mehr Hydrosulfit anwenden.

Beispiele:

Algolgelb 3G [By], Sukzinyl- bis -aminoanthrachinon, SJ 811. Man führe eine Färbung mit 40% Teig aus, also auf 20 g Baumwolle 8 g Teig. Die Kubikzentimeter Natronlauge 30° Bé. sollen 13% des Fasergewichts betragen, also 2,6 ccm¹. Ferner 8% Hydrosulfit = 1,6 g. Lösungstemperatur 30—35°; Küpe rot. Die Färbeflotte erhält pro Liter 120 g kristallisiertes Glaubersalz, was etwa 60 g kalziniertem Glaubersalz entspricht. Danach verwende man pro 400 ccm 48 g kristallisiertes oder 24 g kalziniertes Glaubersalz. Färbetemperatur 20—25°, nach dem Färben wird kochend ge-seift.

Algolrosa R [By], 5% Teig auf 20 g Baumwolle. 1 g Farbstoffteig, 1 ccm Natronlauge 30° Bé., 0,6 g Hydrosulfit, Lösungstemperatur 30—35° Bé., Küpe rot. Färben bei Zimmertemperatur mit 24 g kristallisiertem Glaubersalz (12 g kalziniertem) pro 400 ccm. Seifen bei 50°.

¹ Die Alkalität ist demnach eine mäßige; die Algolfarbstoffe werden daher auch für Seide gebraucht.

40% *Algolrot 5G* [By], 1.4-Dibenzoylamido-anthrachinon, SJ 816, auf 20 g Baumwolle, 8 g Farbstoff-Teig, 3,4 ccm Natronlauge 30° Bé., 1,6 g Hydrosulfit, Lösungstemperatur 30—35°, Küpe violett. Färben bei Zimmertemperatur mit 48 g kristallisiertem oder 24 g kalziniertem Glaubersalz pro 400 ccm. Kochend seifen.

20% *Algolscharlach G* [By], 1-Benzoylamido-4-methoxy-anthrachinon, SJ 815, auf 20 g Baumwolle. 4 g Farbstoff-Teig, 2,8 ccm Natronlauge 30° Bé., 1,2 g Hydrosulfit, Lösungstemperatur 30 bis 35°, Küpe ziegelrot. Färben bei Zimmertemperatur mit 32 g kristallisiertem oder 16 g kalziniertem Glaubersalz pro 400 ccm. Seifen bei 50°.

40% *Algobillantviolett 2B oder R* [By], Dibenzoyl- resp. Sukzinyldiamidoanthrarufin, SJ 821, 820 auf 20 g Baumwolle. 8 g Farbstoff-Teig, 4 ccm Natronlauge 30° Bé., 16 g Hydrosulfit, Lösungstemperatur 40—50°, Küpe rotbraun. Es kann zwischen 20 und 50° gefärbt werden mit 48 g kristallisiertem oder 24 g kalziniertem Glaubersalz pro 400 ccm. Kochend seifen.

40% *Algobraun G oder R* [By] auf 20 g Baumwolle. 8 g Farbstoff-Teig, 2,8 ccm Natronlauge 30° Bé., 1,6 g Hydrosulfit, Lösungstemperatur 30—35°, Küpe rotbraun. Färben zwischen 20 und 60° mit 48 g kristallisiertem oder 24 g kalziniertem Glaubersalz pro 400 ccm. Kochend seifen.

20% *Algolbordeaux 3B* [By], 4.4'-Dimethoxy-di- α -anthrachinonyl-2.6-diamidoanthrachinon, SJ 829, auf 20 g Baumwolle. 4 g Farbstoffteig, 2,2 ccm Natronlauge 30° Bé., 1,2 g Hydrosulfit, Lösen bei 30—35°, Küpe rotbraun. Färben bei Zimmertemperatur mit 32 g kristallisiertem oder 16 g kalziniertem Glaubersalz pro 400 ccm. Kochend seifen.

40% *Algoblau CF* [By] = Dibromindanthren, auf 20 g Baumwolle. 8 g Farbstoffteig, 8 ccm Natronlauge 30° Bé., 1,6 g Hydrosulfit, Lösen bei 50—60°, Küpe blaugrün. Färben bei 50—60° ohne Glaubersalz. Kochend seifen.

40% *Algoblau 3G* [By] = 4.4'-Dioxyindanthren, SJ 844, auf 20 g Baumwolle. 8 g Farbstoffteig, 8,8 ccm Natronlauge 30° Bé., 1,6 g Hydrosulfit, Lösen bei 50—60°, Küpe grauoliv. Färben bei 40—50° ohne Salz; kochend seifen.

40% *Algoblau K* [By], = N-Dimethylindanthren, SJ 839. 8 g Farbstoffteig, 3,2 ccm Natronlauge 30° Bé., 1,6 g Hydrosulfit, Lösen bei 40—50°, Küpe rotbraun. Färben bei Zimmertemperatur mit 48 g kristallisiertem oder 24 g kalziniertem Glaubersalz; kochend seifen.

Versuch 80.

Helindonfarbstoffe der Anthrachinonreihe.

Die Mehrzahl der Helindonfarbstoffe gehört zu der Gruppe der Indigoide. Zu den Anthrachinon-Küpenfarbstoffen gehören u. a.

Helindongelb 3GN [M] = Dianthrachinonylharnstoff, SJ 810, Küpe orangebraun, Helindonorange GRN [M], ein Kondensationsprodukt des Anthrachinonylharnstoffchlorids, SJ 835, Küpe braunrot; Helindonbraun 3GN [M], ein Kondensationsprodukt von Anthrachinonylharnstoffchlorid mit Diaminoanthrachinonen, SJ 836, Küpe rotbraun. Weitere Beispiele vgl. SJ, Bd. 2, S. 60, 61.

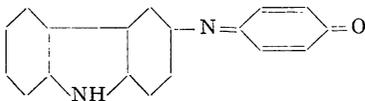
Man führe von diesen Farbstoffen 3% ige (Pulver) oder 30% ige (Teig) Färbungen aus; auf 20 g Baumwolle 0,6 g Farbstoff Pulver, 2,4 g Hydrosulfit und 6 ccm Natronlauge 35° Bé. Man verküpt und färbt bei etwa 30°; beim Färben werden auf 400 ccm 20 g Kochsalz zugesetzt.

c) Weitere Küpenfarbstoffe.

Versuch 81.

Hydronblau.

Das Hydronblau [C] wird durch Einwirkung von Karbazol auf p-Nitrosophenol und starke Schwefelung des Kondensationsproduktes



durch Schmelzen mit Alkalipolysulfid erhalten. Es ist demnach hinsichtlich seiner Herstellung ein Schwefelfarbstoff, doch ist das stark geschwefelte Produkt (im Gegensatz zu den früheren schwächer geschwefelten) so schwer löslich in Schwefelnatrium, daß man die Hydrosulfitküpe anwendet; immerhin kann man des Preises wegen das Hydrosulfit durch Glukose oder teilweise durch Schwefelnatrium ersetzen. Auch an Echtheit gehört das Hydronblau zu den besten Küpenfarbstoffen und ist z. B. an Chlorechtheit den Schwefelfarbstoffen weit überlegen.

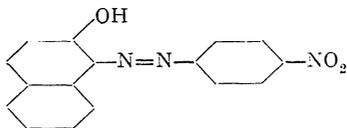
Hydronblau ist in der Baumwollfärberei dem Indigo überlegen: a) wegen seiner einfachen Färbeweise, indem sich auch dunkle Töne in einem Zuge herstellen lassen, b) wegen seiner größeren Billigkeit, c) wegen seiner größeren Reib- und Waschechtheit.

5% ige (Pulver) Färbung auf 20 g Baumwolle. 1 g Farbstoffpulver (oder 5 g 20% iger Teig) wird wie üblich angeteigt und bei 50—60° mit 2,5—3 g Hydrosulfit und 4 ccm Natronlauge 35° Bé. verküpt. Die Küpe ist goldgelb. Man färbt ½—1 Stunde bei 50—60° und ringt aus. Die Oxydation kann durch ½—1 stündiges Verhängen bewirkt werden; lebhaftere Färbungen erhält man durch sofortiges Spülen und Oxydieren mit Perborat. Hierzu gibt man dem letzten Spülbad 1—2% Perborat zu, geht lauwarm ein und treibt langsam zum Kochen.

Wird die Faser im einfachsten Falle mit einer Lösung der einen Komponente imprägniert, getrocknet und dann in eine Lösung der anderen Komponente eingetaucht oder durch dieselbe hindurchgezogen, so wird in den Poren der Faser der unlösliche Farbstoff ausgefällt und bleibt fest haften, während die nur oberflächlich anhaftenden Anteile durch nachfolgendes Spülen gewegewaschen werden.

Um zunächst ein Beispiel aus der anorganischen Chemie zu geben, ist es möglich, die Faser mit einer Bleisalzlösung zu tränken, trocknen zu lassen und durch Eintauchen in eine Chromatlösung gelbes Bleichromat zu entwickeln (für Fahrentuch angewendet). Oder man könnte mit Ferrozyankalium und nachfolgend mit Eisenchlorid Berlinerblau auf der Faser fixieren, ganz ähnlich wie man solche Niederschläge auch in andern porösen Materialien, z. B. unglasiertem Ton, hervorrufen kann. Von diesen anorganischen Farbstoffen wird indes in der Textilfärberei wenig Gebrauch gemacht¹; das Verfahren beschränkt sich hier vielmehr auf die Erzeugung unlöslicher Azofarbstoffe.

Wird z. B. ein Stück Baumwollstoff mit einer alkalischen Lösung von β -Naphthol getränkt, vorsichtig getrocknet und durch eine Lösung von diazotiertem p-Nitranilin hindurchgezogen, so entsteht augenblicklich ein roter Azofarbstoff



der in Ermangelung einer Sulfogruppe in Wasser unlöslich und daher echt fixiert ist. Er heißt Paranitranilinrot oder kurz Pararot. In dieser Weise läßt sich eine ganze Reihe von Kupplungen auf der Faser vornehmen. Da der Färber bei der Herstellung der Diazolösung mit Eis zu kühlen pflegt, werden die damit erzeugten Farbstoffe **Eisfarben** genannt.

Eine weitere Gruppe der auf der Faser erzeugten Farbstoffe sind die **Oxydationsfasern**, deren wichtigste das Anilinschwarz ist. Hier sind die beiden löslichen Komponenten Anilinsalz und ein Oxydationsmittel, durch deren gegenseitige Einwirkung das unlösliche schwarze Oxydationsprodukt des Anilins entsteht. Durch passende Wahl der Versuchsbedingungen hat man es in der Hand, die Oxydation zu Anilinschwarz schon in der Kälte oder erst in der Wärme resp. beim Dämpfen vor sich gehen zu lassen.

¹ In der Zeugdruckerei werden diese Mineralfarben in kleinem Maßstabe gebraucht, wobei sie aber in fertiger Form verwendet und durch koagulierendes Eiweiß „festgeklebt“ werden (Albuminfarben).

Als dritte Gruppe kann man die **Kondensationsfarben** anführen, bei denen die beiden farblosen löslichen Komponenten auf die Faser gebracht und beim nachfolgenden Erhitzen resp. Dämpfen unter Wasserabspaltung zum Farbstoff kondensiert werden. Das einzige technische Beispiel hierfür ist das Nitrosoblau MR [M], ein basischer Oxazinfarbstoff, welcher jedoch nur im Zeugdruck gebraucht wird. Man druckt eine Mischung von Nitroso-

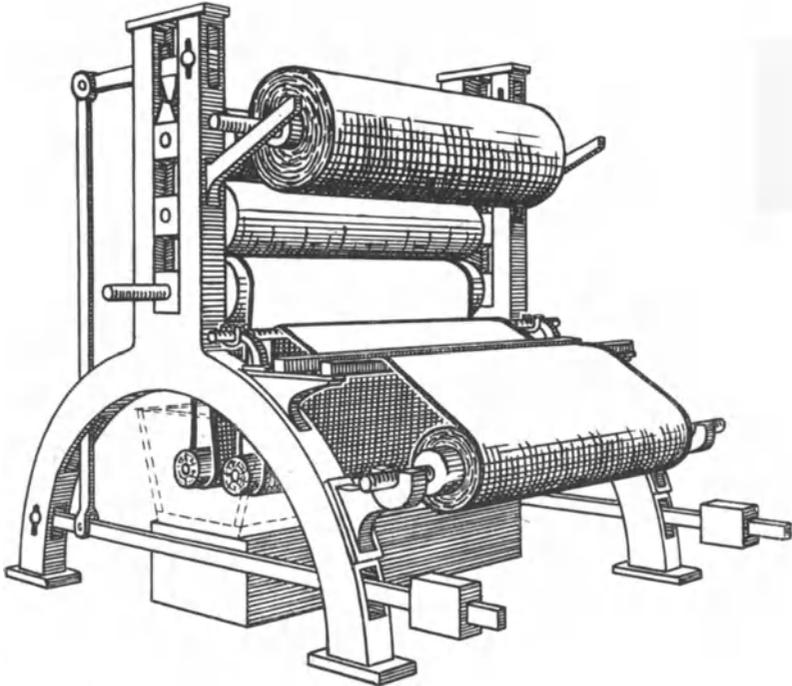
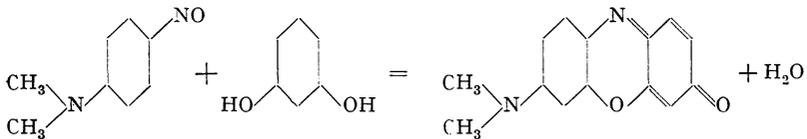


Abb. 12. Klotzmaschine oder Foulard.

dimethylanilin und Resorzin in Form einer Paste auf, welcher man u. a. noch Tannin zur Fixierung des entstehenden Farbstoffs zusetzt. Beim Dämpfen bildet sich dann an den bedruckten Stellen der blaue Farbstoff nach der Gleichung



Technisches: Die auf der Faser erzeugten Farbstoffe werden vorzugsweise für Baumwolle in der Stückfärberei und besonders

in der Zeugdruckerei gebraucht; einzelne finden auch für Garnfärberei Verwendung. Um größere Mengen Baumwollfarbstoff in fortlaufendem Betrieb mit den erforderlichen Lösungen zu imprägnieren, benützt man die Klotzmaschine (Pflatschmaschine, Foulard, Paddingmaschine), deren Prinzip aus vorstehendem Schema S. 119 hervorgeht:

Das auf einer Walze aufgewickelte Stück läuft in breiter Form unter Leitwalzen hindurch, welche sich in einem länglichen Trog befinden, der mit der betreffenden Lösung gefüllt ist. Schließlich wird der Überschuß der Lösung durch Passieren zwischen zwei Quetschwalzen, von denen die eine mit Gummibelag versehen ist, entfernt, worauf das Gewebe in der Regel durch eine Trockenkammer (Hotflue) läuft. Wie man sieht, stellt das Verfahren in apparativer Hinsicht bereits eine Vorstufe zum Zeugdruck dar.

Bei dieser Arbeitsweise hängt die Farbtiefe einerseits von der Konzentration der Lösungen, andererseits von der Stärke des Abquetschens oder Auswindens ab. Zur Erzielung gleichmäßiger Resultate müssen beide Faktoren konstant gehalten werden. Bei richtiger Ausführung gibt die Methode gute Resultate; die Färbungen sind durch Schönheit und vor allem Billigkeit ausgezeichnet.

a) Eisfarben.

Die Eisfarben erinnern bis zu einem gewissen Grade an die Beizenfarbstoffe, indem man das auf die Faser gebrachte Naphthol cum grano salis als eine „Beize“ für die Diazoverbindung auffassen kann. Nur sind im vorliegenden Falle beide Komponenten farblos. Immerhin kommt ja auch bei vielen Beizenfarbstoffen, wie z. B. Alizarin, erst durch Verbindung mit der Beize die „richtige“ Färbung zustande.

Versuch 83.

Pararot.

Die zum Klotzen nötige Apparatur kann man im kleinen dadurch ersetzen, daß man in einer länglichen Wanne einen dicken Glasstab oder ein beiderseits zugeschmolzenes dickwendiges Glasrohr als „Führungswalze“ befestigt. Daneben schraubt man eine kleine Wringmaschine (Waschmangel), wie sie im Haushalt gebraucht wird, fest.

Ein schräg unter die Walzen gestelltes Blech mit aufgebogenen Seitenrändern leitet die ablaufende Lösung in den Ausguß oder in die Wanne zurück. Die folgenden Angaben beziehen sich auf $2\frac{1}{2}$ l Lösung und setzen voraus, daß der Führungsstab in der Wanne ganz hiervon bedeckt wird.

Naphtholpräparation (Grundierung): 55 g β -Naphthol werden in 45 ccm Natronlauge 35° Bé. (28% ig) und 1 l kochendem Wasser

gelöst, 20 g 50%iges Türkischrotöl zugegeben und mit kaltem Wasser auf 2,5 l gestellt. Diese Lösung wird in den Trog der Klotzvorrichtung gegossen und zweckmäßig lauwarm verwendet.

Zum Färben wählt man ein möglichst langes Stück Baumwollstoff, dessen Breite durch die Dimensionen des Apparates begrenzt ist, beispielsweise 5—10 m lang, 30 cm breit. Der Stoff soll von Appretur (Schlichte) befreit, aber trocken sein, da Feuchtigkeit infolge ungleichmäßiger Verdünnung der Lösung leicht Anlaß zu unregelmäßiger Färbung gibt.

Während ein Praktikant das eine Ende des Stoffes in den Apparat einführt und ihn dann mit beiden Händen leicht gespannt hält, dreht der zweite die an den Walzen befestigte Kurbel und der dritte nimmt den abgequetschten Stoff ab. Zur Sicherheit kann

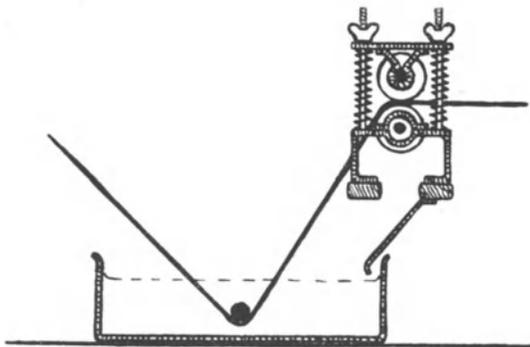


Abb. 13. Einfache Klotzvorrichtung.

man den Stoff ein zweitesmal durch die Naphthollösung gehen lassen.

Alle Manipulationen müssen ohne Stocken ausgeführt werden, da jede Unterbrechung eine Ungleichmäßigkeit in der Farbe bedingt; auch ist der naphtholierte Stoff vor Wassertropfen und Unsauberkeit zu bewahren und möglichst wenig anzufassen. Da alkalische Naphthollösungen sich bei längerem Verweilen an der Luft, besonders aber im Licht, allmählich oxydieren, wird der naphtholierte Stoff beim Lagern braun, was beim Entwickeln ein trübes Rot zur Folge hat. Man soll deshalb rasch bei ca. 60° trocknen, vor Licht schützen und möglichst bald, wenigstens aber am gleichen Tage, die Entwicklung mit Diazolösung vornehmen.

Die Naphthollösung kann natürlich noch für weitere Grundierungen benützt werden.

Entwicklung mit Diazo-Nitranilin: 35 g reines p-Nitranilin werden in 97 ccm 30%iger Salzsäure (spez. Gewicht 1,15) und 200 ccm heißem Wasser klar gelöst, dann erkalten gelassen und

noch mit 500 g zerkleinertem Eis versetzt, wobei sich bei gutem Schütteln oder Rühren das salzsaure Nitranilin in feinkristallinischer Form abscheidet. Die Temperatur soll nicht über 10° betragen. Nun fügt man unter gutem Rühren eine Lösung von 22 g Natriumnitrit in 300 ccm Eiswasser in dünnem Strahl hinzu und rührt bis zur völligen Lösung. Direkt vor Gebrauch setzt man zu der nötigenfalls rasch filtrierten Lösung eine kalte wäßrige Lösung von 100 g Natriumazetat hinzu und stellt auf 2,5 l.

Diese Lösung wird in den Trog der gereinigten Klotzmaschine eingefüllt und der naphtholierte und völlig getrocknete Stoff damit rasch und ohne Stocken geklotzt. Jedes Zögern während der Passage verursacht Fleckenbildung. Während man das eine Ende in den Apparat einführt, ist dieser Fehler natürlich nicht zu vermeiden; man kann sich aber dadurch helfen, daß man provisorisch ein Stück gewöhnlichen Baumwollstoff als Vorläufer an das eine Ende annäht.

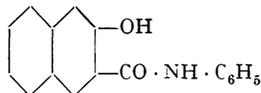
Schließlich wird der gefärbte Stoff mit viel Wasser gewaschen und bei 60° geseift.

Zwecks Ersparnis kann man auch mit ½ l Diazolösung auskommen, wenn man sie in eine flache Schale gießt und ein passendes Stück des naphtholierten Stoffes in breiter Bahn darin umzieht.

Nähere chemische, technische und theoretische Angaben: Daß man zum Imprägnieren der Gewebe zunächst das Naphthol wählt und nicht die Diazolösung, hat natürlich seinen Grund in der besseren Haltbarkeit des ersteren. Das Trocknen der Naphtholgrundierung ist nötig, weil sie sonst durch die Diazolösung teilweise fortgespült werden könnte. Gegen das Braunwerden der naphtholierten Faser hat man einen Zusatz von Glycerin-Natriumantimonit oder Glukose oder Natriumsulfit empfohlen. Das Türkischrotöl macht das Rot leuchtender und blaustichiger; es kann auch durch ähnliche Präparate, wie Monopolseife, Hoechst Paraseife PN (Ammoniumrhizinat) Solapolöl usw. ersetzt werden.

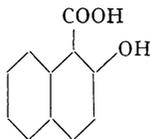
Warum wird α -Naphthol nicht verwendet? Verhalten von p-Oxyazofarbstoffen gegen Alkali? Außerdem gibt α -Naphthol unschöne, mehr bräunliche Töne.

Neben dem β -Naphthol selber sind einige Derivate in Gebrauch, welche die Nuance beeinflussen, d. h. sie in der Regel blaustichiger machen sollen; letzteres ist zur Imitation von Türkischrot erwünscht, dessen Hauptkonkurrent das Pararot ist. Am wichtigsten ist das Naphthol AS (Griesheim-Elektron, Oehlerwerk), das Anilid der β -Oxynaphthoesäure,



das ein schönes blaustichiges Rot gibt, aber relativ teuer ist. Ein Vorzug ist die Affinität des Naphthol AS zur Baumwollfaser,

zufolge derer man nach dem Grundieren ohne Trocknung in die Diazolösung eingehen kann. Das Aufziehen des Naphthols wird durch Formaldehydzusatz sehr begünstigt. Genauere Vorschriften für den Gebrauch von Naphthol AS, BS und BO vgl. *Sanner*, Zeitschr. f. d. ges. Textilindustrie **25**, 233; *Loewenthals* Handb. d. Färberei S. 1331. Auch kann man dem gewöhnlichen Naphthol geringe Mengen F-Säure = 2-Naphthol-7-sulfosäure zusetzen, die als Nuanciersalz [C] oder Naphthol R [M] im Handel ist. Helle Nuancen lassen sich mit gewöhnlichem β -Naphthol nicht gut herstellen, weil sie infolge der raschen Kupplung leicht fleckig ausfallen; in diesem Falle verwendet man 2-Oxy-1-naphthoesäure (Battegay)



welche langsamer aber ebenfalls in 1-Stellung kuppelt, wobei unter Abspaltung von Kohlendioxyd dieselben Farbstoffe entstehen wie mit β -Naphthol. Alle diese Naphtholderivate werden als „Rotentwickler“ bezeichnet.

Theoretisch bemerkenswert ist, daß β -Naphthol auf gewöhnlicher Baumwolle nicht „aufzieht“, sich nicht auf ihr anreichert, so daß also die Konzentration der übrigbleibenden Lösung die gleiche bleibt. Hingegen nimmt merzerisierte Baumwolle Naphthol auf, so daß die Konzentration der Lösung abnimmt. In letzterem Falle muß für fortlaufende Verstärkung gesorgt werden. Vgl. auch oben das Aufziehen von Naphthol AS.

Was die Diazokomponente betrifft, so könnte man im Prinzip auch gewöhnliches Anilin verwenden, da dieses mit Naphthol ebenfalls einen (orange-gelben) Farbstoff liefert; doch ist derselbe wegen seiner leichten Sublimierbarkeit nicht im Gebrauch. Die Nitrogruppe verringert diesen Übelstand, doch beginnt auch das p-Nitranilinrot in der Hitze bereits merklich zu sublimieren; wenn daher mitgedruckte andere Farben ein Dämpfen erfordern, kürzt man dieses tunlichst ab. Das Nitranilin hat vor dem Anilin vor allem den Vorteil, daß seine Diazoverbindung haltbarer ist.

Während man sonst Phenolkupplungen meist schwach alkalisch vornimmt, hat sich hier essigsäure Kupplung als zweckmäßig erwiesen, zumal die auf der Faser vorhandene Alkalimenge nicht zur Neutralisierung der sauren Diazolösung ausreichen würde.

Echtheit. Die Echtheit der Pararotfärbungen ist fast durchwegs gut. Die Reibechtheit ist jedoch mäßig (3); sie hängt sehr von der Art des Färbens ab. Infolge dieses Mangels wird auch beim Waschen meist etwas Farbstoff mechanisch abgelöst.

Anwendung fertiger Diazoverbindungen und ähnlicher Präparate. Um dem Färber und Drucker die Herstellung der Diazolösung zu vereinfachen, kommt eine teigförmige Mischung von Nitranilin und Nitrit als *Benzonitrolentwickler* [By] in den Handel; das Produkt geht beim Eintragen in Salzsäure in die Diazoverbindung über, welche vor Gebrauch noch mit Natriumazetat versetzt wird.

Noch bequemer ist der Gebrauch fertiger käuflicher Diazoverbindungen. So sind *Azophor* [M], *Nitrazol* [C], *Parazol* [By] haltbar gemachte Präparate von Diazonitranilin. Ihre Herstellung beruht darauf, daß Diazonitranilin in Gegenwart überschüssiger Säure genügend beständig ist, um unterhalb 45° zu einem Sirup eingedampft zu werden, dem weitere Mengen Wasser durch Zusatz von wasserfreiem Natriumsulfat oder gebranntem Alaun entzogen werden; hierbei geht die Masse in feste und zugleich haltbarere Form über. Beim Nitrazol wird die Verdickung durch Diazotieren mit nitrosen Gasen und Zusatz von viel Magnesia und neutralem Sulfat erreicht. Auch durch Vermischen mit Naphthalintrisulfosäure usw. wird Haltbarkeit erreicht; hierher gehören *Paradurol* [By] und *Paranil* [A]. Das *Nitrosamin* [B] ist ein Diazonitranilin, welches durch Alkali in das Diazotat übergeführt ist und schon durch schwache Säuren wieder in das kuppelnde Diazoniumsalz übergeht.

Im Zeugdruck können diese Präparate direkt mit einer Verdickung gemischt und aufgedruckt werden. Das „Nitrosamin“ [B] kann als nicht kuppelndes Antidiazotat sogar mit β -Naphthol vermischt aufgedruckt werden; durch Verhängen an der Luft (Kohlensäure), rascher durch Essigsäuredämpfe wird Azidität und damit Kupplung zu Rot hervorgerufen, doch ist das nach dem Zweibadverfahren erhaltene Rot lebhafter. (Eine weitere Möglichkeit, die beiden Komponenten gemeinsam aufzudrucken und die Kupplung trotzdem erst nachträglich eintreten zu lassen, beruht auf dem Ersatz des β -Naphthols durch die nicht kuppelnde, weil in 1-Stellung substituierte 2-Naphthol-1-sulfosäure. Nachträglich wird die Sulfogruppe durch Essigsäure oder Aluminiumsulfatpassage abgespalten und die Kupplung tritt ein).

Beispiel für Anwendung des Azophorrots PN [M]:

260 g Azophorrot werden durch Verrühren in 2 l kaltem gewöhnlichem Wasser gelöst und nach einstündigem Stehen von schaumigen ungelösten Beimengungen abfiltriert. Direkt vor Gebrauch fügt man zur Neutralisation langsam unter Rühren $\frac{1}{2}$ l verdünnte Natronlauge hinzu, welche aus 100—125 ccm Natronlauge 22° Bé. = 16%ig und 400—375 ccm Wasser gemischt ist. Man rührt, bis die zunächst auftretende gelbe Trübung verschwunden ist, und verwendet die Lösung dann unverzüglich zur Rotentwicklung auf naphtholierter Baumwolle. Ähnlich ist die Verwendung von Nitrazol CF [C].

Anwendung des Nitrosaminrots: 200 g Nitrosaminrot Teig werden mit $\frac{1}{2}$ l kaltem Wasser verrührt. Dazu gibt man 93 g 30% ige Salzsäure (20° Bé.) unter Rühren hinzu und läßt eine halbe Stunde stehen. Kurz vor Gebrauch läßt man eine Lösung von 100 g kristallisiertem Natriumazetat in $\frac{1}{2}$ l Wasser zulaufen und verdünnt auf $2\frac{1}{2}$ l.

Mit Pararot gefärbte Stoffe werden vielfach zur Erzeugung weißer Muster auf rotem Grund mit verdicktem Hydrosulfit bedruckt, das beim Dämpfen den Azofarbstoff durch Reduktion lokal zerstört: „Ätzdruck“.

Versuch 85.

Nitroanisidin-Rosa.

Handelsnamen: *Azorosa NA*, *Nitroanisidin A*, *Nitrosaminrosa BX*, *Tuskalinrotbase*.

Verwendet man an Stelle des Nitranilins das p-Nitro-o-anisidin NO_2 -- NH_2 , so erhält man eine infolge der orthoständigen

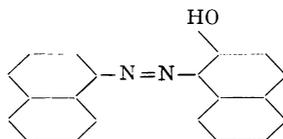
Methoxygruppe langsamere kuppelnde Diazolösung, welche sich für Rosa eignet. Da die Färbung von der Stärke der Naphtholierung abhängt, nehme man letztere halb so stark wie bei Versuch 83 angegeben oder noch schwächer und entwickle mit folgender Diazolösung:

16,4 g p-Nitro-o-anisidin werden mit 40 ccm Wasser gut verrieben, dann 18 g Schwefelsäure 66° Bé. mit 80 ccm Wasser verdünnt zugegeben und durch Einwerfen von 70—100 g Eis gekühlt. Hierzu gibt man eine Lösung 7,5 g Natriumnitrit in 40 ccm Wasser, läßt eine halbe Stunde stehen, filtriert und versetzt kurz vor Gebrauch mit einer Lösung von 50 g Natriumazetat, worauf man auf $2\frac{1}{2}$ l einstellt.

Versuch 86.

α -Naphthylaminbordeaux.

Läßt man diazotiertes α -Naphthylamin auf naphtholierten Stoff einwirken, so entwickelt sich ein Bordeaux der Formel:



Hierfür verwendet man zweckmäßig eine Naphtholpräparation, welche kein Türkischrotöl oder Ammonrhizinat, sondern Tragant in Form von Tragantschleim enthält.

Man bereitet sich einen Tragantschleim 60:1000, indem man 60 g käuflichen Tragant im Porzellanbecher mit 1 l Wasser 24 Stunden kalt einweicht und die gequollene Masse unter öfterem Rühren und Ersatz des verdampfenden Wassers einige Stunden auf 100° erwärmt.

62 g β -Naphthol¹ werden in 62 ccm Natronlauge 35° Bé. und 1,5 l heißem Wasser gelöst und mit 190 g Tragantschleim vermischt, wobei dieser zunächst mit $\frac{1}{2}$ l heißem Wasser unter Rühren allmählich verdünnt wird, dann stellt man die Lösung auf 2 $\frac{1}{2}$ l, klotzt damit das Gewebe und trocknet.

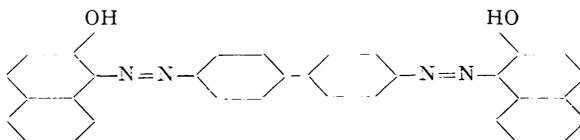
Zur Herstellung der Entwicklungslösung löst man 50 g α -Naphthylamin (Base) in 500 ccm heißem Wasser und 92 ccm Salzsäure 22° Bé., kühlt ab und versetzt mit Eis. Die Temperatur soll wegen der Zersetzlichkeit des Diazo-Naphthylamins etwa 0° betragen. Dann gibt man unter Rühren langsam eine Lösung von 27 g Natriumnitrit in 100 ccm Wasser hinzu und läßt 10 Minuten stehen. Darauf filtriert man, rührt die Lösung in 250 g Tragantschleim und setzt kurz vor Gebrauch eine Lösung von 100 g kristallisiertem Natriumazetat zu, worauf man durch Zusatz von Eiswasser auf 2,5 l einstellt.

Das Naphthylaminbordeaux ist von guter Licht-, Wasch-, Säure- und Alkaliechtheit. Es neigt in der Hitze zum Sublimieren. Interessant ist, daß man zur Erzielung weißer Ätzeffekte (vgl. S. 125) nicht mit verdicktem Hydrosulfit allein auskommt, sondern der Ätzipaste zur Erzielung eines guten Weiß Anthrachinonpaste zusetzen muß. Vgl. u. a. *M. Battegay*, *Revue gén. mat. col.* **1922**, 109; *Planovsky*, *Buntrocks* Zeitschr. f. Farbenindustrie **1907**, 109, 128.

Versuch 87.

Benzidinbraun.

Tetrazo-Benzidin gibt mit β -Naphthol einen braunen Disazofarbstoff der Formel



das Benzidinbraun oder Benzidin-Puce (Flohbraun).

Die Naphtholierung erfolgt wie beim Naphthylaminbordeaux.

Zum Entwickeln bereitet man folgende Diazolösung: 57,6 g Benzidin werden mit 600 ccm heißem Wasser und 64 ccm Salz-

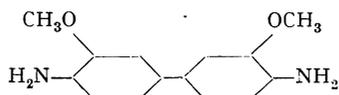
¹ Auch hier kann man für einen kleineren Versuch mit einem Teil der Diazolösung (z. B. 500 ccm) auskommen; vgl. S. 122.

säure 22° Bé. gelöst, unter Rühren gekühlt, mit 1 kg Eis versetzt und dann nochmals 109 ccm Salzsäure und eine Lösung von 48 g Nitrit langsam zugesetzt. Nach beendeter Diazotierung stumpft man die Säure mit einer Lösung von 180 g Natriumazetat und verdünnt mit Eiswasser auf 2½ l.

Versuch 88.

Dianisidinblau.

Wenn man Dianisidin (= Dimethoxybenzidin)



beiderseits diazotiert auf die naphtholierte Faser einwirken läßt, so entsteht ein stumpfes Violett, welches durch Zusatz von Kupfer-salzen in ein schönes Blau, das „Dianisidinblau“ übergeht. Dieses findet im Zeugdruck und in der Stückfärberei Verwendung, doch hat es die anfangs darauf gesetzten Erwartungen nicht ganz erfüllt, da es empfindlich gegen (starkes) Alkali und gegen Säuren und mithin auch schweißunecht ist; durch die genannten Einflüsse wird es gerötet. Die Säureempfindlichkeit kommt übrigens nur dem blauen Kupferlack, nicht der violetten Verbindung an sich zu. Die Licht-, Seifen- und Reibecktheit ist gut. Die Schweiß-echtheit läßt sich durch Anwendung von Naphthol AS verbessern.

Auch hier ist eine fertige Diazoverbindung als *Azophorblau D* [M] im Handel.

Zur Naphtholierung verwendet man für ein mittleres Blau 62 g β -Naphthol, in ½ l heißem Wasser und 125 ccm Natronlauge 22° Bé. gelöst, mit 35 g Natriumazetat versetzt und mit Wasser auf 2,5 l gestellt.

Diazolösung: 20,7 g Dianisidinsalz werden in 12,5 ccm Salzsäure 22° Bé. und 50 ccm heißem Wasser angeteigt, mit ¼ l Eiswasser gekühlt und mit einer wäßrigen Lösung von 10,1 g Nitrit diazotiert. Nach 10 Minuten langer Einwirkung wird filtriert, 75 ccm Kupferchloridlösung 40° Bé., sowie eine wäßrige Lösung von 2,5 g Chromsäure zugesetzt und auf 2,5 l gestellt. Die Chromsäure erhöht hierbei die Haltbarkeit der Diazolösung. In der Praxis wendet man die Diazolösung meist mit Mehl-Tragant-Verdickung gemischt an.

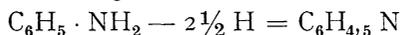
Neben den hier genannten Beispielen existieren zahlreiche weitere Kombinationen, welche eine Reihe weiterer Farben, auch Schwarz (Nigrophor, Eisschwarz usw.), liefern. Die Hauptanwendung liegt im Zeugdruck.

b) Oxydationsfarben.

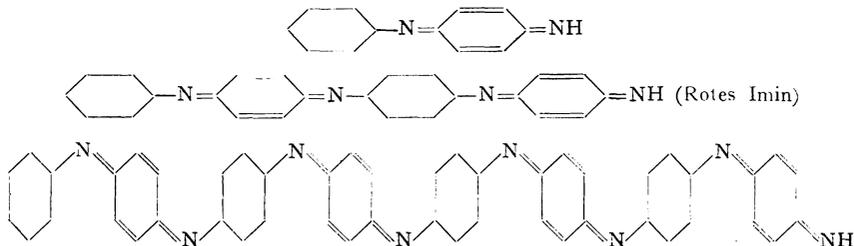
Während die Eisfarben in gewissem Grade an die Beizenfarbstoffe erinnern, schließen sich die Oxydationsfarben mehr den Küpenfarbstoffen an. Während aber im Übergang des löslichen Leukoindigo in wasserunlöslichen Indigo eine einfache Dehydrierung, d. h. Abspaltung von zwei Wasserstoffatomen vorliegt, ist die Verwandlung beispielsweise des Anilins in Anilinschwarz auch noch mit komplizierten Kondensationsvorgängen verbunden. Auch verläuft die Oxydation nicht durch Einwirkung von Luft-sauerstoff, sondern erfordert die Anwendung kräftiger Oxydationsmittel.

Allgemeines über Anilinschwarz. Das Anilinschwarz bildet weitaus das wichtigste Beispiel dieser Gruppe. Es wird auf Baumwolle und Halbseide (z. B. für Regenschirme), aber nicht auf Wolle¹ erzeugt und ist einer der meist gefärbten billigsten Farbstoffe. Ausführliche Angaben bietet die Monographie „Das Anilinschwarz“ von *Noelting* und *Lehne* (Verlag Springer).

Es entsteht durch Oxydation von Anilin in saurer Lösung, wobei meist Chlorsäure oder Chromsäure als Oxydationsmittel benutzt werden. Vorteilhaft ist die Anwendung von Sauerstoffüberträgern; als solche wirken Vanadate, Kupfersalze, Ferrosyankalium usw. In primitiver Weise kann man den Bildungsgang durch die Gleichung andeuten:

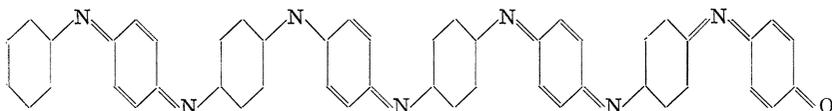


doch treten im weiteren Verlauf auch sauerstoffhaltige Produkte auf. Das Oxydationsprodukt ist also nicht einheitlich, sondern ein Gemisch hochmolekularer Verbindungen, welche je nach Art der Darstellung etwas verschieden sind. Zur Beurteilung ihrer Struktur sind die Arbeiten von *Willstätter* (Ber. **40**, 2665; **42**, 2147, 4118, 4135; **43**, 2976; **44**, 2162) und *Green* (Soc. **97**, 2388; Ber. **44**, 2576; **45**, 1955; **46**, 33, 3769) maßgebend. Nach *Willstätter* findet zunächst eine oxydative Kondensation nach Art der Indaminbildung (vgl. Lehrbücher) statt, welche über die folgenden Produkte führt:

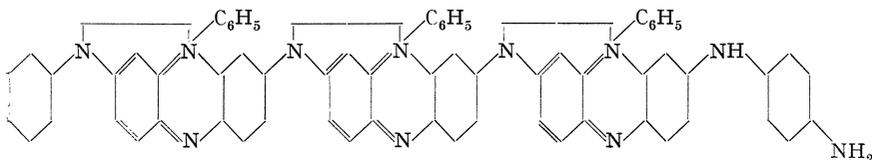


¹ Für Wolle zieht man die schwarzen Chromfarbstoffe vor.

Letzteres geht durch Hydrolyse der endständigen Imingruppe über in



Gegen die offenen Indaminformeln spricht jedoch die Säurebeständigkeit des Anilinschwarz, da offene Indamine säureempfindlich sind. Wie *Green* gezeigt hat, gehen nun diese Produkte in das technische Anilinschwarz über, indem sie drei weitere Anilinreste aufnehmen, wodurch sich Azinringe bilden, welche im Gegensatz zu offenen Indaminen säurebeständig sind. Für das technische Chloratschwarz ist z. B. eine Formel nach Art der folgenden möglich:



Wie man beim Färben und Drucken von Anilinschwarz beobachten kann, sind die zunächst entstehenden Produkte der oxydativen Kondensation grün, die weiterhin entstehenden schwarz. Unter letzterem unterscheidet man das „vergrünliche Schwarz“, welches durch schweflige Säure grün wird, und das „unvergrünliche Schwarz“, welches aus jenem durch weitere Oxydation in Gegenwart von Anilin entsteht und durch schweflige Säure nicht mehr angegriffen wird. Die Tatsache, daß bei der letztgenannten Oxydation ein nochmaliger Zusatz von Anilin nützlich ist, spricht dafür, daß eine Kondensation unter Azinringeschluß (vgl. oben *Greens* Formel) hierbei eintritt.

Komplizierter wird die Sache dadurch, daß das Verhalten des Anilinschwarz und seiner Vorprodukte gegen Lösungsmittel ein anderes ist, wenn es auf der Faser erzeugt ist, als wenn es in Substanz vorliegt; es scheint demnach noch eine besondere Bindung an die Faser vorzuliegen.

Färberische Eigenschaften: In fertiger unlöslicher Form wird Anilinschwarz fast nie gebraucht, höchstens in kleinen Mengen als Pigment, welches im Kattundruck mit Albumin fixiert wird. Weit aus die größten Mengen werden im Zeugdruck oder in der Stückfärberei auf der Faser erzeugt, und zwar nach folgenden drei Verfahren:

I. *Einbadschwarz* (Färbeschwarz, Direktanilinschwarz). Dieses Verfahren wird in geringem Maße noch für Garn gebraucht. Seine

Ausführung ist sehr einfach und besteht darin, daß man die Faser in einer sauren Anilinsalzlösung umzieht, welcher man Kaliumdichromat zugesetzt hat. Je nach Konzentration und Temperatur vollzieht sich die Bildung des Niederschlages rascher oder langsamer und erfolgt vorwiegend auf und in der Faser, daneben aber auch an den Gefäßwänden und in der Lösung.

II. *Oxydationsschwarz oder Hängeschwarz*. Dieses Verfahren arbeitet im Gegensatz zum vorigen mehr mit „trockener“ Oxydation. Man klotzt das Gewebe mit salzsaurem Anilin und Natriumchlorat in Gegenwart von CuCl_2 oder CuS als Sauerstoffüberträger. Läßt man es nun 1—2 Tage bei etwas erhöhter Temperatur, etwa 30° hängen, so tritt die Reaktion langsam ein, indem das salzsaure Anilin infolge Spaltung freie Salzsäure abgibt, welche aus dem Chlorat die Chlorsäure in Freiheit setzt. Diese oxydiert ihrerseits das Anilin zu Anilinschwarz. Das Verfahren gibt ein sehr schönes reibehtes Schwarz, schwächt aber leicht die Baumwolle durch längere Einwirkung der Säure. Zur Schonung der Faser kann man Aluminiumazetat und -laktat zusetzen.

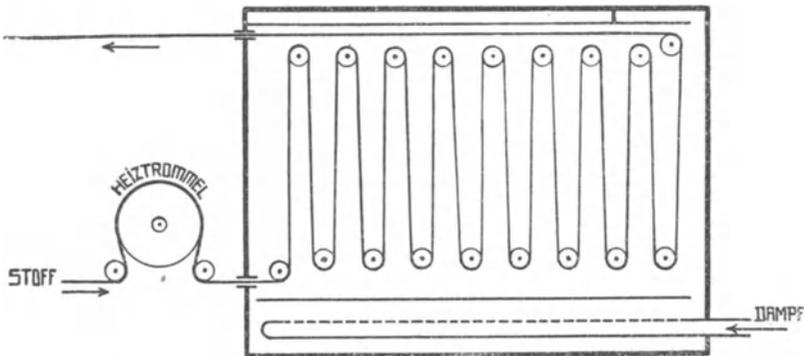


Abb. 14. Schnelldämpfer nach Mather und Platt.

III. *Dampfeschwarz*. Dasselbe ist im Prinzip ähnlich dem Oxydationsschwarz, erreicht aber die Entwicklung rascher durch kurzes Dämpfen. Als Sauerstoffüberträger dient meist Ferrosyankalium. Für alle Fälle, in denen, wie hier, nur kurz und ohne Überdruck gedämpft wird, gebraucht die Technik den Schnelldämpfer von *Mather* und *Platt* in Manchester, der kurzweg als „Mather-Platt“ bezeichnet wird. (Man gebraucht auch das Verb „matherplattieren“.) Dieser Schnelldämpfer besteht aus einer von Dampf durchströmten Kammer, in welcher der Stoff fortlaufend im Zickzack über eine Reihe von Leitwalzen geführt wird. Die Länge des Weges und die Geschwindigkeit sind so reguliert, daß der Durchgang 2—5 Minuten erfordert. Der Ein- und

Austritt der Ware erfolgt durch enge Schlitzte. Einige Vorsichtsmaßregeln sind erforderlich, um Kondensation des Dampfes und Tropfenbildung zu verhindern, da z. B. herabfallende Tropfen durch ihre auswaschende Wirkung einen Fleck erzeugen. Daher ist die Decke des Apparates doppelt und ebenfalls von Dampf durchströmt; die eintretende Ware läuft über eine geheizte Kupfertrommel und wird dadurch vorgewärmt; der ganze Apparat muß eine Stunde vor Beginn der Arbeit angeheizt werden. Das Prinzip des Apparates ist aus dem nebenstehenden Schema ersichtlich.

Der Sinn jedes Dämpfers ist vor allem der, feuchte Hitze zu liefern (auch beim sog. „trockenen Dampf“ ist ja immerhin Wasserdampf vorhanden) ohne die auswaschende Wirkung des flüssigen Wassers. Daher benützt man den Dämpfer vorwiegend in der Zeugdruckerei, um ein Zerfließen der Muster, wie es durch Wasser unvermeidlich wäre, zu vermeiden.

Versuch 89.

Einbadschwarz (Färbeschwarz) auf Baumwollgarn.

Die Erzeugung von Färbeschwarz ist eine einfache Niederschlagsbildung, die beim Zusammengeben von saurem Anilinsalz und Dichromat auch ohne Faser eintritt; in Gegenwart der Faser bildet sich der schwarze Niederschlag vorwiegend auf dieser, wahrscheinlich weil die Faser mit ihrer großen rauhen Oberfläche die Abscheidung mehr begünstigt als die glatte Gefäßwand.

Man stellt die folgenden Lösungen A und B getrennt dar.

A. 6 g Anilin werden in 9 g konzentrierter Salzsäure, 12 g konzentrierter Schwefelsäure¹ und 200 ccm Wasser gelöst.

B. 12 g Natriumdichromat oder die äquivalente Menge Kaliumdichromat werden in 200 ccm Wasser gelöst.

Gleiche Mengen der Lösungen A und B, z. B. je 100 ccm, werden gemischt und sofort 50 g Baumwollstrang darin umgezogen, bis die Faser gleichmäßig damit durchtränkt ist. In 1—2 Minuten entwickelt sich über Grün als Zwischenstufe das Schwarz, welches zunächst noch einen unschönen bronzierten Ton zeigt. Derselbe wird durch die Nachbehandlung verbessert, indem man das Garn auswindet und im Dämpfkasten (nicht Mather-Platt) 20 Minuten bei $\frac{1}{4}$ Atm. Überdruck dämpft. Zugleich wird die Echtheit verbessert. Die hierzu erforderlichen Dämpfer haben die Form eines liegenden Dampfkessels und sind für Überdruck bis 2 Atm. eingerichtet, indem sie völlig verschließbar und stark gebaut sind.

An Stelle dieses „Kaltschwarz-Verfahrens“ kann auch in der Wärme gearbeitet werden, wobei man mit entsprechend verdünnteren Lösungen auskommt.

¹ Die Verwendung beider Säuren gibt ein besseres Tiefschwarz, da mit Salzsäure allein mehr blauschwarze, mit Schwefelsäure allein mehr rötlichschwarze Töne erhalten werden.

Das Einbadsschwarz leidet hauptsächlich unter dem Übelstand, daß es nicht reibeicht ist, sondern leicht „abrußt“, was nach der Art seiner Herstellung auch nicht erstaunlich ist; auch wird die Faser rauh. Es kann sich nur deshalb noch halten, weil es das Fasermaterial schont, während die mit Hänge- oder Dampfschwarz gefärbte Faser bei unvorsichtigem Arbeiten leicht brüchig wird.

Versuch 90.

Dampfschwarz auf Baumwollstück.

Die Klotzlösung enthält pro Liter 80 g salzsaures Anilin, 30 g Anilin (Base), 40 g chlorsaures Natrium und 95 g Ferrozyankalium. Da letzteres sich am langsamsten löst, pulverisiert man es zweckmäßig und löst es zuerst, evtl. unter Erwärmen, auf; die andern Bestandteile dürfen nur nach völligem Erkalten zugegeben werden.

Der mit dieser Lösung geklotzte Stoff wird bei mäßiger Temperatur getrocknet und ist dann noch nahezu farblos. Darauf wird er 3 Minuten in strömendem Dampf (Mather-Platt) gedämpft, wobei anfangs der Geruch nach Anilin, später Blausäure wahrgenommen wird. Dies ist ein Grund, Anilinschwarzfärbereien mit guten Ventilatoren zu versehen, da auch die Anilindämpfe giftig sind. Verfügt man nur über einen Kesseldämpfer, so kann man die Mather-Platt-Wirkung imitieren, indem man bei starker Dampfzufuhr einen Ablaßhahn offen läßt. Für einen kleinen Demonstrationsversuch kann man den Dämpfer durch folgende Vorrichtung ersetzen: Man umwickelt ein größeres Becherglas (1—2 l) mit Filz als Wärmeschutz und bedeckt die Öffnung mit einer genügend großen Korkplatte. Diese hat zwei Durchbohrungen; durch die eine leitet man einen kräftigen Dampfstrom (ähnlich wie bei einer Wasserdampfdestillation) durch ein Glasrohr auf den Boden des Becherglases, die andere enthält ein kurzes Glasrohr für den Dampfaustritt. Ferner trägt die Korkplatte an der Unterseite einen oder zwei Haken, an denen ein passendes Stück des geklotzten Stoffes aufgehängt wird, nachdem der Apparat zwecks Erwärmung einige Zeit im Betrieb war¹.

Die aus dem Dämpfer kommende Ware ist gewöhnlich grünschwarz und muß noch nachchromiert werden. Hierzu zieht man sie $\frac{1}{4}$ Stunde in einer 50—60° warmen Lösung um, welche pro Liter 6 g Natriumdichromat, 2 g konzentrierte Schwefelsäure und 0,5 g salzsaures Anilin enthält.

Die nunmehr tiefschwarz gefärbte Faser wird dann gründlich gespült, schließlich unter Zusatz einer Spur Soda, und dann bei 80° geseift mit 10 g Seife und 2 g Soda pro Liter.

Reservedruck: Wenn man vor oder nach dem Klotzen den Stoff mit alkalischen oder reduzierenden Chemikalien bedruckt,

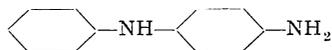
¹ Versuchsanordnung von Prof. H. Rupe.

unterbleibt an diesen Stellen die Schwarzbildung und man erhält weiße Muster auf schwarzem Grund.

Echtheit: Richtig gefärbtes Dampfschwarz und Oxydationsschwarz ist gegenüber den meisten Einflüssen sehr echt, durch starkes Chloren wird es bräunlich. Das früher gefürchtete Vergrünen tritt bisweilen beim Lagern in SO₂-haltiger Luft ein, wie sie in Großstädten besonders bei Nebel, aber auch in gasbeleuchteten Zimmern auftritt. Es ist eine Folge ungenügender Oxydation und kann bei richtigem Arbeiten vermieden werden. Andererseits kann bei kräftiger Einwirkung die freie Salzsäure schwächend auf die Baumwollfaser einwirken. Am meisten ist dies beim Oxydationsschwarz zu befürchten, während beim Dampfschwarz die überschüssige Salzsäure durch das Ferrozyankalium gebunden wird.

Verbesserungen im Anilinschwarzprozeß. Setzt man dem Anilin homologe Basen wie o- und p-Toluidin sowie Xylidin zu, so ist es weniger leicht vergrünlich, doch sind ganz bestimmte Mischungen anzuwenden, da diese Basen an sich kein reines Schwarz erzeugen. Da Diamine leichter oxydierbar sind, wird zur Beschleunigung auch ein Zusatz von p-Phenylendiamin empfohlen.

Eine wesentliche Verbesserung liegt im Ersatz des Anilins durch p-Amidodiphenylamin



welches als „Diphenylschwarzbase I“ [M] im Handel ist. Das Diphenylschwarz greift den Stoff nicht an und ist nicht vergrünlich, aber dafür teurer. Mit Rücksicht auf den Preis vermischt man daher Diphenylschwarzbase und Anilin (Diphenylschwarzöl [M]). Die Entwicklung wird durch Zusatz verschiedener Metallsalze wie Aluminium-, Chrom-, Kupfer-, Cerchlorid begünstigt.

Andere Oxydationsfarben.

Ähnlich der Anilinschwarzbildung kann man sehr echte **Brauntöne** durch Oxydation von Diaminen (p-Phenylendiamin, Dianisidin) oder Amidophenolen erzeugen. Diese Färbungen werden in erster Linie im Zeugdruck verwendet; dabei kann man Weiß- und Buntreserven anbringen. Außerdem finden sie zum Färben von Pelzen, Fellen und lebendem Haar Anwendung. Einige technische Namen sind folgende:

Paraminbraun aus p-Phenylendiamin,

Fuskaminbraun aus m-Amidophenol,

Ortaminbraun aus Dianisidin,

Nitrophenaminbraun aus Nitro-p-Phenylendiamin.

Als *Ursol* und *Furrein* finden Diamine und Aminophenole Anwendung in der Pelzfärberei.

XI. Seidenfärberei.

Echte Seide ist eine zur Klasse der Eiweißstoffe gehörige Substanz, welche von der Seidenraupe (Seidenspinner, Maulbeerspinner, *Bombyx mori*) als zähe Flüssigkeit aus zwei Spinnrüsen abgesondert und zu einem Doppelfaden zusammengeklebt wird, der rasch an der Luft fest wird. Dieser Faden wird in einer Länge von 400—1200 m ununterbrochen weitergeführt und zu dem eiförmigen Kokon versponnen, in welchem sich die Raupe verpuppt. Nachdem die Puppe durch Hitze abgetötet ist, weicht man den Kokon auf und haspelt den Faden ab. Mehrere solche Rohseide- oder Grègeäden werden hierbei vereinigt und geben bei fester Zwirnung die *Organzinfäden*, welche für die Kette verwendet werden, bei loserer Zwirnung die *Tramefäden*, welche als Einschlag benützt werden. Die äußersten und innersten Teile der Kokons sind minderwertig und lassen sich meist nicht glatt abhaspeln; sie werden daher mechanisch zerfasert und ähnlich wie lose Baumwolle versponnen als Schappe oder Florettseide in den Handel gebracht.

Unter *wilden* Seiden, deren bekannteste die *Tussahseide* ist, versteht man solche Arten, welche sich weniger zum Abhaspeln eignen, weil ihre Fäden fest verklebt sind oder infolge wiederholten Absetzens beim Spinnen aus einzelnen Teilfäden bestehen: sie werden meistens, ähnlich wie bei der Schappe, durch Zerfasern aufgearbeitet.

Man unterscheidet nach der Farbe weiße und gelbe Rohseide; die Farbe der letzteren liegt in der äußeren Schicht, dem Serizin oder Seidenleim und kann zugleich mit diesem entfernt werden. Die Tussahseide ist braun und läßt sich nur schwer entfärben. Sämtliche Rohseiden sind glanzlos und erhalten erst durch Entfärben der Serizinschicht auf dem Wege des Abkochens mit Seife ihren edlen Glanz. Abgesehen von Glanz und Griff beruht der Wert der Seide auf der Länge und Festigkeit des Fadens, worin sie alle andern bekannten Faserstoffe übertrifft. (Auch Kunstseide kann naturgemäß „unendlich“ lang gesponnen werden, zeigt aber, namentlich naß, geringere Festigkeit.)

Man informiere sich aus den Handbüchern der Textilkunde über die Wertbestimmung der Seide, das Konditionieren (Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes in den Seidentrocknungs- oder Konditionieranstalten) und die Bestimmung des Handelsgewichtes, ferner über das „Titrieren“ der Seide, worunter man die Bestimmung der Fadenstärke durch Wägen eines Fadens von bekannter Länge (450 m) versteht. Das Gewicht von 450 m wird nicht in Gramm, sondern in Deniers = 0,05 g ausgedrückt; je größer also die Zahl der Deniers, desto dicker ist der Faden.

Chemisches: Die Seide enthält die Elemente C, H, O, N, aber im Gegensatz zur Wolle keinen Schwefel. Als Rohseide ist sie

nicht einheitlich, sondern besteht aus zwei Schichten. Die äußere Schicht, welche etwa ein Viertel der Substanz ausmacht, ist das *Serizin* (Bast, Seidenleim), die innere Substanz, welche etwa drei Viertel der Faser beträgt, ist das *Fibroin* oder die eigentliche Seidensubstanz. Nach den Ergebnissen der Analyse hat man für das Fibroin die Bruttoformel $(C_{15}H_{25}N_5O_8)_x$ vorgeschlagen, während die Serizinschicht relativ sauerstoffreicher ist; sie enthält ein Plus von H_2O_2 und deutet demnach auf die Formel $(C_{15}H_{27}N_5O_{10})_x$. Über die Chemie dieser Stoffe und ihrer Spaltprodukte vgl. u. a. *E. Fischer* und *Skita*, Zeitschr. f. physiol. Chem. **1901**, 177; **1902**, 221; *Ber.* **35**, 3787 (1902). Das Serizin ist in Alkalien oder Seifen löslich; man schreibt ihm daher die Eigenschaften einer schwachen Säure zu. Die Struktur des Fibroins (und anderer Faserstoffe) wird neuerdings mit röntgenographischen Methoden untersucht. Vgl. *R. Brill*, *Annalen* **434**, 204; daselbst weitere Literaturangaben.

Versuch 91.

Entbasten der Rohseide.

Rohe oder „harte“ Seide (Ecreu) wird fast niemals als solche gefärbt, sondern vorerst die Serizinschicht durch Kochen mit

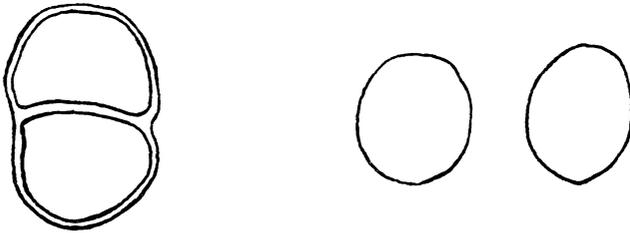


Abb. 15.

Doppelfaden mit äußerer Serizinschicht, Rohseide, Ecreu. Getrennte Fibroinfäden, abgekochte Seide, Cuite.

Seife weggelöst. Man bezeichnet diesen Vorgang als Entbasten, Entschälen, Degummieren oder Abkochen. Hierbei kommt der schöne Glanz des Fibroins zum Vorschein; zugleich wird der Doppelfaden, welcher durch das Serizin zusammengeklebt war, in zwei Fäden aufgelöst, wie obige vergrößerte Fadenquerschnitte zeigen.

Natürlich ist mit der Entfernung des Serizins auch eine Gewichtsverminderung von etwa einem Viertel verbunden, die in der Regel später durch das „Beschweren“ wieder kompensiert resp. überkompensiert wird.

Man hängt einige Stränge von Rohseide in eine (nahezu) kochende Seifenlösung, welche 20 g Seife im Liter enthält, und

zieht alle 15—20 Minuten einmal um. Nach einer Stunde kann man noch für kurze Zeit in ein zweites, schwächeres Seifenbad (Repassierbad) eingehen, welches jedoch in Praxis nur für weißbleibende Seide Verwendung findet, während für die zum Färben bestimmten Stränge das eine Bad genügt. Schließlich wird mit sodakorrigiertem Wasser gespült. Hat man eine gelbe Rohseide verwendet, so ist dieselbe durch das Abkochen weiß geworden, ein Zeichen, daß der natürliche Farbstoff nur im Serizin enthalten war.

Die bei diesem Versuch erhaltene Lösung von Serizin in Seife heißt *Bastseife* und wird später wieder beim Färben zugesetzt. Sie ist ca. 2 Wochen haltbar und zersetzt sich dann unter Bildung übelriechender Produkte.

Zur Schonung der Faser sind mehrere Schaumkochverfahren ausgearbeitet worden, in welchen die Seide nur mit dem Seifenschaum in Berührung kommt.

In manchen Fällen begnügt man sich mit einer teilweisen Entbastung, indem man die Rohseide kurze Zeit in lauwarmer Seifenlösung umzieht und dann mit einer Lösung von schwefliger Säure nachbehandelt. Diesen Vorgang nennt man *Souplieren*, das teilweise entbastete Produkt *Soupleseide*.

Einige wilde Seiden, z. B. Tussah, enthalten keine Serizinschicht, sondern sind mit anorganischen, fetten und gerbstoffartigen Substanzen durchsetzt; sie werden durch kräftige Behandlung mit Wasserstoffsuperoxyd möglichst gebleicht.

Versuch 92.

Beschwerung der Seide.

Das Beschweren oder Chargieren der abgekochten Seide besteht in der Erzeugung eines mineralischen oder organischen Niederschlages auf und in der Faser. Hierdurch soll der beim Entbasten erlittene Gewichtsverlust wieder ausgeglichen werden. Meist arbeitet man aber auf eine weit darüber hinausgehende Beschwerung hin, da das Publikum mit Rücksicht auf Faltenwurf und Griff in den meisten Fällen eine schwere Seide gegenüber einer leichten bevorzugt. Wichtiger ist noch, daß durch geeignete Beschwerung nicht nur eine Gewichtszunahme, sondern auch eine Volumvergrößerung (Quellung) des Fadens erreicht wird, so daß dieser im Gewebe die Fläche besser deckt und ein dichter Stoff erhalten wird. Während gegen eine mäßige Beschwerung nichts einzuwenden ist, kann eine übertriebene die Faser angreifen und morsch machen.

Die Berechnung erfolgt mit Beziehung auf die ursprüngliche Rohseide, deren Gewicht man als „*Pari*“ bezeichnet¹. Hat man

¹ Die Seide darf 11% „erlaubte Feuchtigkeit“ enthalten. Für die Berechnung der Beschwerung wird sie mit ihrer natürlichen Feuchtigkeit gewogen; im Trockenschrank getrocknete Proben sollen daher vor der Wägung 2 Stunden an der Luft hängen.

beispielsweise beim Entbasten von 100 g Rohseide 25 g Serizin verloren, so sind die verbleibenden 75 g Fibroin „25% unter Pari“. Wenn man darauf 75 g Beschwerungsmittel niederschlägt, so erhält man 150 g beschwerte Seide, von welcher man sagt, sie sei „50% über Pari beschwert“, obwohl eigentlich das Gewicht in bezug auf die entschälte Seide verdoppelt ist. Bei schwarz zu färbenden Seiden geht man bis zu 300% über Pari und verbindet in der Regel die Beschwerung mit den Operationen des Färbens.

Man unterscheidet **mineralische** (Zinntetrachlorid, Natriumphosphat, Silikat) und **vegetabilische** (Tannin, Hämatoxylin, Katechu, Zucker) Beschwerung; in vielen Fällen ist ein **gemischtes Verfahren** mit vegetabilischer und mineralischer Beschwerung empfehlenswert.

Über die Theorie der Beschwerung vgl. *Fränkel u. Fasal*, Mitteilungen des techn. Gewerbemuseums Wien, **1897**, 230; *P. Heermann*, Lehnese Färberzeitung, Jahrgänge **1903/6**; Chemikerzeitung **1911**, 829; **1914**, 193, 211; Leipziger Monatsschr. f. Textilindustrie **1915**, 113, 134; Chemikerzeitung Repertorium **1916**, 19; *R. Gnehm*, Färberzeitung **1906**, 217; *Ristenpart*, Färberzeitung **1909**, 233, 250; *Meister u. Feubel*, Zeitschr. f. angew. Chem. **1910**, 897; *Fichter u. Müller*, Chemikerzeitung **1914**, 693; **1915**, 636; Lehnese Färberzeitung **1915**, 253, 274, 289; *H. Ley*, Chemikerzeitung **1912**, 1405, 1466; **1915**, 973, 986; *Fichter u. Heusler*, vgl. Dissertation *Ad. Heusler*, Basel 1924.

Für schwarz zu färbende Seiden wird weiter unten in Versuch 96 ein Beispiel einer gemischten Chargierung gegeben. Im folgenden wird zunächst ein Beispiel einer mineralischen Charge mit Zinnphosphat ausgeführt.

Man verwendet zur Zinnbeschwerung das Zinntetrachlorid nicht in Form von wasserfreiem SnCl_4 , welches eine an der Luft rauchende Flüssigkeit ist, sondern in Form seines festen Pentahydrates $\text{SnCl}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, das als Zinntetrachlorid oder Pinksalz¹ (früher Zinnsolution, Zinnkomposition oder Rosiersalz genannt) im Handel ist.

Durch Auflösen von 100 g technischem festem Zinntetrachlorid oder der entsprechenden Menge der wasserfreien Verbindung in wenig Wasser und Auffüllen zu ca. 200 cm stellt man sich eine Lösung von ungefähr 30° Bé. = spez. Gewicht 1,26 her. In dieser Lösung werden die Seidenstränge (z. B. 5 Stränge zu 2 g) bei Zimmertemperatur eingenetzt und unter öfterem Umziehen eine Stunde darin hängen gelassen, dann abgequetscht, ausgerungen oder zentrifugiert, mit reichlich fließendem Wasser und endlich mit ganz schwacher Sodalösung gespült. Hierbei bildet sich infolge Hydrolyse basisches Zinnsalz resp. Zinnhydroxyd,

¹ Die Lehrbücher der Chemie verstehen unter Pinksalz das $\text{SnCl}_4(\text{NH}_4)_2$.

welches auf der Faser bleibt, während saures Salz in Lösung geht. Durch Auflösen von ca. 32 g Dinatriumphosphat in sodakorrigiertem Wasser zu einem Volum von 200 ccm und Filtrieren stellt man sich nun eine Lösung von 8—10⁰ Bé. = spez. Gewicht 1,060 bis 1,075 her, erwärmt auf 60⁰ und hängt die „gepinkten“ und gewaschenen Stränge $\frac{3}{4}$ Stunden unter 3—5 maligem Umziehen hinein. Hierdurch wird das Zinn als Zinnphosphat fixiert. Dann wird wieder geschleudert oder ausgerungen und gewaschen. Nach Bedarf kann man die abwechselnde Behandlung mit Zinnchlorid und Phosphat in den gleichen Bädern noch ein-, zwei-, drei- bis fünfmal wiederholen, wobei die Reaktion des Dinatriumphosphats durch geringe Sodazusätze (durch Titration zu ermitteln) schwach alkalisch gehalten wird.

Jede Behandlung mit Pinkbad und darauffolgender Phosphatierung nennt man einen Zug. Mit einem Zug erreicht man in der Regel 12% unter Pari, mit zwei Zügen Pari, mit 3 Zügen 20 bis 25%, mit 4 Zügen 40—55% über Pari.

Zum Schluß kann man noch eine Nachbehandlung mit Aluminiumsulfat und Natriumsilikat folgen lassen. Durch Auflösen von 13 g technischem Aluminiumsulfat in ca. 200 ccm Wasser stellt man eine Lösung von 5⁰ Bé. = spez. Gewicht 1,036 her und behandelt die Stränge bei 40⁰ eine Stunde damit, dann wird gewaschen und noch eine Stunde in Wasserglaslösung von 4⁰ Bé. = spez. Gewicht 1,029 ebenfalls bei 40⁰ umgezogen. Die „Silikatzunahme“ beträgt bei 3 vorausgegangenen Pink-Phosphatzügen noch weitere 28%, bei 4 vorausgegangenen Zügen 40—45%. Eine Aluminiumsulfat-Passage vermehrt die Silikatzunahme um rund 15%.

Um den nur lose anhaftenden Teil der Beschwerung zu entfernen, wird bei 50—60⁰ geseift mit 1 g Seife pro Liter und gewaschen, wobei man dem letzten Waschwasser ein wenig verdünnte Schwefelsäure zusetzt. Man verwendet die Seide noch feucht zum Färben.

Um die erreichte Beschwerung zu bestimmen, kann man das Gewicht der lufttrockenen chargierten Stränge mit dem ursprünglichen Gewicht vergleichen, wobei das Gewicht der Röhseide als Pari zugrunde gelegt wird.

Allgemeines über Seidenfärberei.

Als tierische Faser ist die Seide in ihrem färberischen Verhalten der Wolle ähnlich; man kann daher die meisten Wollfarbstoffe auch in der Seidenfärberei verwenden. Ein Unterschied besteht jedoch insofern, als bei der Seide die „sauen“ Eigenschaften ausgeprägter sind; sie hat daher ausgesprochene Affinität zu basischen Farbstoffen. Saure Farbstoffe sind auf Seide weniger wasserecht als auf Wolle; mit zunehmender Azidität sinkt

ihre Neigung, auf Seide aufzuziehen. Umgekehrt ist bei der Wolle der „baische“ Charakter ausgesprochener; sie hat mehr Neigung, saure als basische Farbstoffe aufzunehmen.

Neben dieser „chemischen“ Erklärung sei auf die Auffassung mancher Fachleute hingewiesen, welche die Affinität auf eine Wirkung der Berührungselektrizität zurückführen.

Seide kuppelt mit Diazoverbindungen, gibt z. B. mit diazotiertem p-Nitranilin eine Altgoldfärbung.

Man kann in der Seidenfärberei nicht immer genaue Vorschriften anwenden, da das Anfärbevermögen u. a. von Alter und Qualität der Seide abhängig ist. Beim Färben nach Muster besteht daher die Kunst im Treffen der richtigen Nuance; man setzt allmählich portionenweise die Farbstofflösung zu, bis der gewünschte Farbton erreicht ist. Die Farbstoffe, welche nach Schönheit und Echtheit am besten für Seide geeignet sind, werden in den Katalogen der Farbstoffabriken als „Seidenfarbstoffe“ gesondert aufgeführt; auch teurere Farbstoffe kommen hier in Betracht, deren Anwendung sich auf billigeren Faserarten nicht lohnen würde. Durch Mischen der Grundfarben werden die verschiedenen Modetöne erzeugt, doch muß man darauf achten, daß die zu mischenden Farbstoffe ungefähr gleich schnell aufziehen, da sonst der langsamere aufziehende den andern überdeckt.

Man färbt die Seide gewöhnlich im „*gebrochenen Bastseifenbad*“, wobei ein besseres Egalisieren, vielleicht durch Schutzkolloidwirkung, erreicht wird. Unter Bastseife versteht man die trübe Lösung von Serizin in Marseiller- oder Oleinseife, wie man sie nach mehrmaligem Gebrauch beim Entbasten von Seide (Versuch 90) erhält. Sie wird am besten von einer Seidenfärberei fertig bezogen. Der technische Ausdruck „gebrochen“ bedeutet „angesäuert“. Man säuert die neutral bis schwach alkalisch reagierende Bastseifenlösung mit Essigsäure an, wenn basische Farbstoffe Verwendung finden, mit verdünnter Schwefelsäure, wenn es sich um Säurefarbstoffe handelt. Dabei trübt sich die Seifenlösung stark durch Ausscheidung von Ölsäure, welche eine feine Emulsion, aber keine Flocken bilden soll. Es ist daher eine aus flüssigen Ölen bereitete Seife zu verwenden, welche vielfach vom Färber selber durch Verseifen von Oleinen gewonnen wird.

Zum Ansatz des Färbebades verwendet man ein Drittel Bastseifenlösung, säuert an und setzt zwei Drittel Wasser zu. Man kann natürlich auch ohne Bastseife färben, doch ziehen die meisten Färber ihre Anwendung vor; in Ermangelung derselben versetzen sie bisweilen eine Seifenlösung mit etwas Leim- oder Gelatine-lösung¹.

¹ Z. B. eine Lösung von 20 g Marseillerseife in $\frac{1}{2}$ l destilliertem Wasser wird mit einer Lösung von 6 g Gelatine in $\frac{1}{2}$ l Wasser vermischt und nach Zusatz von 2—3 ccm Olivenöl gut durchgeschüttelt.

Für die Färbeversuche verwende man entbastete, chargierte oder unchargierte Seide in 2 g-Strängen. Mit beschwerter erhält man oft etwas andere Nuancen als mit unbeschwerter Seide. Im Gegensatz zur Schwarzfärberei bezeichnet man das Färben in allen übrigen Nuancen als Couleurfärberei.

Versuch 93.

Basische Farbstoffe auf Seide.

Basische Farbstoffe kommen wegen ihrer Leuchtkraft auf Seide am schönsten zur Geltung und haben große Affinität zu dieser Faser. Man füllt in einen $\frac{1}{4}$ l-Färbebecher 70 ccm Bastseife ein und versetzt vorsichtig mit wenigen Kubikzentimetern 10% iger Essigsäure, bis die Lösung schwach sauer gegen Lackmus reagiert bzw. bis die starke Trübung durch ausgeschiedene Ölsäure eintritt. Dann setzt man 130 ccm kaltes oder lauwarmes Wasser zu, welches durch die bereits vorhandene Essigsäure korrigiert wird, und netzt in dieser Mischung den zu färbenden Seidenstrang. Darauf gibt man einen Teil der Farbstofflösung zu und erwärmt unter zeitweiligem Umziehen auf etwa 80° Innentemperatur. Indem man den Rest der Farbstofflösung nachgibt, hält man $\frac{3}{4}$ Stunden auf dieser Temperatur, läßt unter Umziehen auf 40° erkalten und spült schließlich mit kaltem essigsäurehaltigem Wasser. Oft geben basische Farbstoffe auf beschwerter Seide eine stärkere Färbung als auf unbeschwerter, doch kommt auch das Gegenteil vor; bisweilen ist auch die Art der Nuance etwas verschieden, so ist Methylenblau auf beschwerter Seide rotstichiger als auf unbeschwerter.

Beispiele: 1% *Methylenblau*; 2% *Rhodamin*; 1% *Auramin*; 0,5% *Kristallviolett* bzw. *Methylviolett*; 0,5% *Malachitgrün*; 1% *Setoglauzin* usw. (*Viktoriablau* wird stark sauer gefärbt).

Bemerkungen: Die Lichtechtheit ist meist schlecht, relativ am besten bei Methylenblau und Kapriblau.

Die Wasserechtheit wird durch Nachtännieren verbessert: Man behandelt die fertige Färbung mit 4% (auf das Gewicht der Seide bezogen) Tannin in Wasser von 30° eine Stunde; dann wird, ohne zu spülen, mit 2% Brechweinstein eine halbe Stunde kalt fixiert. Bisweilen werden die basischen Farbstoffe mit sauren Farbstoffen übersetzt oder dienen selber zum Überfärben der letzteren. Da sich beide Farbstoffklassen gegenseitig fällen, muß man in zwei Bädern arbeiten. Die Färbungen werden durch diese Behandlung etwas echter, indem die Löslichkeit vermindert wird.

Versuch 94.

Säurefarbstoffe auf Seide.

Fast alle Säurefarbstoffe lassen sich auf Seide brauchen, doch sind die schwächer sauren besser geeignet. Der Färber unter-

scheidet vom praktischen Standpunkt zwei Gruppen, *Egalisierungsfarbstoffe*, d. h. gut egalisierende und *schlecht egalisierende Farbstoffe*. Zu den letzteren gehören die rasch aufziehenden, d. h. vorwiegend die schwer löslichen Farbstoffe. Sie müssen langsam und vorsichtig gefärbt werden, indem die Bastseife zunächst mit wenig Essigsäure versetzt wird; erst gegen Ende gibt man einige Prozent Schwefelsäure zu. Natriumsulfat wird im Gegensatz zur Wollfärbung hier nicht verwandt. Egalisierungsfarbstoffe hingegen kann man ohne Bastseife färben; wenn man Bastseife verwendet, kann man sie direkt mit Schwefelsäure ansäuern und rasch zu höheren Temperaturen übergehen. Man färbt bei etwa 70—80°; Kochen vermeidet man. Die Egalisierungsfarbstoffe haben auch den Vorteil, daß man sie miteinander mischen kann; sie ziehen dann in einer gleichmäßigen Mischfarbe auf, was bei den andern nicht immer der Fall ist. Natürlich wird man nur Farbstoffe von ungefähr gleichen Echtheitseigenschaften miteinander mischen. Besonders wertvoll sind wegen Lichtechtheit und Egalisiervermögen die Säurefarbstoffe der Anthrachinonreihe.

Beispiele: 5% *Chinolingelb*, 5% *Ponceau S*, 5% *Säuregrün*, 3% *Alizarinastrol*, *-reinblau* usw.; weitere Beispiele vgl. unter Wollfärbung S. 54ff. Für Alkaliblau und Wasserblau verwendet man ein schwächeres Bastseifebad (Bastseife = $\frac{1}{6}$ der Wassermenge) ohne Säure; nachher wird mit Schwefelsäure aviviert.

Versuch 95.

Eosinfarbstoffe auf Seide.

Die Farbstoffe der Eosinklasse werden im essigsauren Bastseifenbad gefärbt. Sie sehen auf Seide sehr schön aus und die Fluoreszenz der Eosinfärbungen kommt gut zur Geltung; doch ist die Lichtechtheit schlecht. Beispiele: 4%ige Färbungen mit den auf S. 48 genannten Farbstoffen.

Versuch 96.

Die übrigen Farbstoffklassen auf Seide.

Substantive Farbstoffe werden im mit Essigsäure schwach gebrochenen Bastseifenbad gefärbt, $\frac{3}{4}$ —1 Stunde fast kochend. Einzelne Färber setzen pro Liter Flotte 5—10 g Kochsalz hinzu, andere raten davon ab. Als Beispiele wähle man die relativ echteren Benzoechtscharlach, Diaminechtrot F, Direktgrün usw. Auch die bei der Baumwollfärberei besprochenen Operationen des Nachdiazotierens und Kuppelns auf der Faser können mit Seidenfärbungen vorgenommen werden.

Beizenfarbstoffe, wie Alizarinrot, Gallozyanin usw. können für echte Färbungen verwendet werden, doch haben sie zuweilen den Nachteil, daß sie den Glanz der Seide beeinträchtigen. Sehr viel

benützt wird hingegen der natürliche Beizenfarbstoff des Blauholzes in der Schwarzfärberei der Seide, vgl. Versuch 97.

Küpenfarbstoffe, welche wenig Alkali erfordern, also Indigoide, können nach dem üblichen Verfahren gefärbt werden, doch arbeitet man unter tunlichst milden Bedingungen, d. h. mäßiger Temperatur und wenig Alkali, das teilweise durch Ammoniak ersetzt werden kann. Die Bastseife wird hier weggelassen.

Schwefelfarbstoffe wendet man wenig an, doch färbt man sie neuerdings bei 50—60° unter Zusatz von Alkalischutzmitteln, wie Glukose, Phosphat, Sulfitablauge, Protektol usw.

Versuch 97.

Schwarz auf Seide.

Ein Schwarz läßt sich natürlich mit verschiedenen Farbstoffklassen ausführen, doch kommen aus Gründen der Echtheit fast ausschließlich Beizenfärbungen zur Anwendung. Oft verwendet man gemischte Schwarz aus mehreren Bestandteilen; behandelt man zinnphosphatierte Seide z. B. nacheinander mit basischem Ferrisulfat, Ferrozyankali, Katechin, holzessigsauerm Eisen und Blauholzextrakt, so können sich Berlinerblau, gerbsaures Eisen und der schwarze Eisen-Hämateinlack übereinander bilden.

Wesentlich ist, daß sich Gerbstoffe und Blauholzextrakt, letzterer besonders in unoxydiertem Zustande, also vorwiegend als Hämatoxylin in großen Mengen auf der Seide (namentlich nach vorheriger Zinnbeize) niederschlagen und daher zur „organischen“ oder „vegetabilischen“ Beschwerung dienen. Während des Prozesses resp. nachher geht das Hämatoxylin in den dunklen Hämateinlack über.

Die Schwarzrezepte sind zahlreich; gute Verfahren werden von den Seidenfärbereien meist geheim gehalten¹; ein einfaches, modernes Verfahren („Radiumschwarz“ oder Elektroschwarz“) ist folgendes²:

Die mit Zinnphosphat beschwerte Seide wird in ein Bad gebracht, welches mit 100—110% (bezogen auf das Seidengewicht) Oleinseife und 100—110% festem unoxydiertem Blauholzextrakt angesetzt ist. Man geht bei 45° ein, zieht 30—35 Minuten um, erwärmt dann auf 55—65° und schließlich auf 75°, indem man immer je 30—35 Minuten umzieht. Der hierbei entstehende Hämatoxylin-Zinnlack ist nur blauviolett. Um ein Schwarz zu erhalten, bringt man die Seide in ein frisches Bad, welches Seife, Methylen grün und etwas Methylenblau sowie 10% vom Seiden-

¹ Ziemlich ausführliche Angaben finden sich in H. Ley, die neuzeitliche Seidenfärberei (Springer 1921) und ähnlichen Werken.

² Mitgeteilt von Grandmougin und Zübelen in Ullmanns Enzyklopädie 2, S. 579.

gewicht Hämatoxylin enthält. Für ganz tiefe Schwarz kann der Lack mit verdünnter Nitritlösung und Essigsäure aviviert werden (3—4% Nitrit vom Seidengewicht). Zum Schluß wird gewaschen und mit verdünnter Essigsäure oder Zitronensäure abgesäuert.

XII. Färberei von Kunstseide und merzerisierter Baumwolle.

Als eine „Vorstufe“ der Kunstseide kann man die **merzerisierte Baumwolle** betrachten. Läßt man starke Natronlauge auf Baumwolle einwirken, so zieht sich diese zusammen und wird lederartig (Mercer 1844); verhindert man die Zusammenziehung durch Aufspannen oder streckt man nachträglich die mit Alkali behandelte Baumwolle, so erhält sie einen seidenartigen Glanz¹. Es bildet sich unter Aufnahme von Alkali Natronzellulose $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot NaOH$ ², die beim Waschen mit Wasser wieder zerlegt wird und eine gequollene Zellulose hinterläßt, welche ein vergrößertes Aufnahmevermögen für Farbstoffe besitzt. Man kommt daher mit etwa drei Vierteln der Farbstoffmenge aus, welche man für gewöhnliche Baumwolle benötigen würde. Im übrigen verläuft die Färberei der merzerisierten Baumwolle wie die der gewöhnlichen Baumwolle.

Neben dieser altbekannten alkalischen Merzerisierung ist seit etwa 10 Jahren die saure Merzerisierung wichtig geworden, welche darin besteht, daß man Baumwollgewebe je nach ihrer Beschaffenheit einige Sekunden bis Minuten mit mäßig starker Schwefelsäure behandelt. Ähnlich wirken Salpetersäure, Salzsäure, Phosphorsäure, Zinkchlorid oder Kupferoxydammoniak, doch scheint sich die Schwefelsäure am besten bewährt zu haben. Wenn auch das Prinzip der Methode schon Mercer 1844 bekannt war, ja schon lange vorher zur Verwandlung von Papier in Pergament gebraucht wurde, so ist doch die technische Brauchbarkeit für Baumwollgewebe erst durch sorgfältige Ausarbeitung der genaueren Anwendungsbedingungen und apparativen Einzelheiten erreicht worden, wie sie *Kleinewefers Söhne, G. Heberlein, G. A. Bosshard, Ch. Schwartz, F. E. Pollak* u. a. erprobt und in einer Reihe von Patenten³ beschrieben haben. Es kommt u. a. genau auf

¹ Während Mercer nur die Schrumpfung und erhöhte Anfärbbarkeit erkannt hatte, wurde der Glanz erst 1895 von der Krefelder Firma Thomas und Prévost als das Wesentliche hervorgehoben.

² Vgl. Karrer, *Zellulosechemie* 2, 126 (1921); *Helv. Chem. Acta* 4, 811 (1921); nach Rassow und Wadewitz (vgl. Fußnote S. 144) findet sowohl chemische Bindung wie Adsorption statt.

³ Von den früheren Patenten seien namentlich noch die von Freiberger (1906) erwähnt, welcher bereits die mechanischen Einrichtungen ausarbeitete, aber mit der Säurebehandlung einen anderen Zweck, nämlich die Ätzung von Indigo durch Nitrate und Nitrite, verfolgte.

Konzentration, Temperatur und Einwirkungsdauer der Säure an, da nur unter bestimmten Bedingungen eine Schädigung der Faser vermieden werden kann. Eine Säure von 50° Bé. (62% ig) macht die Faser voller und gibt ihr ein wollartiges schönes Aussehen, besonders wenn eine alkalische Merzerisation vorausging, welche die Baumwolle reaktionsfähiger gegenüber der Säure macht. Am besten bewährt sich wiederholte abwechselnde Alkali- und Säurebehandlung. Eine Säure von 51° Bé. oder mehr macht die Baumwolle durchscheinend und pergamentartig. Zugleich wird infolge der Quellung¹ die Affinität zu Farbstoffen erhöht. Durch lokalen Aufdruck einer verdickten Säure oder andererseits eines Schutzpappes vor der Behandlung kann man verschiedenartige Druckeffekte erzielen. Über diese und andere Veredlungsoperationen der Baumwolle findet man nähere Angaben und Patentberichte in Abhandlungen von *de Puyster* (Color Trade Journ. **11**, 54 [1922]) und *G. Tagliani* (Textilberichte **5**, 177 [1924]).

Man führe einige vergleichende Ausfärbungen mit gleichen Mengen Farbstoff auf gewöhnlicher, alkalisch merzerisierter und sauer merzerisierter Baumwolle aus und vergleiche die erhaltenen Farbtöne.

Eigentliche Kunstseiden. Die wichtigsten Arten der Kunstseide sind *Viskose*², *Glanzstoff* (Kupferseide), denitrierte *Chardonnetseide* (Trockenspinnverfahren von *Chardonnet*, Naßspinnverfahren von *Lehner*) und neuerdings *Azetatseide*. Die drei erstgenannten bestehen im wesentlichen aus „Hydratzellulose“, die letztere ist ein Ester und weicht im färberischen Verhalten von den andern ab. Man rekapituliere an Hand der Lehrbücher über Textilveredlung (z. B. *Heermann*), Darstellung und Eigenschaften der verschiedenen Kunstseiden, Kunststroh, künstliches Roßhaar. Ausführlicheres findet man bei *K. Süvern*, Die künstliche Seide, 4. Aufl. (Springer 1921).

Färberisch stehen Viskose, Glanzstoff und Chardonnetseide, als Hydratzellulosen der Baumwolle nahe, zeigen aber ein erhöhtes Aufnahmevermögen für Farbstoffe. (Eiweiß-Kunstseide, welche der tierischen Faser nahestehen sollte, hat man durch Behandeln von Gelatine oder Kasein mit Formaldehyd oder Dichromat dargestellt; doch hat diese Kaseinseide oder Vanduraseide nur wenig technische Bedeutung.)

¹ Neben der Quellung kommen auch chemische Einflüsse in Betracht. Salpetersäure kann z. B. die Faser oberflächlich nitrieren bzw. Salpetersäureester bilden. Auch bei Schwefelsäure ist natürlich eine vorübergehende Bildung von Estern nicht ausgeschlossen.

² Über diese zur Zeit wichtigste Kunstseide vgl. neben den Arbeiten der Erfinder Croß, Bevan und Beadle (B. **26**, 1090; **34**, 1513 usw.) die neue Untersuchung von Rassow und Wadewitz, Journ. f. prakt. Chem. **106**, 266 (1923).

F. Paneth¹ zeigte kürzlich an verschiedenen Kunstseiden wie an Kristallen anorganischer Verbindungen, daß die Adsorption von Farbstoffen zu einer nur monomolekularen Adsorptionsschicht führt. Wahrscheinlich wird die weitere Verfolgung der Frage zu einer sehr erwünschten Bestimmungsmethode für die Größe der aktiven (äußeren + inneren) Oberfläche von Faserstoffen führen.

Versuch 98.

Färbungen auf Viskose, Glanzstoff und Chardonnetseide.

Man vergleiche das Verhalten dieser drei Kunstseidenarten, sowie der merzerisierten Baumwolle gegenüber Vertretern der verschiedenen Farbstoffklassen, z. B. Benzopurpurin, Methylenblau, Ponceau, Eosin; auch Küpen- und Schwefelfarbstoffe können gebraucht werden. Die Temperatur lasse man nicht über 70° steigen. Dabei beobachtet man folgendes:

Chardonnetseide erinnert trotz ihres pflanzlichen Charakters etwas an die tierische Faser, was vielleicht auf einen geringen Stickstoffgehalt zurückzuführen ist. So vermag sie sogar Säurefarbstoffe aufzunehmen, welche sonst für pflanzliche Faser keine Affinität haben; allerdings wählt man meist solche, welche schon im neutralen Bad aufziehen (Echtrot A, Alkaliblau, Sulfoncyanin) und pflegt sie mit Aluminiumazetat zu fixieren. Basische Farbstoffe werden von den drei Kunstseiden aufgenommen, am stärksten von *Chardonnetseide*, am wenigsten von Glanzstoff; Viskose nimmt färberisch eine Mittelstellung zwischen *Chardonnetseide* und Glanzstoff ein. Da die Färbungen aber nicht waschecht sind, werden sie durch Nachtannieren verbessert; Glanzstoff wird man in der Regel vorher tannieren.

Versuch 99.

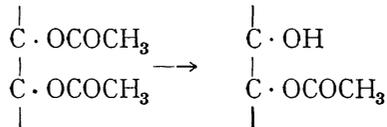
Färbungen auf Azetatseide.

Daß man Azetylzellulose auf Kunstseide verarbeiten kann, war seit 1902 bekannt. Trotzdem wurde sie bis vor kurzem fast ausschließlich für andere Zwecke (nicht brennbares Zelluloid, Zellonlack, Films) gebraucht, da sie verschiedene Nachteile zeigte: leichte Schmelzbarkeit, schwere Benetzbarkeit und infolgedessen geringes Aufnahmevermögen gegenüber wäßrigen Farbstofflösungen. Die schlechte Anfärbbarkeit beruht auf ihrer geringen spezifischen Oberfläche (spez. Oberfläche = Oberfläche von 1 g Substanz), die nur $\frac{1}{65}$ der Oberfläche von *Chardonnetseide* beträgt². Der letztere Mangel wurde anfangs

¹ Ber. 57, 1215, 1221.

² Vgl. F. Paneth, B. 57, 1221.

durch teilweise Verseifung der Azetylgruppen im Sinne des Schemas

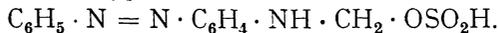


behalten, indem hierdurch die „Baumwolleigenschaften“ teilweise wiederhergestellt werden. Vor dem Färben wird die Azetatseide mit lauwarmem Seifenwasser, dann mit reinem Wasser gewaschen. Man färbt in der Regel unter Salzzusatz und verwendet besonders substantive, Schwefel- und Küpenfarbstoffe; auch basische ziehen ohne Tannin auf. Über Einzelheiten vgl. u. a. den Aufsatz von *Sanderson*, Journ. Soc. Dyers and Colourists **1922**, 162.

Nach neueren technisch wichtigen Verfahren (*R. Clavel*) wird die Azetylzellulose nicht mehr verseift, sondern mit sauren, basischen oder substantiven Farbstoffen unter Zusatz von *Schutzkolloiden* (Gelatine, Eiweißstoffe usw.) und Salzen (ZnCl_2 , MgCl_2 , NH_4Cl) in schwach essigsaurer Lösung, am besten nach dem Schaumfärbverfahren behandelt; hierbei wird die Faser mehr geschont als nach dem älteren Verseifungsverfahren. Versucht man für die gleichzeitige Verwendung von Schutzkolloid und Salz, die sich scheinbar entgegenarbeiten, eine Erklärung zu finden, so wird man in erster Linie an eine Regulierung der Farbstoff-Teilchengröße denken.

Die Azetatseidenfärberei befindet sich gegenwärtig in lebhafter Entwicklung, wie ein Blick in die laufende Patentliteratur zeigt. Während die Anwendung der altbekannten Farbstoffklassen viel mit Schutzkolloiden operiert, hat man sich in neuester Zeit der Synthese besonderer Farbstoffklassen für diesen Zweck zugewandt.

So werden gewisse Farbstoffe von schwach saurem Charakter aufgenommen, die keine Sulfogruppe, wohl aber die Karboxylgruppe enthalten. Interessant sind ferner die „*Fonamine*“¹, schwach farbige Produkte aus Amidoazofarbstoffen und Formaldehydbisulfit von Typus²



Diese wasserlöslichen Verbindungen zerfallen beim langsamen Erwärmen auf 65—75° in schwach saurer oder schwach alkalischer Lösung in Formaldehydbisulfit und freie Amidoazofarbstoffbase



Die in Wasser schwerlösliche farbige Amidoazobase kann mit organischen Lösungsmitteln, z. B. Benzol, aufgenommen werden;

¹ Green und Saunders, Journ. soc. dyers and colourists **1923**, 10.

² Vgl. auch Bucherer, B. **39**, 2796, 2814.

setzt man an Stelle des Benzols einen Ester, nämlich die Azetylzellulose, so nimmt diese die Base auf. Die Färbungen können nachdiazotiert und entwickelt werden. Wenn man die von *Green* und *Saunders* gegebenen Erklärungen zugrunde legt, so kann man den Fall als Beispiel für die Anwendung der *Witts*chen Theorie der festen Lösung betrachten. Wesentlich erscheint hierbei, daß die Farbbase langsam in Freiheit gesetzt wird.

Auch von anderer Seite kommen jetzt Spezialfarbstoffe für Azetatseide in den Handel, die Azonine [C], Azanile [M], Azetyline [Comp. nationale], Setazyfarben [G] und andere.

Zur Aufklärung der Vorgänge sind namentlich die Studien von *A. Clavel* und *T. Stanis* von Bedeutung. („Über die Färbung der Azetatseide“, *Revue gén. d. mat. col.* **1923**, 145, 167; **1924**, 94, 158.) Einige Ergebnisse daraus seien im folgenden kurz zusammengefaßt: Wesentlich ist die Frage der Basizität und der Molekülgröße der Farbstoffe. Je mehr ein Farbstoff typisch basisch ist, desto besser zieht er auf. So zieht Fuchsin auch ohne Tanninbeize gut auf, die karboxylhaltigen Rhodamine etwas weniger, die Farbstoffe mit einer Sulfogruppe (Metanilgelb) noch eben brauchbar, die mit mehreren Sulfogruppen (Säurefuchsin) nicht mehr nennenswert. — Je kleiner das Farbstoffmolekül *ceteris paribus* ist, desto besser ist das Anfärbevermögen, da die Poren der Azetatseide äußerst fein sind und daher nur kleine bzw. molekulardisperse Teilchen eindringen lassen. Ein Beispiel hierzu liefert die Reihe: Diphenylmethanfarbstoff — Triphenylmethanfarbstoff — Diphenylnaphthylmethanfarbstoff. Allerdings vermögen auch die letzteren noch anzufärben, aber nur oberflächlich und daher weder reibeicht noch waschecht. Die „Molekülgröße“ ist bei diesen Betrachtungen im weiteren Sinn als „Teilchengröße“ zu verstehen, da größere Moleküle in Lösung zur Bildung von Kolloidteilchen neigen. — Unter den Farbstoffen, welche keine Aminogruppe, sondern Hydroxyl enthalten, ziehen die nur schwach sauren Oxyketone und Oxykarbonsäuren (Salizylsäureazofarbstoffe) brauchbar auf, während Sulfogruppen auch hier die Affinität vermindern. — Indigo zeigt in Form seiner Küpe ausgesprochene Affinität zur Azetatseide, welche die für Baumwolle bedeutend übertrifft. Die stark alkalisch zu färbenden Anthrachinon-Küpenfarbstoffe sind wegen der teilweisen Verseifung der Azetylzellulose durch das Alkali weniger geeignet. — Auch mit „unlöslichen“ oder schwerlöslichen Farbstoffen wie Sudan G (Anilin → Resorzin) ließ sich wenigstens ein Teil seifenecht befestigen, namentlich wenn der Farbstoff mit Alkohol, Pyridin oder Phenol gelöst und mit Seifenwasser als feine Emulsion gefällt wurde. Viele unlösliche Azofarbstoffe lassen sich zweckmäßig auf der Faser erzeugen, wobei die Ausführung mehr Mannigfaltigkeiten zuläßt als in der Baumwollfärberei. So ziehen z. B. schon die Amine auf und können

auf der Faser diazotiert und gekuppelt werden. Besonders auffallend ist die Stabilität von Diazoverbindungen auf Azetatseide, wodurch eine höhere Kupplungstemperatur ermöglicht wird.

Die Nichtfärbbarkeit der Zelluloseester mit gewissen Farbstoffen nach den gewöhnlichen Baumwollfärbemethoden kann zur Herstellung von Weißeffekten oder Weißreserven dienen, indem man gewöhnliche Baumwollfäden mit veresterten Fäden verwebt. Letztere Fäden werden oberflächlich so verestert („immunisierte“ oder „refraktäre“ Baumwolle), daß man sie stark alkalisch merzerisiert und mit Benzoylchlorid in einem organischen Lösungsmittel behandelt (Patent Cassella). Weitere Patente (ebenfalls Cassella) über Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf mit Zinksalzen getränkte Garne sind an die Firma *Sandoz* übergegangen. Nach *Zimmermann* (Horn) wird mit alkalischem Kali vorbehandelt und mit Toluolsulfochlorid verestert. Auch Veresterung mit Halogenfettsäuren wird angewendet (*Knoll*).

XIII. Halbwoolfärberei.

Von den verschiedenen im Handel befindlichen „gemischten Fasern“ soll hier nur die Halbwole (Wolle mit Baumwolle) als wichtigstes und besonders charakteristisches Beispiel behandelt werden.

Es gibt halbwoolenes Garn („Vigogne“¹), in welchem die Bestandteile bereits beim Spinnen vermischt werden; meist findet jedoch die Mischung erst beim Weben statt; die Stückfärberei spielt daher hier die Hauptrolle. In großen Mengen verbraucht werden halbwoolene Futterstoffe, Serge, Orleans, Flanell, ferner bestehen Krimmer, Plüsch, Trikot, Filz und die sog. Kunstwole (Shoddy, Laine renaissance) meist aus Halbwole.

Zum Studium der Färberei eignen sich kleine Halbwoolappen, in welchen Baumwolle und Wole streifenförmig nebeneinander gewoben sind, oder bei welchen die Vorderseite aus Wole und die Rückseite aus Baumwolle besteht; man kann so das verschiedene Verhalten der beiden Fasern gut beobachten.

Der Färber kann nun verschiedene Zwecke verfolgen:

- a) In den meisten Fällen wünscht er beide Fasern gleichartig zu färben.
- b) In andern Fällen wünscht er nur eine Faser zu färben; so sollen bei Wole mit baumwoolenen oder kunstseidenen Effektfäden die letzteren oft weiß bleiben.
- c) Bisweilen wünscht er beide Fasern in verschiedenen Tönen zu färben.

¹ Nicht zu verwechseln mit der Wole der südamerikanischen Vicuna-Ziege, obwohl sich der Name von ihr ableitet.

Diese drei Wirkungen kann man erreichen durch passende Wahl der Farbstoffe und der Färbebedingungen. Man unterscheidet das ältere Zweibadverfahren und das neuere Einbadverfahren.

Versuch 100.

Zweibadverfahren.

Färbt man Wolle und Baumwolle nacheinander in verschiedenen Bädern, so bedingt dies zwar mehr Arbeit, Zeit und Heizmaterial, doch kann man echtere Farbstoffe wählen. Man kann zuerst die Wolle mit typischen Wollfarbstoffen färben, z. B. mit Säure- oder Chromierungsfarbstoffen, und dann im zweiten Bad Baumwollfarbstoffe anwenden, z. B. substantive, oder nach erfolgter Tannierung basische Farbstoffe. Umgekehrt kann man zuerst die Baumwolle substantiv färben und dann mit Säurefarbstoffen die Wolle nachdecken; nur muß man darauf achten, daß die Farbstoffe des ersten Bades die Behandlung des zweiten Bades ertragen, also säureecht sind. Man wählt daher für Baumwolle gern nachdiazotierte Farbstoffe.

Beispiele für „Unifärbung“ (Wolle und Baumwolle werden gleichartig gefärbt).

- a) Die Wolle wird vor der Baumwolle gefärbt: Man färbt zunächst mit 2% Patentblau A in Gegenwart von 2% Schwefelsäure und 10% Glaubersalz, dann in neutralem Bad mit 3% Diaminreinblau, bis beide Fasern möglichst gleichartig gefärbt sind.
- b) Die Baumwolle wird vor der Wolle gefärbt: Man färbt die Baumwolle mit 5% Melantherin oder Diaminschwarz (vgl. Versuch 14), diazotiert und entwickelt mit Toluylendiamin; dann wird in frischem, Ammonazetat enthaltendem Bade mit 6% Tuhechtschwarz oder Sulfonzyaninschwarz (Versuch 33) überfärbt.

Beispiel für Effektfärberei (Wolle und Baumwolle werden verschiedenartig gefärbt).

1% Tartrazin wird mit 5% Schwefelsäure und 10% Glaubersalz auf Wolle gefärbt, dann bei 70—80° die Baumwolle mit 2% Diaminblau 2B oder Direktblau in Gegenwart von Salz blau gefärbt⁺.

Versuch 101.

Einbadverfahren.

Dieses Verfahren ist technisch wichtiger und wissenschaftlich interessanter. Auch hier kann man nach Belieben gleichartig färben oder verschiedenfarbige Effekte erzielen. Maßgebend sind hierbei folgende Faktoren:

1. **Wahl der Farbstoffe.** Säurefarbstoffe ziehen hauptsächlich oder ausschließlich auf Wolle, manche färben auch Baumwolle, besonders in neutralem Bad, an. Die substantiven Baumwollfarbstoffe werden eingeteilt in solche, welche

- a) Baumwolle und Wolle gleichmäßig anfärben,
- b) vorwiegend die Baumwolle,
- c) vorwiegend die Wolle anfärben und
- d) solche, welche Baumwolle und Wolle in verschiedenen Tönen anfärben. Vgl. die Kataloge der Farbenfabriken.

2. **Wahl der Färbebedingungen.** Bei substantiven Farbstoffen wird nach Wahl der Bedingungen die eine oder andere Faser bevorzugt.

- a) Temperatur. Hohe Temperatur (Kochen) begünstigt die Wollfärbung, während mittlere Temperatur (70—80°) die Baumwollfärbung begünstigt.
- b) Zeitdauer. Die Baumwolle färbt sich schneller, wird also durch kurze Zeitdauer begünstigt; bei längerem Färben kommt die Wolle nach oder übertrifft jene sogar. Dies läßt sich gut mit dem Temperatureinfluß kombinieren, indem man anfangs bei mäßiger, später bei Kochtemperatur färbt.
- c) Reaktion. Schwach saure Reaktion begünstigt die Wolle, schwach alkalische die Baumwolle. Gewöhnlich färbt man neutral und setzt erforderlichenfalls erst gegen Ende etwas Essigsäure zu, falls die Wollfärbung verstärkt werden muß.
- d) Salzzusatz begünstigt die Baumwolle.

Man führe folgende Versuchsfärbungen aus, bei welchen man den Einfluß der obengenannten Faktoren feststellen kann:

2% *Benzopurpurin* färbt Wolle und Baumwolle ziemlich gleichmäßig an.

2% *Orange II* färbt sowohl sauer (3% H_2SO_4) wie neutral fast nur die Wolle an, in neutraler Lösung auch diese nur schwach.

2% *Diaminblau 2B* färbt die Baumwolle stärker an.

2% *Diaminbraun M* färbt die Baumwolle, Wolle (und Seide) in verschiedenen Tönen an.

3% *Diaminechtrot F* wird in neutralem Bad gefärbt, wobei man die Temperatur von 70° allmählich zum Kochen steigert. Hier beobachtet man deutlich, wie anfangs die Baumwolle stärker gefärbt wird; dann nähert man sich dem Punkt, wo Baumwolle und Wolle gleich stark gefärbt sind. Bei längerem Kochen wird schließlich die Wolle stärker gefärbt.

Man studiere die Halbwoollkataloge und Publikationen der großen Farbstoffabriken, die auch wissenschaftlich interessantes Material enthalten.

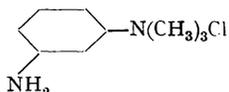
Versuch 102.

Janusfarbstoffe.

Die 1897 in den Handel gebrachten *Janusfarbstoffe* [M] haben Affinität sowohl zu tierischer wie pflanzlicher Faser und sind daher nach dem römischen Gott Janus, welcher zwei Gesichter hatte, benannt worden. Ihre praktische Bedeutung für Halb- wolle ist zurückgegangen, da zahlreiche substantive und Trisazo- farbstoffe den Zweck besser erfüllen.

Chemisch gehören sie zwei Gruppen an:

I. Janusgelb (SJ 222), -rot (SJ 240), -braun (SJ 435), -bor- deaux sind Disazofarbstoffe, welche sich vom m-Aminophenyl- trimethylammoniumchlorid

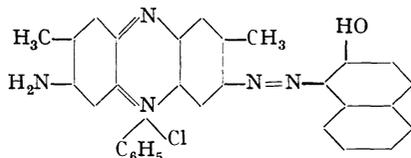


ableiten. Das Wesentliche ist hier die Methylierung, durch welche der basische Charakter verstärkt wird.

II. Janusblau, -dunkelblau (SJ 126), -grün (SJ 124), -schwarz (SJ 125), -grau (SJ 128) sind aus dem basischen Safranin (SJ 679) durch Diazotierung der Aminogruppe und Kupplung mit β -Naph- thol usw. hervorgegangen und sind identisch mit den entsprechen- den Diazinfarbstoffen [K].

Sie stellen also Kombinationen basischer Farbstoffe mit Azo- farbstoffen dar, worauf wohl ihre Affinität zu beiden Fasern be- ruht. Da es sich — wenigstens bei der II. Gruppe — um Mono- azofarbstoffe handelt, tritt die Baumwollaffinität etwas zurück und wird meist durch Nachtannieren unterstützt.

Man färbe 3% *Janusblau* [M] = *Indoinblau* [B] = *Indoin* [G] = *Diazinblau* [K] = *Naphthindon* [C] = *Indolblau* [A]



auf je zwei Stränge

- a) gewöhnliche Baumwolle mit viel Glaubersalz; oder man setzt zu Anfang 5% Zinksulfat¹ und 2% Essigsäure zum Bad und gibt die Farbstofflösung portionsweise hinzu.
- b) tannierte Baumwolle, indem man den Strang im kalten Bad mit 10% Alaun und 3% Essigsäure umzieht, den Farb- stoff portionsweise zugibt und auf 70° erwärmt.
- c) Wolle mit 2% Schwefelsäure ohne Salz.

¹ Zur Unterstützung der Baumwollaffinität.

Man beobachte das verschiedene Aussehen der Färbungen. Ferner unterwerfe man je einen Strang der gefärbten Wolle und tannierten Baumwolle dem folgenden

Reduktionsversuch: Man löst 10% Hydrosulfit NF und 3% Essigsäure vom Fasergewicht in 200 ccm Wasser, geht mit den Strängen ein und kocht. Durch reduktive Aufspaltung der Azogruppe und Reduktion der Safraninkomponente zu Leukosafranin (Dihydrosafranin) werden die Stränge entfärbt (bzw. schmutzig hell), doch tritt beim Spülen oder Verhängen infolge Luftoxydation nunmehr die rote Farbe des Safranins auf. (Im Zeugdruck roter Ätzeffekt auf blauem Grund.) Man formuliere den Vorgang.

Versuch 103.

Farbstoffe, welche Wolle und Baumwolle in verschiedenen Tönen anfärben.

Man stelle 2%ige Färbungen von Diaminblau 3R (SJ 401), Azoblau (SJ 377), Benzoazurin G (SJ 410) und Benzoblau 4R (SJ 324) auf Wolle und Baumwolle her und beachte die Verschiedenheit des Farbtones auf den beiden Fasern. Die Baumwollfärbungen sind mehr blau, die Wollfärbungen mehr korinthrot.

Ein Farbumschlag zeigt sich bei Benzoazurinfärbungen auch beim Bügeln (Versuch 8), ja schon beim Kochen der wäßrigen Farbstofflösung verschiebt sich die Nuance etwas nach rot.

Obwohl die Hydrattheorie von *E. Justin-Muller* (*Revue générale des matières colorantes* **11**, 262) einige dieser Eigenschaften zu erklären gestattet, kann man sich eher der Erklärung von *R. Haller* (*Kolloidzeitschrift* **29**, 95; **30**, 249) anschließen, nach welcher hier Teilchen verschiedener Größe vorliegen. Die blauen Teilchen sind die gröberen und werden daher von der Baumwolle adsorbiert, während die feineren roten Teilchen mehr Affinität zur Wolle zeigen. Zu einer restlosen Klärung der Frage sind aber weitere Versuche erforderlich (vgl. *Ruggli* und *Fischli*, *Helv. Chim. Acta* **7**, 1013).

XIV. Das Färben anderer Pflanzenfasern.

Die weiteren Pflanzenfasern, Flachs, Hanf, Jute, Ramie (Nesselfaser und Kokosfaser) werden im wesentlichen nach den für die Baumwollfärberei geltenden Vorschriften gefärbt.

Flachs (Leinen). Die Flachsfaser ist härter als Baumwolle und läßt sich daher schwerer anfärben bzw. durchfärben als diese. Andererseits benötigt sie aus diesem Grunde eine kleinere Menge Farbstoff. Beim Färben mit basischen Farbstoffen muß man möglichst heiß tannieren und dem Färbebad Essigsäure oder Alaun zusetzen. Zur Theorie vgl. *R. Bartunek*, *Kolloidzeitschrift* **34**, 181.

Jute ist färberisch interessant, weil sie nicht aus reiner Zellulose besteht, sondern aus Zellulose und Bastin. Letzteres steht den Gerbstoffen nahe und bewirkt, daß die Jute in ihrem färberischen Verhalten der tannierten Baumwolle ähnelt. Sie nimmt daher basische Farbstoffe aus essigsauerm Bad bei 60—70° ohne weiteres auf. Sie färbt sich überhaupt sehr leicht an und nimmt nicht nur substantive, sondern auch saure Farbstoffe auf; in letzterem Falle setzt man dem Färbebad Essigsäure oder Alaun zu und färbt bei 80—100°.

Hanf wird mit basischen, substantiven und Schwefelfarbstoffen gefärbt; auch Eosine mit Alaunzusatz kommen in Betracht.

Ramie wird in gebleichtem, auch oft merzerisiertem Zustand mit basischen, substantiven und Schwefelfarbstoffen analog der Baumwolle gefärbt.

XV. Lederfärberei.

Unter Leder verstehen wir die gegerbte tierische Haut; die Gerbung kann mit pflanzlichen Gerbstoffen wie Eichenrinde, Sumach, Dividivi, Quebrachoextrakt vorgenommen werden („vegetabilische Gerbung“) oder in einer Behandlung mit Chromalaun oder Aluminiumalaun bestehen. Sämischleder ist mit Fett gerbt.

Hinsichtlich seiner Affinität zu Farbstoffen ist das Leder ein nahezu ideales Material. Als tierische Faser hat es Affinität zu sauren und basischen Farbstoffen; durch vegetabilische Gerbung wird die Affinität zur letzteren Klasse wesentlich erhöht. Ist es mineralisch mit Chrom oder Alaun gegerbt, so hat es Affinität zu Beizenfarbstoffen. Vielfach pflegt man Chromleder mit einem vegetabilischen Gerbstoff (z. B. Gambir) nachzubehandeln, worauf es die beiderseitigen Beizwirkungen in sich vereinigt. Auch substantive Farbstoffe ziehen auf. Oft verwendet man verschiedenartige Farbstoffe nacheinander.

In gewissen Fällen braucht man nicht einmal eigentliche Farbstoffe anzuwenden, sondern kann mit anorganischen Salzen schöne Färbungen erzielen, z. B. mit Ferrosulfat grau, mit Titankaliumoxalat braun.

Man informiere sich in der technologischen Literatur über die Gewinnung des Leders und die nach dem Färben noch üblichen mechanischen Operationen: Trocknen, Stollen, Stoßen, Recken, Aufpressen der Narbe, Lüstrieren.

Das eigentliche Färben erfolgt nach drei Methoden:

1. Tauchverfahren. Man legt zwei Felle mit der Fleischseite aufeinander in einen Trog oder eine Mulde und bewegt sie in 6 bis 8 l Farbflotte von 45—50°.

2. Färben im Walkfaß. In einem rotierenden Faß werden 50—100 Felle auf einmal mit der Farbstofflösung in Berührung

gebracht, wobei auch die Fleischseite mitgefärbt wird. Infolge der ständigen Bewegung braucht man auf 100 kg Fell nur 40 bis 60 l Flotte; die Temperatur beträgt etwa 50°.

3. Streichverfahren. Dieses besteht darin, daß man mit einer Bürste oder einem Schwamm die verdünnte Farbstofflösung auf die ausgereckte Haut aufträgt. Nach dem Trocknen bürstet man eine etwas stärkere und schließlich die stärkste Lösung auf. Hierbei bleibt die Fleischseite natürlich ungefärbt. Temperatur 30—40°.

Die Farbstoffmengen berechnet man meist nicht auf das Gewicht des Leders, da dickere Sorten nicht durchgefärbt werden, sondern auf das Volum der Flotte.

Versuch 104.

Färbungen auf vegetabilisch gegerbtem Leder.

1. Basische Farbstoffe. Dieselben werden von vegetabilisch gegerbtem Leder naturgemäß sehr leicht, aber infolgedessen oft unegal aufgenommen. Sie haben den Nachteil, in tieferen Tönen „bronzierter“ Färbungen zu geben, d. h. dem Leder einen unangenehmen Metallglanz zu verleihen. Für kleine Versuche genügt ein Stück Ziegenleder von 10:15 cm Größe. Man walkt es mit der Hand einige Minuten in warmem Wasser, um es zu netzen und zugleich von überschüssigem Gerbstoff und Schmutz zu reinigen.

Färbebeispiel: 2 g Phosphin pro Liter. Für das genannte Stück genügt ein halber Liter; man löst daher 1 g Phosphin in essigsäurekorrigiertem Wasser, stellt auf $\frac{1}{2}$ l und bringt die Lösung, welche eine Temperatur von etwa 50° haben soll, in eine flache Porzellschale. Weiteres Erwärmen ist nicht erforderlich. Man geht mit dem ausgereckten Stück Leder ein und bewegt es fleißig, wobei man für öfteres Umbiegen Sorge trägt, damit die Lösung besser in die Oberfläche eindringt. Für basische (und saure) Farbstoffe genügt eine Färbedauer von 10 Minuten.

In ähnlicher Weise mache man weitere Ausfärbungen, beginne aber mit schwachen Lösungen und setze nach Bedarf allmählich stärkere Farbstofflösung hinzu.

Nach dem Spülen und erneuten Ausrecken hängt man über Nacht zum Trocknen auf. Man zieht das Leder dann über eine stumpfe Kante, um es wieder geschmeidig zu machen („Stollen“), gibt ihm durch Aufstreichen einer sehr verdünnten Albuminlösung Glanz und preßt mit einer kupfernen Matritze eine beliebige „Narbe“ auf. (Krokodil-, Schweinsleder-, Kofferleder-, Seehundnarbe usw.)

2. Säurefarbstoffe. Beispiel: 2 g Orange II pro Liter. Man färbt wieder in $\frac{1}{2}$ l mit 1 g Farbstoff bei 40—50°. Nach 5 Minuten wird 1 ccm 10%ige Schwefelsäure zugegeben, nach weiteren 5 Minuten ist die Färbung beendet.

3. Färbungen mit anorganischen Substanzen: a) Braunfärbung mit Titansalz. Das Leder wird mit 0,1 g Titankaliumoxalat pro Liter 10 Minuten bei mäßiger Wärme behandelt. b) Graufärbung mit Eisensalz. Man behandelt 10 Minuten mit 0,1 g Ferrosulfat pro Liter.

4. Herstellung zweifarbiger Effekte für Möbelleder usw. Man färbt mit 0,5 g einer Mischung von Auramin und Brillantgrün (Verhältnis 9:1) pro Liter. Nach 10 Minuten wird gespült und getrocknet. Dann preßt man eine kräftige Narbe auf und reibt die Oberfläche mit einem Stück Ceresin leicht, aber gründlich ein. Die erhabenen Teile der Narbe werden durch diesen Wachsüberzug gegen die folgende Farbflotte geschützt, während die tiefer liegenden weiter gefärbt werden können. Dann wird mit einer weichen Bürste eine kalte Lösung von 1 g Lederschwarz in 100 ccm Wasser ohne Druck aufgetragen und trocknen gelassen. Wenn nunmehr die „Wachsreserve“ mit Benzin weggelöst wird, erscheinen die erhöhten Teile der Narbe grün auf schwarzem Grunde. — Anderes Beispiel: Hellbraune Gesamtfärbung mit Titankaliumoxalat, Ausfärben des Grundes mit einem dunkleren Braun.

5. Phantasieleder. Man wählt ein dünneres Leder, z. B. Schafleder, und färbt mit 0,5 g Olivgrün (Mischung von Chinolingelb und Indulin im Verhältnis von 9:1) pro Liter aus. Nach fünf Minuten gibt man 0,5 ccm 10%ige Schwefelsäure hinzu. Das gespülte Leder wird nicht getrocknet, sondern in unregelmäßigen kleinen Falten zusammengedrückt und durch Binden mit einem Faden in dieser Form festgehalten. Zieht man es derart in einer Lösung eines roten Säurefarbstoffes (2 g pro Liter mit 1 ccm 10%iger Schwefelsäure) einige Minuten um, so zeigt es nach dem Öffnen unregelmäßige olivgrüne Muster auf rotem Grunde. Durch Abbinden einzelner Stellen, Bespritzen oder Betupfen mit Farbstofflösungen und ähnliche Techniken lassen sich weitere Effekte erzielen.

Versuch 105.

Färbungen auf Chromleder.

Chromleder muß bis zum Färben in Wasser aufbewahrt werden. Man färbt im Becher oder in der Schale $\frac{1}{2}$ Stunde bei 60°.

1. Beizenfarbstoffe: z. B. 0,5 g *Chromechtgelb* 5G in 250 ccm Flotte.

2. Säurefarbstoffe: 0,5 g *Lanosolgrün* in 250 ccm Flotte.

3. Substantiver Chromfarbstoff: 0,5 g *Diaminechtrot F*.

4. Basische Farbstoffe ziehen auf Chromleder natürlich schwächer als auf vegetabilisch gegerbtes Leder. Man macht zur Probe eine Ausfärbung mit 2 g *Phosphin* pro Liter. Ein zweites Stück Chromleder behandelt man mit vegetabilischem Gerbstoff,

indem man z. B. 30 g Leder auf der Schüttelmaschine (Ersatz für das Walkfaß) in einer verschlossenen weithalsigen Flasche mit 60 ccm 1%iger Lösung von Gambir schüttelt und dann in frischer Flotte mit Phosphin ausfärbt.

5. Übersetzen von Säurefarbstoffen mit basischen Farbstoffen. 50 g Chromleder werden in einer Mischung von 50 ccm 1%iger Lösung eines braunen Säurefarbstoffes und 50 ccm 2%iger Gambirlösung 40 Minuten geschüttelt und dann in frischem Bad mit Phosphin ausgefärbt.

XVI. Fett- und Lackfarben.

Zum Färben von Fett, Wachs, Stearin, Paraffin usw. verwendet man teils fettlösliche Azofarbstoffe, welche in fein gepulverter Form in die geschmolzene Masse eingerührt werden, teils die freien Basen oder Pseudobasen von basischen Farbstoffen, welche mit Stearinsäure usw. in ein Farbsalz übergehen.

Versuch 106.

Färben von Stearinkerzen.

50 g eines Gemisches von gleichen Teilen Stearin (Stearinsäure) und Paraffin werden in einer Porzellanschale auf dem Wasserbad geschmolzen und 0,25 g (= 0,5%) *Viktoriablau B Base* mit einem Glasstab eingerührt. Wenn die Masse völlig homogen ist, wird sie in eine entsprechende Glasröhre gegossen, welche am unteren Ende mit einem Kork verschlossen ist. Darauf stellt man das Rohr in ein Glas mit kaltem Wasser, worauf man den gefärbten Stab leicht herausnehmen kann. Hat man vor dem Eingießen der Stearinmasse einen Docht in der Mitte des Röhrenlumens ausgespannt, so erhält man eine brauchbare Kerze. In Praxis werden die Kerzen der Ersparnis halber meist nicht durchgefärbt, sondern nur mit einem Überzug von gefärbtem Stearin versehen.

Andere Beispiele: 0,25 g *Nigrosin-Base*; 0,1 g *Fettorange R*; 0,1 g *Fettponceau*.

Versuch 107.

Herstellung von Lackfarben.

Unter Lack- oder Pigmentfarben versteht man unlösliche Farbstoffe, welche in feinst gepulverter Form mit einem Bindemittel auf der zu färbenden Unterlage „festgeklebt“ werden. Mit Leim, Kasein oder Stärkekleister angerührt dienen sie zum Bedrucken von Tapetenpapier, mit Firnis als Steindruckfarben (lithographische Farben) zur Herstellung von Buchillustrationen, mit Leinöl als Ölfärben zum Anstreichen von Holzgegenständen, Möbeln usw.,

mit Leimwasser, Kasein und Kalkmilch als Anstreichfarben für Wände und Mauern. Die echtensten von ihnen werden in der Kunstmalerei verwendet, doch bevorzugt man hier neben fertigem Alizarinrot (Aluminiumlack) und Indigo mehr die anorganischen Farben.

In der Textilfärberei werden sie nicht gebraucht; nur im Zeugdruck finden sie in kleinem Maßstabe Anwendung, indem sie mit Albuminlösung vermischt aufgedruckt und durch Koagulation der letzteren in der Hitze fixiert werden. Ihre Anwendung gehört nicht mehr in das Gebiet der eigentlichen Färberei, da sie nicht „aufziehen“, sondern auf mechanischem Wege festgeklebt werden. Sie brauchen daher keinerlei Affinität zu ihrer Unterlage zu haben, brauchen überhaupt nicht der chemischen Definition eines Farbstoffes zu genügen; vielmehr ist im Prinzip jeder farbige Stoff, z. B. Ruß für Schwarz, brauchbar.

Die Farbstoffe werden gewöhnlich mit (farblosen oder farbigen) anorganischen Substraten wie Kaolin, Gips, Aluminiumhydroxyd, Bariumsulfat, Ocker, Grünerde, vermischt, um ihnen Undurchsichtigkeit und Deckkraft zu verleihen. Diese Substrate sind teils als indifferent zu betrachten, teils erhöhen sie die Echtheit, z. B. die Lichtechtheit von basischen Farbstoffen.

Für die Darstellung der Lackfarben kommen zwei Fälle in Betracht:

a) Der Farbstoff ist an sich unlöslich. Hierher gehören die anorganischen Farbstoffe (Bleichromat, Ultramarin usw.), die Azofarbstoffe ohne Sulfogruppe (Paranitranilinrot) und die Küpenfarbstoffe (Indigo, Indanthren usw.). Sie werden direkt mit dem Substrat und dem Bindemittel verrieben.

b) Wasserlösliche Farbstoffe werden unlöslich gemacht. Basische Farbstoffe können mit Tannin und Antimonsalz, saure Farbstoffe als Bariumsalze, Beizenfarbstoffe als Chrom- oder Aluminiumlacke gefällt werden. In vielen Fällen erzeugt man in der Farbstofflösung anorganische Niederschläge, z. B. aus Aluminiumsulfat und Soda oder aus Bariumchlorid und Natriumsulfat, wobei neben der Bildung von Aluminium- und Bariumsalzen auch die Adsorption in Frage kommt, indem das ausgefällte Aluminiumhydroxyd oder Bariumsulfat den Farbstoff mitreißt.

Beispiele:

Saure Farbstoffe: 10 g Schwerspatpulver werden mit einer Lösung von 1 g Chinolingelb, Ponceau S, Säuregrün, oder einem anderen Säurefarbstoff in 500 ccm Wasser durch Verreiben in einer Schale angeteigt und in ein Becherglas gespült. Dann gibt man unter gutem Umrühren nacheinander 1 g Soda, 3 g Bariumchlorid und 2 g Aluminiumsulfat in je 10 ccm Wasser gelöst hinzu. Man prüft durch Tupfen auf Filtrierpapier, ob der Farbstoff völlig ausgefällt ist, andernfalls gibt man weitere kleine Mengen BaCl_2

und $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ hinzu. Man läßt nun absitzen und dekantiert zwei- bis dreimal mit Wasser, um die löslichen Salze zu entfernen. Dann wird der farbige Niederschlag scharf abgenutscht und nach Bedarf mit wenig Wasser und einer 30%igen Lösung von Gummi arabicum zu einer streichbaren Paste angeteigt. Diese streicht man mit einem breiten Pinsel möglichst gleichmäßig auf ungeleimtes Papier (Tapetenpapier) und trocknet durch kurzes Erwärmen im Trockenschrank.

Basische Farbstoffe: Diese werden teils als Tanninlacke, teils an Weißerde oder Grünerde adsorbiert verwendet. Weißerde besteht im wesentlichen aus Gips, Grünerde ist ein natürlich vorkommendes grünliches Magnesium-Aluminium-Silikat. Die Tanninlacke sind meist etwas leuchtender, zeigen aber die bekannte Lichtunechtheit; die Adsorption der Farbstoffe an gute Sorten Grünerde gibt etwas stumpfere, aber lichtechtere Lacke.

10 g Tonerdehydrat werden mit einer verdünnten Lösung von 0,2—0,5 g basischem Farbstoff (Rhodamin, Kristallviolett usw.) angeteigt und darauf Lösungen von 0,5 g Tannin und 0,3 g Brechweinstein zugesetzt.

Oder 10 g Grünerde werden mit einer Lösung von 0,5—1 g Brillantgrün aufgeschlämmt, wobei ohne weiteres Adsorption erfolgt. Die Aufarbeitung der Niederschläge erfolgt wie oben beschrieben.

Lackfarben sind zum Teil unter besonderen technischen Namen im Handel: Hansa-, Pigment-, Lackfarbstoffe [M], Lithol-, Autol-farbstoffe [B], Heliofarbstoffe [By], Permanentfarbstoffe [A]. Besondere Sorgfalt erfordert die Bereitung graphischer Farben, da diese alle Feinheiten der Druckplatte wiedergeben müssen. Näheres über ihre Anwendung vgl. bei *H. Wagner*, Chemikerzeitung **46**, 421.

FARBSTOFFANALYSE

Literatur.

Lit. vgl. A. Green, Analysis of Dyestuffs. London 1922. R. Löwenthal, Handb. der Färberei (Berlin 1923). S. 1541 ff. Lunge-Berl, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden (Springer 1924). 4, S. 922. 7. Aufl.; der Abschnitt über organische Farbstoffe ist von H. Bucherer bearbeitet. Ferner „Farbstoffanalyse“ von E. Ristenpart, in Ullmanns Enzyklopädie 5, 280. G. Schulz, in Posts „Chemisch-technischer Analyse“ 3, 1087. 5. Aufl.

I. Qualitative Analyse.

Die farbstoffanalytischen Methoden sind an Zuverlässigkeit nicht den Methoden der anorganischen Analyse vergleichbar, da zahlreiche Farbstoffe Übergänge zwischen verschiedenen Klassen bilden und neue Produkte mit abweichenden Eigenschaften das Bild fortlaufend verändern. Man betrachte daher die folgenden Angaben nur als ungefähren Wegweiser.

Der Farbstoff kann als Pulver oder Teig, in Lösung oder in Form einer Ausfärbung zur Untersuchung vorliegen.

a) Farbstoffe in Pulver.

1. Prüfung auf Einheitlichkeit. Die erste Frage lautet: Ist der Farbstoff einheitlich? Da viele technische Farbstoffe durch Zusatz anderer Farbstoffe auf eine bestimmte Nuance „gestellt“ sind, bläst man eine sehr kleine Messerspitze Farbstoffpulver aus etwa 20 cm Entfernung gegen ein mit Wasser oder Alkohol befeuchtetes Stück Filtrierpapier, worauf im Falle einer Mischung meist verschiedenfarbige Punkte oder Farbflecke sichtbar werden. Da viele Farbstoffe mit konzentrierter Schwefelsäure charakteristische Färbungen geben, kann man das Pulver auch auf eine mit Schwefelsäure befeuchtete Porzellanschale aufblasen. Auf diese Weise ist z. B. eine Mischung von Xylidinscharlach und Croceinscharlach zu erkennen, da ersteres in Schwefelsäure rot, letzteres blau löslich ist. Fallen diese Proben negativ aus, so sind sie natürlich noch kein Beweis für Einheitlichkeit; namentlich wenn das Gemisch durch gemeinsames Eindampfen zweier Lösungen erhalten wurde, versagt die genannte Probe. Weitere Mittel sind folgende:

Fraktionierte Lösung: Bisweilen kann man die Komponenten trennen, indem man den Farbstoff nacheinander mit verschiedenen Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen behandelt, z. B. 95% igem Alkohol, Alkohol-Chloroform-Mischung, schwefelsäurehaltigem Alkohol, Amylalkohol, Äther, Benzol. *Green* erwähnt das Beispiel: Aus einer Mischung von Nigrosin wasserlöslich und Metanilgelb (zum Färben von Schuhcreme gebräuchlich) wird durch Alkohol nur der letztere Farbstoff gelöst.

Fraktionierte Ausfärbung: Wenn man die färberischen Eigenschaften kennt (vgl. unten), löst man den Farbstoff in Wasser und macht eine Ausfärbung auf einer geeigneten Textilfaser. Ist ein kleiner Teil des Farbstoffes aufgezogen, so nimmt man

den Strang heraus und führt einen neuen ein, was man etwa sechsmal wiederholt, bis der Farbstoff verbraucht ist, so daß man eine Reihe Ausfärbungen von möglichst gleicher Stärke erhält. Da die Aufziegeschwindigkeit zweier Farbstoffe im allgemeinen etwas verschieden ist, wird man im Falle einer Mischung in der Regel verschiedene Nuancen wahrnehmen, namentlich zwischen der ersten und letzten Färbung.

Fraktionierte Adsorption: Man schüttelt die ca. 0,1% ige Lösung mit Kaolinpulver. Basische Farbstoffe werden meist adsorbiert, saure nicht.

Kapillaranalyse nach Goppelsröder. Man hängt lange Streifen von Filtrierpapier mit dem unteren Ende in die stark verdünnte Farbstofflösung. Indem die verschiedenen Farbstoffe in den Kapillaren des Papiers zu verschiedener Höhe aufsteigen, kann man nach etwa einer Stunde verschiedene Zonen unterscheiden.

Auch die Spektroskopie kann hier verwendet werden.

2. Prüfung auf indifferente Zusätze. Die meisten technischen Farbstoffe sind durch Zusatz indifferenter Stoffe wie Dextrin, Kochsalz, Natriumsulfat, Natriumphosphat usw. auf eine bestimmte Farbstärke eingestellt. *Dextrin* erkennt man beim Auflösen in heißem Wasser am Geruch oder am trockenen Pulver unter dem Mikroskop. *Sulfate* und *Chloride* können in der verdünnten Farbstofflösung mit Bariumchlorid bzw. Silbernitrat nachgewiesen werden, falls der Farbstoff selber keine Fällung gibt. Veraschen ist meist unsicher, da vorhandene Sulfogruppen hierbei in Sulfat übergeführt werden; doch kann man in Abwesenheit von Sulfaten oder nach Entfernung derselben die Reaktion zum Nachweis von Sulfogruppen benutzen. Oft kann man den Farbstoff in einem organischen Lösungsmittel wie Anilin, Alkohol, Pyridin, Chinolin heiß lösen und den ungelösten Rest gesondert untersuchen. Oder man löst alles in möglichst wenig heißem Wasser und fällt Salze und Dextrin mit viel Alkohol. Bei substantiven Farbstoffen kann man den Farbstoff aus seiner Lösung mit (reinem!) Kochsalz fällen und das Filtrat auf Sulfat prüfen; in einer andern Probe fällt man mit Glaubersalz und prüft auf Chloride. Oft kann man den Farbstoff mit Mineralsäure oder Natronlauge (reine Reagenzien!) fällen und durch ein und dasselbe Faltenfilter mehrmals hindurchfiltrieren, bis das Filtrat klar ist; das Filtrat einer Salzsäurefällung wird auf Sulfat, das einer Schwefelsäurefällung auf Chlorid geprüft. In den meisten Fällen pflegt übrigens die anorganische Substanz die eigentliche Farbstoffuntersuchung nicht zu stören.

3. Eigentliche Farbstoffuntersuchung. Der eigentliche Farbstoff, welcher von anorganischen Salzen usw. nicht getrennt zu werden braucht, kann nach physikalischen, chemischen und färbereischen Methoden untersucht werden.

Die physikalische Prüfung besteht vorwiegend in der Untersuchung des Absorptionsspektrums, worüber auf das Werk von *Formanek-Grandmougin*, „Spektralanalytischer Nachweis künstlicher organischer Farbstoffe“ (Springer 1908) verwiesen sei. Vgl. ferner: Zeitschr. f. angew. Chem. **16**, 573 und die kurze Übersicht in *Lunge-Berls* „Chemisch-technischen Untersuchungsmethoden“ (7. Aufl.) IV, 944ff.

Die färberische Prüfung besteht in der Ausführung von Färbeversuchen auf verschiedenen gewöhnlichen und gebeizten Fasern, wodurch der färberische Charakter des Farbstoffes erkannt wird.

Die chemische Prüfung endlich besteht meist aus einer Reihe von Reagensglasproben, wobei besonders das Verhalten gegen Lösungs- und Fällungsmittel, Reduktions- und Oxydationsmittel, Säuren und Basen herangezogen wird.

Im folgenden sollen färberische und chemische Methoden zu einem „Analysengang“ kombiniert werden.

Analysengang.

Zunächst prüft man eine Probe des Farbstoffes im Reagensglas auf seine Löslichkeit in kaltem bzw. warmem Wasser. Danach teilt man die Farbstoffe ein in wasserlösliche und wasserunlösliche. Ist der Farbstoff unlöslich, so gehört er in die Klasse der Küpen-, Schwefel-, Beizen-, Pigment- oder spritlöslichen Farbstoffe. Der umgekehrte Schluß, daß diese Farbstoffe unlöslich sein müßten, ist jedoch nicht streng zutreffend, da auch Beizen- oder spritlösliche Farbstoffe mehr oder weniger wasserlöslich sein können; Schwefelfarbstoffe sind vereinzelt in „flüssiger“ Form, d. h. in Schwefelnatrium gelöst, Küpenfarbstoffe bisweilen verküpt, manche an sich schwerlösliche oder unlösliche Farbstoffe als lösliche Bisulfitverbindungen im Handel. Ist der Farbstoff löslich, so schlägt man die folgende Untersuchungsmethode ein, ist er unlöslich, so verfährt man nach S. 172.

Wasserlösliche Farbstoffe.

Hier kommen in Betracht substantive, basische, saure, Eosin-, lösliche Beizenfarbstoffe, sowie Bisulfitverbindungen, ferner reduzierte Küpenfarbstoffe und gelöste Schwefelfarbstoffe. Unter den Beizenfarbstoffen kann man noch saure und basische unterscheiden; zu ersteren gehört z. B. (Alizarin gelb, m-Nitranilin → Salizylsäure), zu letzteren gehören manche Gallozyaninderivate.

„Flüssige“, d. h. in Schwefelnatrium gelöste Schwefelfarbstoffe und Küpenlösungen erkennt man an der alkalischen Reaktion und daran, daß beim Einblasen von Luft allmählich der unlösliche Farbstoff abgeschieden wird; die Schwefelfarbstofflösungen entwickeln infolge ihres Na_2S -Gehaltes mit Säuren

Schwefelwasserstoff, der durch den Geruch oder durch die Schwärzung von Bleipapier nachgewiesen wird. Feste Schwefelfarbstoffe entwickeln Schwefelwasserstoff meist erst beim Erhitzen mit Zinnchlorür-Salzsäure¹. Lösliche Bisulfitverbindungen von an sich schwerlöslichen Farbstoffen (meist der Anthrachinon- und Gallozyaninreihe angehörend) entwickeln beim Kochen mit verdünnter Salzsäure SO_2 , welche am Geruch und an der Schwärzung von Merkuronitratpapier erkannt wird (SO_2 schwärzt Bleipapier nicht, im Gegensatz zu H_2S). Liegt einer dieser Fälle vor, so scheidet man den unlöslichen Farbstoff ab und untersucht weiter nach den hierfür geltenden Methoden.

In den übrigen „normalen“ Fällen beginnt man zweckmäßig mit der färberischen Analyse, da dieselbe am raschesten einen Einblick in das Wesen des Farbstoffes gewährt.

Färberische Analyse.

Empfehlenswert sind die von *Ganswindt* vorgeschlagenen fünf Probefärbungen, welche folgendermaßen angestellt werden: Man stellt sich eine etwa 1%ige Farbstofflösung her, welche für die Proben nach Bedarf weiter verdünnt wird. Die Färbungen können in gewohnter Weise im Färbebecher mit 5 oder 10 g Faser ausgeführt werden, gelingen aber ebensogut in (nummerierten oder genau etikettierten) Reagenzgläsern, welche, mit kleinen Stückchen Strang oder Stoff (ca. 0,5 g) und wenigen Kubikzentimetern Farbstofflösung beschickt zusammen in einem mit Kochsalzlösung teilweise gefüllten Metall- oder Porzellanbecher erwärmt werden. Man beginnt kalt und erwärmt zum Kochen, nach $\frac{1}{4}$ stündigem Kochen wird mit kaltem Wasser gespült. Man verwende — nur ganz ungefähr — 2% des Fasergewichtes an Farbstoff. Da bei basischen Farbstoffen nur wenig (0,5%), bei Schwefelfarbstoffen viel Farbstoff nötig ist, sind die Proben evtl. mit verschiedenen Farbstoffmengen zu wiederholen. Erscheinen alle Proben kräftig angefärbt, wiederholt man die Prüfung mit weniger Farbstoff.

Die fünf Versuche sind folgende:

- I. Chromierte Wolle („Cr-Wolle“).
- II. Wolle mit 4% Schwefelsäure und 10% Glaubersalz („Wolle sauer“).
- III. Wolle mit 10% Glaubersalz („Wolle-Salz“).
- IV. Baumwolle mit 30—50% Kochsalz oder Glaubersalz („Bw-Salz“).
- V. Tannierte Baumwolle ohne Zusatz („tann. Bw.“).

Je nachdem die gespülte Faser gefärbt ist oder nicht, kann man die folgenden Klassen unterscheiden; ein Pluszeichen bedeutet kräftige Anfärbung, ein Minuszeichen keine oder nur ge-

¹ Nicht mit Bisulfit-Additionsprodukten zu verwechseln, welche mit Zinnchlorür-Salzsäure ebenfalls H_2S entwickeln!

ringe Anfärbung; ein Fragezeichen bedeutet, daß das Ergebnis je nach dem Spezialfall verschieden sein kann.

| | I Cr-Wolle | II Wolle-sauer | III Wolle-Salz | IV Bw. Salz | V tann. Bw. |
|------------------------------|---------------|-------------------|-------------------|----------------|----------------|
| Substantive F. | ? | ? | ? | + | + |
| Saure F. | + | + | ? | —? | — |
| Basische F. | + | —? | + | — | + |
| Beizen-F. | + | o | — | — | — |
| Flüssige Schwefel-F. | — | — | — | + | + |

Bemerkungen: 1. Das Zeichen o beim Verhalten von Beizenfarbstoffen gegen „Wolle sauer“ bedeutet, daß „Einbad-Beizenfarbstoffe“ (Monochromfarben usw.) auch auf ungebeizte Wolle aufziehen. In diesem Falle prüft man, ob beim Kochen der Lösung mit Chrom- oder Aluminiumazetat ein schwerlöslicher Lack ausfällt, der sich abfiltrieren läßt¹. Zieht bei „Chrom-Wolle“ das Bad ganz aus, so liegt jedenfalls ein Beizenfarbstoff vor, besonders wenn „Wolle sauer“ und „Wolle-Salz“ nicht nennenswert gefärbt wurden.

2. Nachchromierbare Säurefarbstoffe zählen in der Tabelle als Säurefarbstoffe; ob Nachchromieren die Echtheit verbessert oder überhaupt erst eine brauchbare Färbung erzeugt, kann durch besondere Versuche festgestellt werden; strenge Grenzen gibt es hier ja nicht. Immerhin kann man eine genauere Unterscheidung folgendermaßen treffen: kleine Stückchen chromierter und gewöhnlicher Wolle werden gut genetzt und gemeinsam in einem weiten Reagenzglas mit wenig Farbstofflösung und 1—2 Tropfen verdünnter Ameisensäure (1:100) zum Kochen erhitzt, worauf man noch $\frac{1}{4}$ Stunde ins kochende Wasserbad stellt. Dann gießt man die Lösung ab und kocht mit verdünntem Ammoniak (1:100). Je nach dem Grade, wie der Farbstoff von der gewöhnlichen Wolle stärker abgezogen wird als von der chromierten, kann man den Grad einer „Beizenaffinität“ ermessen.

3. Daß es auch in andern Fällen Übergänge gibt, zeigt das Vorkommen von Beispielen, welche nicht genau einem Einzelfall der Tabelle entsprechen, doch bieten sie in der Regel keine Schwierigkeit. Säurerhodamin z. B. zeigt neben dem durch die Sulfogruppen bedingten Säurefarbstoffcharakter noch die basischen Eigenschaften der Dimethylaminogruppen, färbt also auch tannierte Baumwolle an. Viktoriablau zeigt nicht nur die Eigenschaften eines basischen Farbstoffes, sondern färbt auch Wolle in stark

¹ Diese Fällungen können allerdings auch bei gewöhnlichen Säurefarbstoffen auftreten; daher prüft man sicherer die Echtheit auf gewöhnlicher Wolle und Cr-Wolle, wie dies unter 2. beschrieben ist.

saurem Bade an¹; ebenso vermag es, wie auch die Janusfarben, Baumwolle anzufärben. Bismarckbraun, ein basischer Farbstoff, kann auch (wohl infolge seines Gehaltes an Disazofarbstoff?) Baumwolle substantiv anfärben, ferner färbt es Wolle sauer, neutral jedoch nur schwach.

4. Basische Beizenfarbstoffe, Gallozyanine usw., welche neben der basischen Gruppe noch beizenziehende Hydroxyle enthalten, unterscheiden sich von gewöhnlichen basischen Farbstoffen dadurch, daß sie auf chromierter Wolle stark, auf gewöhnlicher nur schwach aufziehen. Man kann sie auch dadurch unterscheiden, daß die Lösungen der basischen Beizenfarbstoffe mit wenig Chromazetat eine Fällung geben. Charakteristisch ist auch folgende Tatsache: Versetzt man eine wäßrige Gallozyaninlösung mit Natronlauge, so bilden die Phenol- und Karboxylgruppen Natriumsalze, die beim Schütteln mit Äther von diesem nicht aufgenommen werden. Mit Gallozyanin zu probieren! Rein basische Farbstoffe (Beispiel: Fuchsin) werden bei gleicher Behandlung vom Äther aufgenommen, allerdings farblos (oder nahezu farblos) als Pseudobase. Man gießt daher die Ätherschicht vorsichtig (d. h. ohne daß eine Spur der wäßrigen Lösung mitgeht) in verdünnte Essigsäure, worauf die rote Farbe des Fuchsin wieder sichtbar wird.

5. Die Farbstoffe der Eosinklasse fallen in der Tabelle unter die Säurefarbstoffe; ihr schwach saurer (Phenol- und Karboxylgruppe) Charakter gestattet aber ihre Unterscheidung von sulfohaltigen Farbstoffen. Säuert man die Lösung des Farbstoffes (Na-Salz) an, so fällt die Farbsäure meist aus oder läßt sich aus der sauren wäßrigen Lösung mit Äther ausschütteln.

6. Zieht ein Farbstoff ungefähr gleich gut auf Baumwolle und Wolle-Salz, so liegt ein substantiver Halbwollfarbstoff vor, und man kommt oft durch Vergleich mit den Musterkarten für Halbwollfarbstoffe weiter.

7. Das Zeichen —? beim Verhalten der sauren Farbstoffe zu Baumwolle-Salz bedeutet, daß die sauren Farbstoffe zwar meist auf Baumwolle nicht oder nur schwach aufziehen, daß es aber auch „neutralziehende“ gibt, die Baumwolle anfärben.

8. Einige praktische Beispiele: a) Direktblau 2B zog auf „Wolle sauer“ und „Bw.-Salz“ sehr stark, auf tannierter Baumwolle infolge Salz mangels nur sehr schwach. Daher konnte man zunächst im Zweifel sein, ob ein saurer oder ein substantiver Farbstoff vorliege. Trotzdem entschied man sich für „substantiv“, da viele substantive Farbstoffe auch sehr stark auf Wolle ziehen, während umgekehrt typische Säurefarbstoffe die Baumwolle

¹ Auch andere basische Farbstoffe färben „Wolle sauer“, aber meist schwächer als „Wolle-Salz“. Es wurde daher in der Tabelle an Stelle des im Original stehenden Minus ein —? gesetzt.

viel schwächer anfärben. b) Versuche mit basischem Rhodamin und Säurerhodamin (Rhodaminsulfosäure) zeigten untereinander ähnliche Ergebnisse, indem sie die drei Wollproben sowie tannierte Baumwolle anfärbten. Doch war die basische bzw. saure Natur dadurch festzustellen, daß ersteres „Wolle-Salz“ stärker anfärbte als „Wolle sauer“, während Säurerhodamin sich umgekehrt verhielt. c) Bei Versuchen mit Eosin oder Rose bengale wurden die drei Wollproben angefärbt, „Wolle sauer“, aber heller als „Cr-Wolle“ und „Wolle-Salz“. Dies rührte offensichtlich daher, daß der Farbstoff bei „Wolle sauer“ durch die starke Säure schon aus der Lösung ausgefällt wurde, bevor er recht aufziehen konnte. Dies wies nach obigen Bemerkungen auf die Eosinklasse hin, was durch Ausschütteln mit Äther bestätigt wurde.

Hat man die genannten Prüfungen durchgeführt, so wird man in manchen Fällen bei einiger Farbstoffkenntnis dem Ziel bereits recht nahe sein. Liegt z. B. ein grüner basischer Farbstoff vor, so wird man die wenigen existierenden grünen basischen Farbstoffe in der Tabelle von *Schultz* oder im „Colour Index“ aufschlagen und die in der letzten Kolonne angeführten Eigenschaften nachprüfen und vergleichen: Aussehen des festen Farbstoffes, Löslichkeit und Lösungsfarbe in Wasser, Alkohol, Salzsäure, konzentrierte Schwefelsäure, Natronlauge, evtl. Spektrum; in den meisten Fällen muß man jedoch die chemische Prüfung heranziehen.

Chemische Prüfung.

Für die chemische Prüfung ist am zweckmäßigsten die Tabelle von *Weingärtner* in einer von *Green*, *Löwenthal* u. a. verbesserten und erweiterten Form. Danach untersucht man zunächst das (durch die färberische Untersuchung meist schon bekannte) Verhalten gegen Tannin. Das „Tanninreagens“ besteht aus einer Lösung von 10 g Tannin und 10 g Natriumacetat in 200 cm Wasser; es wird durch Zusatz einer Spur Phenol haltbar gemacht. Einige Tropfen des Reagens geben mit einer Lösung basischer (oder basischer Beizen-) Farbstoffe eine Fällung. Hierdurch und nach dem färberischen Verhalten kann man den Farbstoff in eine der drei folgenden Klassen einteilen:

- I. Basische Farbstoffe und basische Beizenfarbstoffe, durch Tannin fällbar, bzw. tannierte Baumwolle im Gegensatz zu gewöhnlicher Baumwolle stark anfärbend. Vgl. die Erklärungen S. 169 und Tabelle I am Schlusse des Buches.
- II. Substantive Baumwollfarbstoffe und lösliche Schwefelfarbstoffe; sie werden durch Tannin nicht gefällt, aber färben ungebeizte (und natürlich auch

tannierte¹ Baumwolle an. Vgl. die Erklärungen S. 171 und Tabelle II.

III. Saure Farbstoffe und saure Beizenfarbstoffe; sie werden durch Tannin nicht gefällt² und haben meist keine Affinität für ungebeizte Baumwolle. Vgl. die Erklärungen S. 171 und Tabelle III.

Diese drei Gruppen werden weiter am Schlusse des Buches auf besonderen Tabellen behandelt.

Die zur Untersuchung erforderlichen Reagenzien stellt man nach *Green* folgendermaßen dar:

Tannin-Reagens: vgl. S. 167.

Zinnchlorür-Salzsäure: 100 g kristallisiertes Zinnchlorür in 100 ccm reiner konzentrierter Salzsäure und 50 ccm Wasser.

Bleiazetat: 5% ige wäßrige Lösung.

Saure Permanganatlösung: 1 g KMnO_4 und 2 g konzentrierte Schwefelsäure pro Liter Wasser.

Chromfluorid: 10 g Chromfluorid und 5 g Natriumazetat in 100 ccm Wasser. (Kann wohl auch durch käufliche verdünnte Chromazetatlösung ersetzt werden.)

Natronlauge: 5 g Ätznatron in 100 ccm Wasser. Neben dieser 5% igen ist eine 1% ige Lösung erforderlich.

Essigsäure: 5 ccm Eisessig plus 95 ccm Wasser.

Verdünnte Ameisensäure: 1:100. 1 ccm 90% ige Ameisensäure zu 100 ccm mit Wasser aufgefüllt.

Verdünnte Salzsäure: (1:20) = 5 ccm konzentrierte Säure auf 100 ccm Wasser.

Verdünntes Ammoniak (1:100) = 1 ccm konzentriertes wäßriges Ammoniak mit 100 ccm destilliertem Wasser verdünnt.

Wäßrig alkoholisches Ammoniak: 1 ccm konzentriertes Ammoniak mit 50 ccm Wasser und 50 ccm Alkohol versetzt.

Ausführung der Reaktionen.

Als Vorprobe ist eine Prüfung auf Metalle empfehlenswert, namentlich auf Cr und Cu, da diese in manchen neueren Farbstoffen (Erganonfarbstoffe [B], Mercerol-Farbstoffe [H] und andern) in verschiedener Form (Komplexverbindungen usw.) enthalten sind. Man verascht eine Probe des Farbstoffes im Porzellantiegel; eine graugrüne Asche weist auf Chrom hin. Kupfer wird nach Befechten der Asche mit Salzsäure an der blaugrünen Flammenfärbung erkannt. Weiter kann man die üblichen Reaktionen der anorganischen Analyse heranziehen.

¹ Einzelne substantive Farbstoffe ziehen ohne Salz kaum auf und färben daher tannierte Baumwolle nur schwach an.

² Sulfosäuren basischer Farbstoffe können mit Tannin je nach Konzentration auch Trübungen oder Niederschläge geben, aber weniger stark als die rein basischen Farbstoffe. Vgl. hierzu S. 165.

Die in den folgenden Tabellen beschriebenen Proben betreffs Verhalten des Farbstoffes gegen Tannin-Reagens, gegen Reduktionsmittel, gegen Baumwolle usw. werden in der Regel mit $\frac{1}{2}$ bis 1%igen Farbstofflösungen ausgeführt. Zur Prüfung des Verhaltens gegen Baumwolle wird ein mehrere cm^2 großes Stückchen von gewöhnlichem oder besser merzerisiertem Baumwollstoff im Reagenzglas eine halbe Minute mit der Lösung gekocht. Dann wird die Baumwolle eine Minute mit verdünntem Ammoniak (1:100) gekocht, um nur oberflächlich anhaftende Säurefarbstoffe zu entfernen.

Die Zinkstaubreduktion wird so ausgeführt, daß man zu der heißen Farbstofflösung im Reagenzglas eine kleine Messerspitze Zinkstaub zufügt, schüttelt und dann einige Tropfen 5%ige Essigsäure zugibt, bis bei weiterem Erwärmen Entfärbung eintritt. Bei basischen Farbstoffen muß man etwas mehr Essigsäure anwenden, damit die Pseudobase nicht ausfällt. Die reduzierte Lösung wird vom Zinkstaub auf ein Stück Filtrierpapier abgegossen und an der Luft liegen gelassen; Filtrieren ist meist unnötig, da kleine Mengen Zinkstaub auf dem Papier nicht stören. Kehrt die Farbe an der Luft nicht in 1—2 Minuten wieder zurück, so tupft man mit einem Glasstab oder einer Pipette saure Permanganatlösung darauf, wobei man nach Bedarf das feuchte Papier über einer Flamme gelinde erwärmen kann. Bei roten Säurefarbstoffen hält man das mit Permanganat betupfte Papier über eine Flasche mit konzentriertem Ammoniak, da einige Säurefarbstoffe, z. B. die Eosine, ihre Farbe erst dann deutlich hervortreten lassen. Bei jodhaltigen Eosinderivaten kann durch Permanganat ein brauner Jodfleck entstehen, welcher durch Ammoniak verschwindet. Man achte besonders darauf, ob bei der Wiederoxydation der reduzierten Lösung die ursprüngliche Farbe oder eine andere Farbe eintritt, wie letzteres bei den Reduktions- bzw. Spaltungsprodukten der Azofarbstoffe beobachtet wird.

An Stelle des sauren Permanganats kann man auch eine 1%ige Chromsäurelösung¹ oder das käufliche verdünnte Wasserstoffperoxyd (ca. 3%ig) verwenden.

Wenn in den chemischen Untersuchungstabellen von der Farbe eines Farbstoffes die Rede ist, ist die Farbe der wäßrigen Lösung gemeint, nicht die der Ausfärbung.

Erklärungen zu Tabelle I.

Basische Farbstoffe und basische Beizenfarbstoffe.

Behandelt man die Farbstoffe dieser Klasse mit Zinkstaub und Essigsäure, so wird man ein graduell verschiedenes Verhalten

¹ Verfasser bevorzugt Chromsäure gegenüber Permanganat.

feststellen können. Methylenblau wird fast momentan, Malachitgrün schon etwas langsamer und Thioflavin T infolge der schweren Angreifbarkeit des Thiazolringes überhaupt nicht reduziert. Anramin, das an und für sich schon nicht kochbeständig ist, wird bei der Reduktion schließlich blauviolett, gehört also mit dem Thioflavin in die „nicht farblos werdende“ Gruppe.

Charakteristisch ist das Verhalten der reduzierten Lösung gegen Oxydationsmittel. Die Azingruppe im weiteren Sinne des Wortes bildet bei der Reduktion „Leukoverbindungen“ (z. B. Leukomethylenblau), die sich an der Luft von selber wieder zum Farbstoff oxydieren. Die Bildung der durch Luft oxydierbaren Leukoverbindungen scheint im wesentlichen bei den Farbstoffen einzutreten, welche wir „orthoquinoid“ formulieren. Die Reduktionsprodukte der parachinoiden Triphenylmethanfarbstoffe (z. B. Leukomalachitgrün) werden nicht leicht durch Luft, wohl aber durch Oxydationsmittel wieder zum Farbstoff oxydiert¹. Bei den Rhodaminen, welche wegen ihres Brückensauerstoffs als „Pyrone“ registriert sind, kehrt die Farbe rascher zurück als bei den übrigen Triphenylmethanfarbstoffen. Bei den Azofarbstoffen (Chrysoidin, Bismarckbraun) wird bei der Reduktion das Azochromophor unter Aufspaltung zu farblosem Amin reduziert, welches den ursprünglichen Farbstoff auch mit Hilfe von Oxydationsmitteln nicht mehr regenerieren kann; doch können bekanntlich bei der Oxydation von Aminen, namentlich den bei der Spaltung entstehenden Aminophenolen und Diaminen, Färbungen anderer Art auftreten, die aber kaum mit dem ursprünglichen Farbstoff verwechselt werden können. Interessant verhalten sich Kombinationsprodukte von Azinen und Azofarbstoffen, z. B. Safranin-azo- β -naphthol = Indoinblau oder Janusblau, SJ 126. In diesem Farbstoff wird bei der Reduktion die Azogruppe zerstört, die Safraninkomponente aber nur bis zur Dihydro-(Leuko-)stufe reduziert, so daß an der Luft eine Rotfärbung durch regeneriertes Safranin auftritt. Im ganzen müssen die Tabellen cum grano salis benutzt werden. So wird man bei der Reduktion von Methylenblau = Nitro-Methylenblau nicht erwarten, daß an der Luft dieselbe Farbe wiederkehrt, da die Nitrogruppe auch reduziert worden ist; es tritt vielmehr Blaufärbung auf. Bei dem Triphenylmethanfarbstoff Setozyanin gelingt die Wiederherstellung der Farbe besser, wenn man in salzsaurer Lösung reduziert hat anstatt in essigsaurer. (Essigsäurebeständige Zinkverbindung oder große Neigung zur Bildung der unlöslichen Pseudobase auch in saurer Lösung?) Auch bei andern basischen Farbstoffen, z. B. Malachitgrün, scheint dem Verfasser verdünnte Salzsäure zweckmäßiger; zur Oxydation bevorzugt er 1%ige Chromsäure vor Permanganat.

¹ Vgl. aber die oxydierbaren sulfinsäuren Salze der Leukoverbindungen nach Versuch 24.

Erklärungen zu Tabelle II.

Substantive Baumwollfarbstoffe und lösliche Schwefelfarbstoffe.

Die Grundlagen der Tabelle sind bereits erklärt: Bildung von H_2S aus Schwefelfarbstoffen, schwere Reduzierbarkeit der Thiazole, reduktive Spaltung der Azofarbstoffe. Bemerkenswert ist nur das Verhalten der Azo- und Azoxyfarbstoffe der Stilbenreihe, indem nach der Reduktion die Farbe an der Luft zurückkehrt. Dies kann nur durch schwere Spaltbarkeit der Hydrazoverbindungen erklärt werden, welche letztere an der Luft wieder zum Azofarbstoff oxydiert werden. Wird die Reduktion allerdings zu weit getrieben, so daß völlige reduktive Spaltung eintritt, so erscheint auch hier der Farbstoff nicht wieder. Nitro- und Azoxygruppen werden natürlich bei der Reduktion dauernd verändert.

Erklärungen zu Tabelle III.

Säurefarbstoffe und saure Beizenfarbstoffe.

Die Reduktion wird auch hier meist mit Zinkstaub und Essigsäure oder Salzsäure ausgeführt, doch ist in manchen Fällen Zinkstaub und Ammoniak oder verdünnte Natronlauge vorzuziehen, welche letztere allerdings vor Zusatz des sauren Oxydationsmittels mit Essigsäure zu neutralisieren ist. So werden die Eosine durch Säure gefällt und daher besser alkalisch reduziert. Nach erfolgter saurer Oxydation wird ihre Farbe oft erst dann deutlich sichtbar, wenn man das Filtrierpapier in Ammoniakdämpfe hält.

Im übrigen treffen wir auch hier dieselben Unterschiede: Die schwere Reduzierbarkeit des Phthalonrestes im Chinolingelb (analog den Thiazolen), die leichte Reduzierbarkeit und spontane Wiederoxydierbarkeit der sulfierten Azine und gewisser Pyrone, die etwas schwerere Oxydierbarkeit der Eosine und anderer Triphenylmethanfarbstoffe mit und ohne Sauerstoffbrücke. Zu den leicht wieder oxydierbaren Stoffen kommt hier noch die wasserlösliche Indigosulfosäure, das Indigokarmin, hinzu, dessen Leukoverbindung die leichte Oxydierbarkeit mit dem Leukoindigo gemein hat. (Der Indigo selber wird erst bei den wasserunlöslichen Farbstoffen behandelt.)

Die Azofarbstoffe können nach erfolgter Reduktion infolge Spaltung nicht mehr regeneriert werden. Ähnlich wie letztere verhalten sich die Nitrofarbstoffe wie Martiusgelb, Naphtholgelb S, deren Farbe auf den vorhandenen Nitrogruppen beruht, welche durch Reduktion zerstört werden. Man erkennt letztere daran, daß sie, trocken auf einem Spatel erhitzt, unter Bildung farbiger Dämpfe verpuffen.

Die weitere Unterscheidung in „saure Farbstoffe“ und „saure Beizenfarbstoffe“ erfolgt durch „Echtheitsprüfung“ der Färbungen

auf chromierter und gewöhnlicher Wolle durch Kochen mit Ammoniak in der auf S. 165 beschriebenen Weise. Die letzte Einteilung geschieht auf Grund der Farbe, wobei wieder zu beachten ist, daß die Farbe der Farbstofflösung, nicht der fertigen Färbung, gemeint ist; darum gehört Chromechtblau z. B. unter Rot, weil die Farbe seiner wäßrigen Lösung rot ist; die chromierte Färbung dagegen ist blau.

Die Anthrachinonfarbstoffe unterscheiden sich von den andern dadurch, daß ihre „Leukoverbindung“ intensiv farbig ist.

Andere Untersuchungsmethoden für wasserlösliche Farbstoffe.

An Stelle der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure wurde von *Rota* die Anwendung von salzsaurem Stannochlorid und Wiederoxydation mit Luft oder Ferrichlorid empfohlen.

Eine Methode, welche bisweilen Dienste leistet, beruht auf folgendem Prinzip: Die wasserlöslichen Farbstoffe sind meist Salze, d. h. entweder Chlorhydrate von Farbbasen oder Natriumsalze von Farbsäuren. Setzt man in einem „basischen“ Farbstoff die Farbbase (oder Pseudobase) durch Alkalizusatz in Freiheit, so kann diese von Äther aufgenommen werden.

Je nach der Stärke oder dem Charakter der Base kann dieselbe a) durch 1% iges Ammoniak, b) durch konzentriertes Ammoniak, c) durch 20% ige Kalilauge in Freiheit gesetzt werden. Analog werden manche Farbsäuren schon aus neutraler Lösung durch Äther aufgenommen, andere auf Zusatz von Essigsäure, wieder andere erst auf Zusatz von starker Mineralsäure.

Tabelle IV.

In Wasser unlösliche Farbstoffe.

Hier kommen in Betracht Küpen-, Schwefel-, Beizen-, Pigment- und spritlösliche Farbstoffe.

Am besten stellt man zunächst eine Vorprüfung auf Pigmentfarbstoffe an. Diese können rein anorganischer oder teilweise bis ganz organischer Natur sein. Sie werden mit einem Bindemittel verrieben als Streichfarbe oder Malerfarbe benützt. Die anorganischen Farbstoffe (Mineral- und Bronzefarben) werden leicht durch trockenes Erhitzen als solche erkannt und nach den Methoden der anorganischen Analyse untersucht. Die organischen Farbstoffe sind durch Niederschlagen mit Bariumsulfat oder Tonerde infolge Lackbildung oder Adsorption unlöslich gemachte Farbstoffe, welche beim Veraschen an ihrem reichlichen Gehalt von Barium- und Aluminiumverbindungen erkannt werden. Ihr organischer Bestandteil kann oft durch Behandlung mit Säuren oder Alkalien vom anorganischen getrennt werden. Auch rein organische Farbstoffe (Siriusgelb, Indigo usw.) können als Lackfarbstoffe

verwendet werden; sie sind in der Tabelle IV, ihrer chemischen Natur entsprechend, eingereiht worden, während die ganz oder teilweise anorganischen nicht darin aufgeführt sind. Farbstoffe wie Pararot, Anilinschwarz, Oxydationsbraun usw. werden fast nur auf der Faser erzeugt und werden uns daher erst bei der Untersuchung von Färbe- und Druckmustern beschäftigen; als fertige Pigmentfarbstoffe sind nur wenige von ihnen in kleinen Mengen im Handel. Als Spezialwerk vgl. *G. Zerr*, „Bestimmung von Teerfarbstoffen in Farblacken“.

Die Angaben der Tabelle IV können hinsichtlich der Spritfarbstoffe noch durch Beobachtung der Fluoreszenz ergänzt werden, die für Spriteosin, Zyanosin und Magdalarot charakteristisch ist, während Indulin, Nigrosin, Spritblau usw. nicht fluoreszieren. Viele Spritfarbstoffe sind übrigens in heißem Wasser mehr oder weniger löslich, so daß sie bei der Analyse schon bei den wasserlöslichen Farbstoffen zur Untersuchung kommen können.

b) Farbstoffe in Lösung.

Liegt der Farbstoff in Lösung vor, so ist die Untersuchung insofern erleichtert, als das vorhandene Lösungsmittel (Wasser, Alkohol usw.) bereits über die Löslichkeitsverhältnisse Auskunft gibt. Erforderlichenfalles kann man eindampfen und den Rückstand untersuchen.

c) Farbstoffe in Teigform.

In Teigform kommen viele Küpenfarbstoffe (Indigo) und Beizenfarbstoffe (Alizarin) in den Handel, da ihre feine Verteilung die Anwendung bzw. Verküpfung sehr erleichtert. Wenn man sich überzeugt hat, daß der Farbstoff wirklich unlöslich ist, findet die Tabelle für wasserunlösliche Farbstoffe Anwendung.

d) Untersuchung von fertigen Ausfärbungen und Zeugdruck-Proben.

Die Untersuchung von Ausfärbungen ist insoferne oft schwieriger, als die fixierte Farbstoffmenge nur gering ist. Wenn der Farbstoff abgezogen und für sich untersucht werden soll, ist demnach sparsames Arbeiten erforderlich. Außerdem sind Mischfärbungen und Überfärbungen sehr häufig. Andererseits liegt eine gewisse Vereinfachung darin, daß man die „Färbeprobe“ schon vor sich hat und je nach der Textilfaser bereits sieht, ob es sich um einen Baumwollfarbstoff oder einen Woll- bzw. Seidenfarbstoff handelt. Außerdem gibt die Nuance und das Aussehen der Färbung dem Fachmann schon weitgehende Fingerzeige, so daß man nur in zweifelhaften Fällen die ganze Tabelle durcharbeiten

muß. Auch der Ungeübte wird z. B. einen basischen Farbstoff ohne weiteres von einem Schwefelfarbstoff unterscheiden, bei Wollfärbungen wird er nicht auf Schwefelfarbstoffe prüfen usw.

Ist ein Gewebe nicht einheitlich gefärbt, bestehen Kette und Einschlag aus verschiedenartigen Fäden, so werden diese zuerst mechanisch getrennt. Bei Druckmustern ist die betreffende Färbung durch Ausschneiden von den benachbarten Färbungen zu trennen.

Im folgenden halten wir uns an die Angaben und Analysentabellen von *A. G. Green*, auf dessen Werk „Analysis of Dyestuffs“ für genauere Studien verwiesen sei.

Vorprüfung.

Zunächst kocht man die ganze zur Untersuchung benötigte Menge mit destilliertem Wasser, um oberflächlich anhaftende Avivierfarbstoffe und Appreturstoffe zu entfernen. Sollte hierbei ein großer Teil des Farbstoffes bereits abgezogen werden, so kann die Lösung nach dem Eindampfen direkt untersucht werden.

In den meisten Fällen wird man eine Vorprüfung auf Metallbeizen anstellen, indem man eine Probe mit der Pinzette über dem Bunsenbrenner auf vollständige Verbrennbarkeit prüft. Bleibt Asche zurück, so wird eine etwas größere Probe im Tiegel verascht. Aus der Farbe der Asche (bei *Cr* graugrün, *Fe* rotbraun, *Al* und *Sn* weiß) können bereits Schlüsse gezogen werden, doch ist eine genauere Prüfung wünschenswert. Man schmilzt die Asche mit etwas KClO_3 . Gelbfärbung (Chromat) zeigt *Cr* an. Man löst in Essigsäure, wobei *Sn* farblos, *Fe* braun zurückbleibt, filtriert und prüft die Hälfte des Filtrats mit Bleiazetat auf *Cr*. Die andere Hälfte der Lösung wird mit einer Spur Alizarinpaste und schwachem Überschuß an Ammoniak einige Minuten gekocht: ein roter Niederschlag (*Al*-Lack des Alizarins) zeigt *Al* an.

Um auf *Fe*, *Cu*, *Sn* zu prüfen, wird die Schmelze bzw. der in Essigsäure unlösliche Teil mit Salzsäure gekocht und in drei Teile geteilt, die mit Kaliumrhodanid, Ammoniak, Schwefelammonium versetzt werden. Kaliumrhodanid gibt mit *Fe* Rotfärbung, mit *Cu* Braunfärbung, Ammoniak mit *Cu* eine blaue Lösung, Schwefelammon mit *Sn* einen braunen Niederschlag. Unlösliches SnO_2 kann durch KCN -Schmelze in metallisches *Sn*-Korn verwandelt werden, welches in konzentrierter Salzsäure gelöst auf Zusatz von HgCl_2 -Lösung eine seideglänzende Trübung von HgCl abscheidet. *Cu*, das oft nur in Spuren vorhanden ist, wird am sichersten durch die grüne Bunsenflamme nach Befeuchten der Asche mit Salzsäure nachgewiesen. Es wird zweckmäßig vor der eigentlichen Farbstoffuntersuchung entfernt, indem man die Färbung mit Oxalsäurelösung auskocht.

Bei der Deutung der Ergebnisse muß man darauf Rücksicht nehmen, daß *Sn* in Seidenfärbungen meist auf die Beschwerung

der Seide zurückzuführen ist, während *C7* in „Kunstwolle“ (Shoddy, Laine renaissance) oft daher rührt, daß ehemalige Färbungen der Wollabfälle mit Dichromat zerstört wurden.

Sind keine Beizen vorhanden, so sind zahlreiche Farbstoffe von vornherein ausgeschlossen.

Indigoide Farbstoffe lassen sich oft unzersetzt absublimieren. Am besten extrahiert man den Farbstoff durch Kochen mit frisch destilliertem Anilin und verdampft die Lösung zur völligen Trockne. Der feste Rückstand gibt beim vorsichtigen Erhitzen über einer kleinen Bunsenflamme farbige Dämpfe, die an den kälteren Gefäßteilen oft Kriställchen ansetzen. Ähnliche Farbstoffe, wie Indigo und Cibablau, kann man oft an der Farbe ihrer Chloroformlösung unterscheiden.

Triphenylmethanfarbstoffe werden beim Betupfen ihrer Färbungen mit konzentrierter Schwefelsäure meist gelblich oder gelbbraun.

Viele Farbstoffe lassen sich durch kürzeres oder längeres Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder verdünnter Natronlauge (Alizarin gibt violette Lösung) abziehen. Die Lösungen können als solche oder nach erfolgter Neutralisation in der früher geschilderten Weise untersucht, sauer oder alkalisch mit Äther geschüttelt werden usw. Die Reduktion und Wiederoxydation läßt sich auch auf der Faser studieren.

Reagenzien.

Außer den früher (S. 168) erwähnten Reagenzien sind noch erforderlich:

Verdünnter, d. h. etwa 50%iger Methyl- oder Äthylalkohol.

Verdünnte Salzsäure (1:10), 10 ccm konzentrierte Salzsäure mit Wasser zu 100 ccm verdünnt.

10%ige Natronlauge. 10 g festes NaOH in 100 ccm Wasser.

Kochsalz-Natronlauge. 10 ccm konzentrierte Natronlauge (35—40% NaOH) werden zu 100 ccm kaltgesättigter Kochsalzlösung gegeben.

Konzentrierte Ameisensäure, etwa 90%ige Handelsware.

Seifenlösung, 10 g Seife in 300 ccm destilliertem Wasser.

Chlorkalklösung, frisch bereitet, etwa 3,5 Bé.

„Hydrosulfit B“. 50 g Formaldehyd-Natriumsulfoxylat, d. h. Hydrosulfit NF [M] oder Hyraldit C extra [C] oder Rongalit C [B] werden in 500 ccm Wasser gelöst und mit 2 ccm Essigsäure versetzt.

„Hydrosulfit AX“. Man löst 50 g Hydrosulfit NF konzentriert in 150 ccm heißem Wasser. Hierzu gibt man bei 80—90° 0,25 g gefälltes, d. h. fein verteiltes Anthrachinon, welches zuvor

mit einer kleinen Menge der Lösung zu einer feinen Paste verrieben wurde, und verdünnt das ganze mit kaltem Wasser auf 500 ccm. Die Lösung soll stets schwach alkalisch gegen Lackmus sein.

„Hydrosulfit BX“. Man löst 50 g Hydrosulfit NF konzentriert in 125 ccm heißem Wasser und setzt 1 g Anthrachinon als fein verteilte Paste, wie vorher beschrieben, in der Hitze hinzu. Das Ganze wird 1—2 Minuten auf etwa 90° erhitzt. Dann verdünnt man mit kaltem Wasser auf 500 ccm und versetzt nach Erkalten mit 1,5 ccm Eisessig. Das Reagens ist gut verschlossen aufzubewahren und von Zeit zu Zeit auf sein Reduktionsvermögen gegen α -Naphthylaminbordeaux zu prüfen. Eine Färbung von α -Naphthylaminbordeaux auf Baumwolle soll nach 1—2 Minuten Kochen mit dem Reagens völlig entfärbt werden (vgl. S. 126).

Persulfatlösung. Eine kaltgesättigte Kaliumpersulfatlösung oder 1%ige Ammoniumpersulfatlösung. Falls die Lösung alkalisch reagiert, wird sie mit verdünnter Säure genau neutralisiert.

Natriumazetat 5%ig. 5 g kristallisiertes Natriumazetat in 100 ccm Wasser.

Allgemeine Bemerkungen zur Untersuchung von Woll- (und Seiden-) Färbungen.

Als Gegenstück zu den bei der Farbstoffuntersuchung üblichen Färbe- oder Aufziehproben haben wir es hier zunächst mit „Abziehproben“ zu tun. Soweit nichts Gegenteiliges bemerkt ist, werden die aufeinanderfolgenden Prüfungen stets mit frischen Proben des gefärbten Stoffes ausgeführt. Das mehr oder weniger starke Abziehen eines Farbstoffes soll nicht (oder nicht nur) aus der Farbe der Lösung beurteilt werden, sondern in erster Linie aus der Tiefe der verbleibenden Färbung. Wenn Kochen mit verdünnter Essigsäure oder verdünntem Ammoniak vorgeschrieben ist, wird dies zweckmäßig wiederholt, um ein besseres Abziehen zu erreichen; auch wird ein Abbluten von Säurefarbstoff auf beigegebene Baumwolle, das beim ersten Auskochen eintreten kann, beim zweiten wieder aufgehoben. Bei der Kochprobe mit verdünntem Ammoniak oder Natriumazetat und Baumwolle wählt man zweckmäßig ein kleines Stückchen merzerisierte Baumwolle, damit der Farbstoff auf diese genügend stark aufzieht. Bei violetten und schwarzen Farbstoffen ersetzt man das verdünnte wäßrige Ammoniak durch wäßrig-alkoholisches, da in diesen Fällen die Säurefarbstoffe weniger leicht extrahiert werden. Beim Kochen mit Natriumazetat wird weiße Baumwolle durch substantive Farbstoffe in einer Minute, durch substantive Beizenfarbstoffe nach zwei Minuten nennenswert angefärbt.

Bei den Reduktionsversuchen wird die Probe $\frac{1}{4}$ —1 Minute mit dem Hydrosulfit gekocht, dann gründlich in fließendem Wasser

gespült und eine Stunde auf weißem Papier liegen gelassen. Bei den meisten Farbstoffen, deren Leukoverbindung durch Luft oxydiert wird, kehrt die Farbe sofort oder in wenigen Minuten zurück, rascher in Berührung mit Ammoniakdämpfen. Kehrt die Farbe nicht zurück, so erwärmt man im Reagenzglas mit etwas Wasser zum Kochen, indem man tropfenweise Persulfatlösung unter Vermeidung eines Überschusses zugibt. Kehrt die Farbe auch dann nicht zurück, so lag ein Azo-, Nitro- oder Nitrosfarbstoff vor.

Nicht immer kehrt die Farbe in annähernd gleicher Stärke zurück, ja manchmal nur schwach, da die Leukoverbindung je nach Löslichkeits- und Affinitätsverhältnissen mehr oder weniger abgezogen werden kann. Safraninderivate geben bei der Wiederoxydation eine violette Färbung, die durch Kondensationsprodukte mit dem Formaldehyd des Hydrosulfit NF hervorgerufen wird.

Ist man an Hand der Tabellen zu einer bestimmten endgültigen Farbstoffgruppe vorgerückt, so wird man die allgemeinen Eigenschaften der Individuen nach *Schults'*-Tabellen vergleichen, wie dies früher beschrieben wurde; evtl. wird man auch Vergleichsfärbungen mit den in Betracht kommenden Farbstoffen ausführen.

Für Seidenfärbungen sind die für Wolle aufgestellten Tabellen im wesentlichen ebenfalls gültig; für spezielle Fälle wird man die Monographien über Seidenfärberei zu Rate ziehen.

Vermutet man in der zu untersuchenden Färbung mehrere Farbstoffe, so kann man oft durch „fraktionierte Behandlung“ eine Trennung erzielen, sei es, daß man mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln (auch Pyridin, Kresol usw.) behandelt oder eine vorsichtige stufenweise Reduktion vornimmt. Genaueres vgl. bei *Green*, „Analysis of Dyestuffs“ S. 62.

Die Tabellen von *Green* sind am Schluß des Buches ohne nennenswerte Veränderung wiedergegeben¹. Jede Farbe hat eine besondere Tabelle, wodurch schon eine weitgehende Einteilung möglich wird. Zur Ergänzung gibt *Green* die folgenden Bemerkungen.

Bemerkungen zur Tabelle V (Gelb und Orange auf Wolle).

Allgemeines. Bei Gelb und Orange ist zur Reduktion „Hydrosulfit B“ empfehlenswerter. „Hydrosulfit AX“ hat den Nachteil, daß manche Thiazolfarbstoffe wesentlich heller werden, während bei andern Farbstoffen die Entfärbung durch das gelbe Anthrachinon (namentlich bei ungenügendem Waschen) verschleiert wird.

Spalte 1. Bei den Akridinfarbstoffen zeigt der Essigsäureauszug eine mehr oder minder deutliche grüne Fluoreszenz.

Spalte 6. Kurkuma wird viel brauner beim Kochen mit verdünntem Ammoniak oder Natriumazetat.

¹ Mit freundlicher Erlaubnis von Prof. A. G. Green.

Spalte 8. Nitrofarbstoffe unterscheiden sich von Azofarbstoffen dadurch, daß beim Behandeln mit Hydrosulfit vor der Entfärbung eine rötlich-orange Zwischenfärbung (Nitroamidoverbindung) auftritt.

Spalte 11. Wau auf Al-Beize wird von Essigsäure teilweise abgezogen und gibt eine farblose Lösung; auf Cr oder Sn wird es nicht angegriffen.

Spalte 15. Alizaringelb R und WR färben Baumwolle beim Kochen mit Natriumazetat schwach an.

Spalte 17. Sulfongelb und -orange färben nach 2 Minuten Kochen mit Natriumazetat Baumwolle nur relativ schwach an. Toluylenorange wird von Hydrosulfit nur sehr schwer reduziert.

Bemerkungen zu Tabelle VI (Rot auf Wolle).

Spalte 2. Indulinscharlach gibt mit konzentrierter Schwefelsäure eine weinrote Färbung, die mit einer Spur Wasser grün wird. Safranin gibt reduziert und wieder oxydiert ein Violett (Formaldehyd- bzw. Methylenverbindung), das beim Kochen mit Ammoniak wieder rot wird.

Spalte 9. Obwohl Echtsäurerot¹ ein Pyronderivat ist, gehört es in diese Spalte. Es wird schwerer als die Triphenylmethanfarbstoffe reduziert und ist ähnlich den Echtsäureviolett von Tabelle VI.

Spalte 10. Echröt A und Wollrot B färben Baumwolle beim Kochen mit verdünntem Ammoniak an. Die Gruppe der sauren Azofarbstoffe kann in Unterabteilungen zerlegt werden, indem man sie auf der Faser mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt, wodurch verschiedenartige Färbungen (rot, violett, grün) erhalten werden.

Spalte 12. Alizaringeranol B zeigt ein abweichendes Verhalten, indem es von Hydrosulfit AX zu Bläßgelb reduziert wird, welches an der Luft beständig ist, aber beim Kochen mit Persulfat in ein blasses Violettbraun übergeht.

Spalte 15. Viele rote Küpenfarbstoffe zeigen in Chloroformlösung gelbe Fluoreszenz.

Spalte 17. Verschiedene rote Azo-Beizenfarbstoffe dieser Gruppe sind auf Wolle fixiert äußerst schwer reduzierbar, besonders Eriochromrot B, Säurealizarinrot G, Säurealizaringranat R, Omega-chromrot B und Diamantrot G.

Bemerkungen zu Tabelle VII (Purpur und Violett auf Wolle).

Spalte 1. Die Farbe von Kresylechtviolett 2B kehrt an der Luft nicht violett, sondern grünlich blau zurück. Der Essigsäureauszug zeigt starke rote Fluoreszenz. Brillanthodulinviolett ist ein Rhodamin und gehört in Tabelle V.

¹ Vgl. Schultz'-Tabellen, 2, 51.

Spalte 7. Die Farbstoffe der Pyrongruppe werden viel langsamer als die der Triphenylmethangruppe reduziert. Violamin 3B gehört in Tabelle VII.

Spalte 8. Säureviolett 7B gibt mit konzentrierter Salzsäure einen grünen Fleck.

Spalte 13. Die indigoiden Küpenfarben kehren an der Luft nur langsam zurück, wobei gewöhnlich Grün als Zwischenfarbe auftritt (Ausnahme Cibaheliotrop).

Spalte 14. Das alte Chromviolett gibt farbige Lösungen mit verdünnter Essigsäure und mit verdünntem Ammoniak, wird aber nicht merklich abgezogen.

Bemerkungen zu Tabelle VIII (Blau auf Wolle).

Spalte 1. Gewisse basische Beizenfarbstoffe, welche in Spalte 17 gehören (Cölestinblau B, Corein 2R, Gallozyanin usw.) neigen dazu, durch 5%ige kochende Essigsäure schwach abgezogen zu werden.

Spalte 8. Gewisse Wollblauarken sind Mischungen, die Patentblau enthalten.

Spalte 9. Alle Farbstoffe der Patentblaugruppe werden nur schwierig von verdünntem Ammoniak abgezogen, einige neuere Marken überhaupt kaum.

Spalte 10. Die rötlichen Marken von Chlorazolbrillantblau, Isaminblau, Brillantdianilblau und Brillanthimmelblau sind Mischungen der bläuesten Marken (Triphenylmethanverbindungen) mit einem Disazofarbstoff der Spalte 25.

Spalte 13. Bei Cyananthrol und Alizarinhimmelblau tritt mit Persulfat nicht das ursprüngliche Blau, sondern ein Schiefergrau auf. Diese Farbstoffe sind wahrscheinlich Mischungen.

Spalte 18. Viele Blau und Marineblau der Eriochromgruppe sind Mischungen, offenbar von Eriochromazurol oder -cyanin mit beizenziehenden Azofarbstoffen. Eriochromblau S, B und BR sind Azobeizenfarbstoffe, ebenso Eriochromdunkelblau B.

Spalte 19. Helindongrau und Thioindigograu fallen in diese Gruppe.

Spalte 21. Chromblau A ist eine Mischung von einem Chromotrop mit etwas Patentblau; Chromblau B ist ebenfalls eine Mischung.

Spalte 25. Die Sulfoncyanine und Sulfonazurine färben die Baumwolle erst bei langem Kochen mit Natriumazetat an. Brillantsulfonazurin wird von Hydrosulfit zu Rosa reduziert, welches nur sehr schwer entfärbt wird.

Bemerkungen zu Tabelle IX (Grün auf Wolle).

Allgemeines. Da grüne Töne oft durch Mischen von blau und gelb erhalten werden, sollte man auch Tabelle V und VIII berücksichtigen.

Spalte 5. Brillantwalkgrün S ist ein Farbstoff der Patentblaugruppe und würde nach seiner Nuance in Tabelle VII gehören.

Spalte 8. Anthrazyaningrün 3GL und BL sind zwar Mischungen, gehören aber hierher.

Spalte 13. Eriochromolive wird mit konzentrierter Salzsäure rot.

Bemerkungen zu Tabelle X (Braun auf Wolle).

Allgemeines. Braun wird oft durch Mischungen, z. B. von Orange mit wenig Blau oder Violett erhalten, so daß man die betreffenden Tabellen mitberücksichtigen sollte. Auch die braunen Handelsfarbstoffe sind oft Mischungen.

Spalte 1. Diazinbraun könnte zum Violett gerechnet werden.

Spalte 3. Anthrazyaninbraun GL und RL, welche Mischungen sind, fallen in diese Gruppe. Nach Reduktion mit Hydrosulfit AX und Oxydation mit Persulfat erhält man ein Blau oder Graublau. Echtbraun G gibt einen rosenfarbenen Abzug mit verdünntem Ammoniak.

Spalte 4. Die Küpenfarben kehren nach der Reduktion an der Luft viel weniger rasch zurück als die Stilbene; besonders Helindonbraun CR kehrt sehr langsam zurück und sollte durch die Löslichkeitsprobe in Anilin identifiziert werden. Cibabraun R wird abweichend von den andern Küpenbraun nicht zu Bläßgelb, sondern zu einem gelblichen Braun reduziert.

Spalte 7. Eine Anzahl brauner beizenziehender Azofarbstoffe färben Baumwolle bei langem Kochen mit Natriumazetat sehr schwach an.

Spalte 9. Alizarinbraun G ist ein beizenziehender Azofarbstoff.

Spalte 10. Katechu in satten Färbungen kann durch Hydrosulfit AX schwach abgezogen werden, wobei es mehr orange wird.

Bemerkungen zu Tabelle XI (Schwarz und Grau auf Wolle).

Allgemeines. Schwarze Färbungen geben bei der Reduktion mit Hydrosulfit selten ein reines Weiß; meist entsteht eine bräunliche oder graue Nuance.

Spalte 9 und 10. Viele substantive und auf Beize gefärbte Schwarz geben beim Kochen mit verdünnter Salzsäure blaue bis violette Auszüge, ohne daß die Färbung der Faser wesentlich verändert wird.

Allgemeine

Bemerkungen zur Untersuchung von Baumwollfärbungen.

Baumwollfärbungen bieten der Untersuchung größere Schwierigkeiten als Wollfärbungen und lassen sich weniger streng in ein Schema bringen, weil die Grenzen im Verhalten der verschiedenen

Klassen hier stärker verwischt sind und sich der Einfluß etwa vorhandener Beizen oft in störender Weise geltend macht. Manche basische Farbstoffe, z. B. solche, welche auf Wolle von Hydrosulfit leicht reduziert werden, werden auf tannierter Baumwolle kaum angegriffen. Ferner bleiben zahlreiche Leukoverbindungen auf der Wolle größtenteils haften und können auf der Faser wieder oxydiert werden, was bei Baumwolle oft nicht der Fall ist.

Um die störende Tanninbeize zu beseitigen, kocht man $\frac{1}{4}$ Min. mit „Kochsalz-Natronlauge-Reagens“. Durch die Natronlauge wird das Tannin abgezogen, während das Kochsalz ein Abziehen des Farbstoffes verhindert. Alsdann bleiben basische Farbstoffe als Basen oder Pseudobasen auf der Faser und können mit verdünnter Essig- oder Ameisensäure abgezogen werden. Auch andere Farbstoffklassen werden durch Kochsalz-Natronlauge meist nicht abgelöst, doch können Beizenfarbstoffe wie Türkischrot angegriffen werden. Zur Vermeidung einer Verwechslung wird daher zum Säureauszug Tannin zugegeben; eine farbige Fällung zeigt basischen Farbstoff an.

Nach Entfernung des Tannins werden basische (und zweckmäßig auch saure) Farbstoffe von der Baumwolle auf Wolle übertragen, weil auf dieser einige Reaktionen besser gelingen. Hierzu verfährt man so, daß man nach der Kochsalz-Natronlauge-Behandlung mit kaltem Wasser das anhaftende Alkali wegspült und dann mit einem kleinen Stück Wollstoff 1—2 Minuten kocht. Im Bedarfsfall gibt man hierbei 1—2 Tropfen verdünnte Ameisensäure (1:100) hinzu; bei Säurefarbstoffen ist dies jedenfalls erforderlich.

In den übrigen Fällen führt man die Untersuchung auf der Baumwolle selber aus. Da die auf der Faser erzeugten unlöslichen Azofarbstoffe (Pararot usw.) von gewöhnlicher Hydrosulfitlösung nur schwer, von anthrachinonhaltigem Hydrosulfit dagegen leichter reduziert werden, verwendet man hierfür das S. 176 erwähnte „Hydrosulfit BX“.

Unter den substantiven Farbstoffen sind die durch Nachbehandlung verbesserten oft nur dadurch von den gewöhnlichen zu unterscheiden, daß sie etwas schwerer abgezogen werden. Da einzelne substantive Farbstoffe schon von verdünntem Ammoniak abgezogen und daher für Säurefarbstoffe gehalten werden können, setzt man bei der Ammoniakprobe etwas weiße Baumwolle zu, welche nur von ersterer Klasse angefärbt wird. Bei der Prüfung substantiver Farbstoffe auf „Abbluten“ kocht man eine Minute mit merzerisierter Baumwolle und Seifenlösung. Bei der Tanninprobe auf basische Farbstoffe versetzt man den Ameisensäureauszug mit wenigen Tropfen Tanninreagens und läßt einige Minuten stehen, da in Gegenwart von sauren Gruppen im Molekül sich der Niederschlag oft nur langsam absetzt.

Schwefelfarbstoffe können auch auf der Faser mit SnCl_2 nachgewiesen werden, doch muß man zuerst auf Anwesenheit von substantiven Farbstoffen prüfen, da SnCl_2 mit deren Sulfogruppen bei längerem Kochen auch H_2S entwickeln kann. Bei der großen Zahl von Farbstoffen sind die in den Tabellen genannten Einzelnamen natürlich nicht erschöpfend, sondern dienen nur als ungefähre Wegleitung.

Reagenzien: Außer den früher (S. 168 und 175) genannten sind erforderlich:

Seifenlösung: 10 g Seife in 300 ccm destilliertem Wasser.

Chlorkalklösung: von 3—4° Bé.

Persulfatlösung: Kaltgesättigte Kaliumpersulfatlösung.

Bemerkungen zu Tabelle XII (Gelb und Orange auf Baumwolle).

Spalte 1. Brillantgelb wird von verdünntem Ammoniak stark abgezogen, zieht aber auf beigegebene weiße Baumwolle auf.

Spalte 2. Schwefelfarbstoffe der Thiazolklasse wie Katigen-gelb 2G, Pyrogengelb usw., färben weiße Baumwolle beim Kochen mit Seife schwach an.

Spalte 3. Auramin G wird von Kochsalz-Natronlauge fast völlig abgezogen; der Ameisensäureauszug kann daher durch Tannin nicht gefällt werden.

Spalte 4. Diamantflavin kann bei unzureichender Fixierung die beigegebene Baumwolle in Seifenlösung anfärben.

Spalte 5. Färbungen mit Helindongelb und -orange geben beim Erhitzen im Reagenzglas gelbe Dämpfe. Mit Hydrosulfit BX wird ersteres olivfarben, letzteres farblos.

Spalte 6. Indanthren-gelb wird mit Hydrosulfit blau, Indanthren-Goldorange bleibt unverändert.

Bemerkungen zu Tabelle XIII (Rot auf Baumwolle).

Spalte 1. Janusbordeaux ist nicht sehr leicht auf Wolle übertragbar.

Bemerkungen zu Tabelle XIV (Purpur und Violett auf Baumwolle).

Spalte 1. Alizarin auf Cr-Beize wird mit Hydrosulfit BX eher noch brauner.

Bemerkungen zu Tabelle XV (Blau auf Baumwolle).

Spalte 1. Alkaliblau auf Tannin und Zinnbeize wird von verdünntem Ammoniak nur teilweise abgezogen; die Lösung ist farblos.

Bemerkungen zu Tabelle XVI (Grün auf Baumwolle).

Spalte 1. Grüne Nitrosfarbstoffe (Gambine usw.) können bei der Reduktion durch FeS-Bildung schwarz werden, wenn das Hydrosulfit BX nicht genügend sauer ist.

Bemerkung zu Tabelle XVII (Braun auf Baumwolle).

Spalte 1. Eisenocker und Khaki können bei der Reduktion durch FeS-Bildung schwarz werden, wenn das Hydrosulfit BX nicht genügend sauer ist.

Bemerkungen zu Tabelle XVIII (Schwarz und Grau auf Baumwolle).

Spalte 1. Chromschwarz [By] wird mit Hydrosulfit BX hellbraun; Persulfat verwandelt die Farbe in Dunkelbraun (nicht schwarz).

Spalte 2. Bei Alizarinschwarz S [M] kehrt die Farbe nach der Reduktion rasch zurück. Mit saurem SnCl_2 wird H_2S entwickelt.

II. Quantitative Analyse.

Zur quantitativen Bestimmung von Farbstoffen ist eine Reihe von maßanalytischen, gewichtsanalytischen, färberischen und physikalischen Methoden¹ in Gebrauch, von welchen im folgenden nur einige ausgewählte Beispiele gegeben werden sollen. Welche Methode gewählt wird, hängt im wesentlichen von der erwünschten Genauigkeit und mithin vom Zweck der Untersuchung ab. Die häufigsten Fragen sind: Wievielprozentig ist ein vorliegender Farbstoff? Wieviel Prozent reinen Farbstoff enthält eine Lösung? Wieviel Farbstoff enthält eine Ausfärbung? Die ersten beiden Fragen sind praktisch identisch, da ein fester Farbstoff zur Untersuchung meist zunächst aufgelöst wird.

Zur Beantwortung dieser Fragen müssen wir wissen, welcher Farbstoff vorliegt; es muß also erforderlichenfalls eine qualitative Analyse vorausgehen.

Die Methoden zur Farbstoffbestimmung können wir einteilen in relative und absolute. Unter relativen Bestimmungsmethoden verstehen wir solche, bei welchen der zu untersuchende Farbstoff auf ein vorliegendes Vergleichspräparat, den Standard oder „Typ“ bezogen werden soll, ohne daß dieser letztere rein oder 100%ig zu sein braucht. Unter absoluten Bestimmungsmethoden verstehen wir solche, bei welchen direkt der Gehalt an reinem (100%igen) Farbstoff bestimmt werden soll, indem beispielsweise durch chemische Methoden eine charakteristische Gruppe, wie die Azogruppe oder Chinongruppe, quantitativ bestimmt wird. Natürlich können auch die relativen Methoden zu absoluten Werten führen, wenn der Vergleichstyp — was selten vorkommt — hundertprozentig ist, oder aber, wenn er selber nach einer absoluten Methode auf seinen Gehalt geprüft wurde.

¹ Die Literatur über einige dieser Methoden findet sich bei Pelet, Die Theorie des Färbeprozesses. Dresden 1910; ferner bei Ruggli und Fischli *Helv. Ch. Acta* **7**, 507 (1924).

a) Relative Methoden.

1. Bestimmung durch vergleichende Ausfärbung.

Diese Methode ist namentlich in der industriellen Praxis zur Bestimmung der Stärke technischer Farbstoffe im Gebrauch. Mit einer bestimmten Menge, z. B. 0,20 g der zu untersuchenden Farbstoffprobe macht man eine Ausfärbung auf 10 g Baumwolle bzw. Wolle und vergleicht die Ausfärbung nach dem Trocknen mit einer Reihe von Standardfärbungen des Vergleichstypus, die unter gleichen Bedingungen (Temperatur, Flottenverhältnis, Zeitdauer) dargestellt wurden und nur in der Farbstoffmenge variieren. Entspricht obige Versuchsfärbung z. B. genau einer Standardfärbung, die mit 0,18 g „Typ“ hergestellt war, so ist die Probe schwächer als der Typ und zwar 90%ig bezogen auf Typ. In den Farbstoffabriken ist der häufigere Fall der, daß die Probe stärker ist als der Typ; man berechnet dann aus dem Versuchsergebnis, wieviel Kochsalz oder Dextrin usw. noch beizumischen ist, um den Farbstoff auf gleiche Stärke mit dem Typ einzustellen.

Die Genauigkeit der Bestimmung hängt von der Empfindlichkeit und Übung des Auges ab; sie wird auf 5—10% des absoluten Wertes geschätzt. Immerhin ist sie für industrielle Zwecke ausreichend, da Unterschiede, welche in der Ausfärbung nicht mehr zu sehen sind, für die Bewertung des Farbstoffes belanglos sind.

In ungünstigen Fällen, z. B. bei Gelb, kann man mit Probe und Typ gleiche Mengen Blau mitfärben. Eine Ungleichheit des Gelb bewirkt dann in den erhaltenen grünen Ausfärbungen eine Verschiedenheit des Farbtones (mehr gelbstichiges oder blaustichiges Grün), die relativ leichter zu beurteilen ist.

Das Verfahren ist neuerdings in etwas anderer Form auch für wissenschaftliche Bestimmungen verwendet worden. So betrachtet *Auerbach*¹ die Ausfärbungen durch ein Farbfilter, welches die Komplementärfarbe besitzt; das entstehende Grau vergleicht er mit Graukarten bestimmter Absorption des *Ostwalds*chen Farb- atlas. Auch das Betrachten durch farbige Brillen ist schon von Nutzen.

In der Praxis des Färbers kommt oft der Fall vor, daß von verschiedenen zum Kauf angebotenen Produkten das „rentabelste“, d. h. bei gleicher Stärke billigste, gewählt werden soll. In diesem Falle färbt man „auf Preis“, indem man „preisgleiche“ Ausfärbungen macht. Man nimmt z. B. 0,10 g eines Produktes zu Fr. 9.— und 0,9 g eines solchen zu Fr. 10.— und prüft, welches die stärkere Färbung gibt.

¹ Kolloidzeitschrift 29, 191 (1921); 30, 166 (1922).

2. Kolorimetrische Bestimmung.

Die in verschiedenen Ausführungen käuflichen Kolorimeter bezwecken, die zu untersuchende Lösung hinsichtlich ihrer Farbstärke mit einer bekannten Standardlösung desselben Farbstoffes zu vergleichen. Hierzu kann man die stärkere der beiden Lösungen so lange verdünnen, bis im durchfallenden Licht gleiche Schichtdicken beider Lösungen gleich stark farbig erscheinen. In der Regel ist es jedoch bequemer, nicht die Verdünnung, sondern die Schichtdecke der zu untersuchenden Lösung so lange zu variieren, bis die beiden Hälften des Gesichtsfeldes gleich stark farbig erscheinen. So stellt man z. B. die Schichtdecke der Vergleichslösung bleibend auf 10 mm ein; findet man nun Farbgleichheit bei einer Schichtdecke von 14,5 mm der zu prüfenden Lösung, so beträgt die Konzentration der letzteren 69% der Vergleichslösung, da sich die Konzentrationen umgekehrt verhalten wie die Schichtdicken. Verfasser bevorzugt ein Kolorimeter nach *Dubosq*, in welchem die Schichtdecke durch Eintauchen einer mit einer planparallelen Glasplatte abgeschlossenen Röhre erfolgt. Man achte besonders auf gleichmäßige Beleuchtung beider Hälften des Gesichtsfeldes, sowie gute Abblendung des Seitenlichtes und mache rasch hintereinander mehrere Einstellungen, deren Mittelwert genommen wird. Da das Auge für helle Farben empfindlicher ist, muß man sehr verdünnte Lösungen verwenden. Unbedingt erforderlich ist, daß die Lösungen klar sind, was bei manchen Baumwollfarbstoffen, sowie bei schon gebrauchten Flotten oft nicht der Fall ist; trübe Lösungen erscheinen meist zu hell und geben falsche Werte. Erforderlich ist ferner die wenigstens annähernde Gültigkeit des *Beerschen* Gesetzes für den betreffenden Fall.

3. Bestimmung durch gegenseitige Fällung von Farbstofflösungen.

Bekanntlich bilden Amine mit Pikrinsäure oft schwerlösliche Verbindungen. Da die Aminogruppe in den basischen Farbstoffen enthalten ist, können auch diese mit Pikrinsäure oder Naphtholgelb S (Sulfosäure des Dinitronaphthols) gefällt werden. Weiterhin zeigt sich, daß neben diesen Nitrophenolfarbstoffen eine ganze Anzahl saurer und substantiver Farbstoffe mit basischen Farbstoffen eine Fällung gibt. Der Vorgang wird von manchen Autoren als Bildung eines schwerlöslichen Salzes, von andern als Ausflockung entgegengesetzt geladener Kolloide aufgefaßt. *Knecht* und *Rawson* sowie später *Pelet* und *Garuti* haben die Methode zu einer quantitativen Bestimmung ausgearbeitet, indem sie mit einer bekannten Lösung des einen Farbstoffes den andern titrieren. Hierzu ist erforderlich, daß die Farbe möglichst verschieden und die Ausfällung möglichst vollständig ist. Läßt man z. B. eine bekannte Kongorotlösung zu einer Malachitgrünlösung laufen, so nimmt die grüne Farbe der Lösung unter Bildung eines dunklen

Niederschlag ab und geht durch einen Überschuß in Rot über. Der dazwischenliegende Endpunkt der Titration sollte sich, falls man das Absitzen des Niederschlages abwartet, an der Farblosigkeit der Lösung erkennen lassen; doch tritt dieser ideale Fall nur selten ein, da die Niederschläge meist nicht ganz unlöslich sind. Man kommt daher am besten mit der Tüpfelprobe zum Ziel, indem man nach jedem Zusatz mit dem Glasstab umrührt und dann einen Tropfen auf Filtrierpapier bringt. Die Farbe des Auslaufs zeigt an, ob man zu wenig oder zu viel zugegeben hat. Man ermittelt in einer ersten Titration das ungefähre, in einer zweiten das genaue Resultat. So wurde in einem praktischen Beispiel eine Malachitgrünlösung mit 2, 4, 6 usw. ccm Kongorotlösung versetzt. Nach 14 ccm zeigt die Tüpfelprobe um den vom Niederschlag herrührenden dunklen Fleck einen grünen, nach 16 ccm einen roten Hof. In der zweiten Titration wurde daher gleich mit 14 ccm begonnen und jeweils weitere 0,2 ccm zugegeben, bis der Punkt erreicht war, wo die Tüpfelprobe nur einen minimalen grauen Hof zeigte.

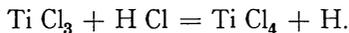
Das Verfahren versagt bei Anwesenheit nennenswerter Elektrolytmengen (20 ccm normal pro Liter) und bisweilen bei gebrauchten Farbflotten, indem in beiden Fällen die kolloiden Eigenschaften verändert werden.

Weitere Beispiele sind Kongorot und Nachtblau; Kongorot und Neublau, Methylenblau und Kristallponceau, Safranin und Helvetiablau, Auramin und Säureviolett. Ausführliche Angaben über die Methode finden sich bei *Pelet*, „Die Theorie des Färbeprozesses“ (Dresden 1910), S. 49; *Salvaterra*, Monatshefte **34**, 278 (1913); *Brown* und *Jordan*, Journ. Soc. Dyers und Colourists **39**, 203 (1923). Manche Autoren bevorzugen es, den Endpunkt der Titration durch das Minimum der elektrischen Leitfähigkeit zu bestimmen.

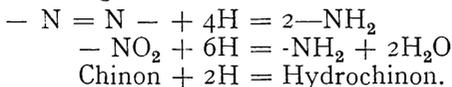
b) Absolute Methoden.

1. Titration mit Titantrichlorid.

Nach *Knecht* und *Hibbert* lassen sich Azo-, Nitro- und Chinogruppen in heißer verdünnter saurer Lösung durch Salze des dreiwertigen Titans quantitativ reduzieren. Das Titantrichlorid geht hierbei in Tetrachlorid über:



Eine Azogruppe verbraucht demnach 4 Mol. TiCl_3 , eine Nitrogruppe 6 und eine Chinogruppe 2 Mol. TiCl_3 , entsprechend den einfachen Gleichungen:



Da sowohl die Aufbewahrung der leicht oxydierbaren Titanosalz­lösung wie auch die Ausführung der Titration unter Luftaus­schluß erfolgen muß, hält man die Lösung in der Vorratsflasche in einer Wasserstoffatmosphäre und titriert im Kohlensäure­strom. Die Anordnung geht aus der folgenden Skizze hervor:

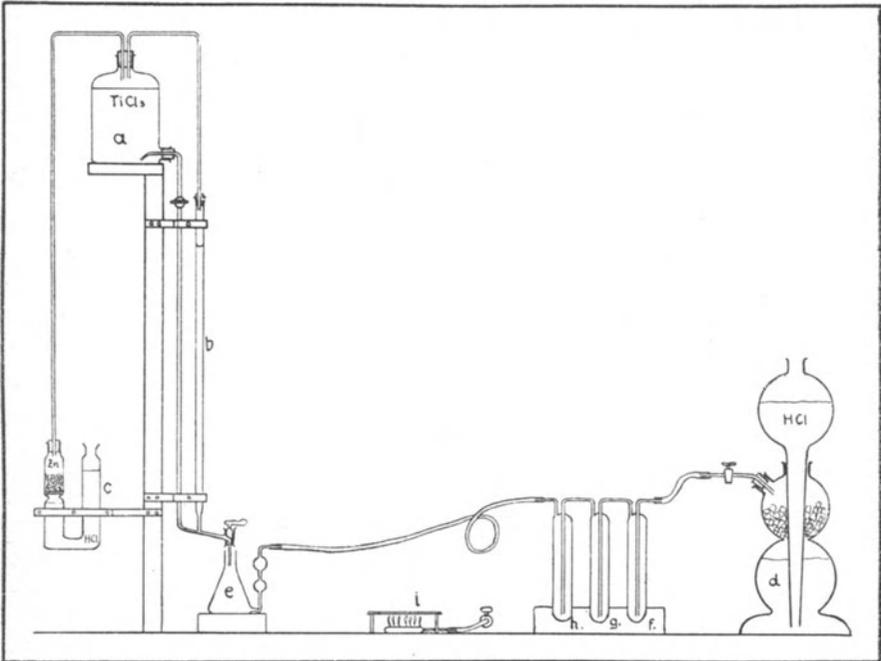


Abb. 16.

Die Vorratsflasche ^a enthält die Titantrichloridlösung und steht mit der Füllbürette ^b in Verbindung. Beide sind mit dem Kipp'schen Apparat ^c (Zink und Salzsäure) verbunden und stehen daher unter schwachem Wasserstoffdruck. Die Titrationen können in einer Volhard'schen Vorlage ^e ausgeführt werden, durch welche ein lebhafter Kohlensäurestrom aus dem Kipp ^d geleitet wird. Der Bürettenhahn soll mehrere Zentimeter weit in den Hals der Vorlage hineinreichen. Die Kohlensäure wird durch drei Waschflaschen geleitet; ^f und ^h enthalten Wasser, die dazwischengeschaltete Flasche ^g enthält zur Absorption von Sauerstoffspuren eine Lösung von Ferrosulfat + Ammonkarbonat + Seignettesalz. Das Kochen des Vorlageninhaltes vor und während der Titration erfolgt auf dem Rundbrenner ⁱ, den wir daneben aufstellen, um eine Erwärmung der Bürette zu vermeiden.

Herstellung der Titanlösung. Am einfachsten geht man von der violetten, im Handel befindlichen wäßrigen ca. 15%igen TiCl_3 -Lösung (*Merck*) aus, kocht sie mit konzentrierter Salzsäure auf und verdünnt mit ausgekochtem destilliertem Wasser, bis sie ungefähr $\frac{1}{10}$ normal ist. Geht man von dem ebenfalls käuflichen farblosen wasserfreien TiCl_4 aus, so wird dieses mit etwa seinem doppelten bis dreifachen Volum konzentrierter Salzsäure vermischt und nach Zusatz von wenig Wasser mit einem geringen Überschuß von granuliertem Zinn heiß zu violetter Trichlorid reduziert; hierbei wird der Luftsauerstoff durch ein aufgesetztes Bunsenventil ferngehalten. Nach weiterem Verdünnen wird die heiße Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt und das gebildete Schwefelzinn nach längerem Stehen abfiltriert. Man achte auf völlige Entfernung des Zinns aus der Lösung (Warum?). Schließlich leitet man zur Entfernung des Schwefelwasserstoffes einige Stunden Kohlensäure durch die kochend heiße Lösung und läßt im Kohlensäurestrom erkalten. Man verdünnt nun auf etwa $\frac{1}{10}$ normal und füllt in die mit Wasserstoff durchspülte Vorratsflasche ein.

Einstellung der Titanlösung. Zur Einstellung verwendet man eine $\frac{n}{10}$ -Ferrisalzlösung. Für die meisten Zwecke genügt es, 48,219 g reines kristallisiertes Ferriammonsulfat in Wasser zu lösen und auf Zusatz von etwa 40 ccm konzentrierte Schwefelsäure zum Liter aufzufüllen. Noch genauer ist es, von der entsprechenden Menge *Mohrschem* Salz (Ferroammonsulfat kristallisiert *Merck* pro analysi) auszugeben und dieses unter Zusatz von Schwefelsäure mit Permanganat exakt und quantitativ zu oxydieren, bevor man zum Liter auffüllt. 20 ccm dieser Lösung werden unter Zusatz von Kaliumrhodanid und einigen Kubikzentimetern Salzsäure bei Zimmertemperatur im CO_2 -Strom mit der Titanlösung titriert, bis Farblosigkeit eintritt. Der Titer der Titanlösung wird alle 2—3 Wochen kontrolliert.

Man kann die Eisentitration auch ohne Kaliumrhodanid, und zwar dann in der Hitze, ausführen. Versetzt man eine Ferrisalzlösung mit viel konzentrierter Salzsäure, so zeigt sie eine stark gelbe Farbe, deren Verschwinden bei Zusatz von Titanlösung in der Siedehitze leicht sichtbar ist. Auch reine Farbstoffe, wie Methylenblau, Orange II, Metanilgelb, können zur Einstellung in heißer saurer Lösung benutzt werden.

Titration von Azofarbstoffen. Man bringt eine bestimmte Menge, z. B. 50 ccm der zu untersuchenden Lösung in die *Volhard*-Vorlage und versetzt mit einigen Kubikzentimetern Salzsäure oder Schwefelsäure. In manchen Fällen ist ein Zusatz von Seignettesalz erwünscht; Flußsäure wirkt katalytisch beschleunigend. Welches die besten Bedingungen sind, muß von Fall

zu Fall geprüft werden. Man erhitzt zum Kochen, öffnet den Hahn des CO₂-Kipp und läßt langsam Titanlösung zufließen bzw. gegen Ende zutropfen. Am Schluß ist es ratsam, nach jedem Zusatz 1—2 Minuten erneut zu kochen. Bei dieser „direkten Titration“ dient der Farbstoff als sein eigener Indikator.

Bei allen langsam reduzierbaren Farbstoffen und insbesondere bei denjenigen, welche durch Säure gefällt werden, ist die „indirekte Titration“ empfehlenswert; ja sie verdient vielleicht auch in normalen Fällen wegen ihrer raschen Ausführbarkeit den Vorrang. Hierbei bedient man sich zur Rücktitration des sehr leicht reduzierbaren Methylenblaus. Man hält sich einen Vorrat einer beliebigen Methylenblaulösung, deren Titer in bezug auf die Titanlösung man durch einen Versuch feststellt. Darauf kann man die zu untersuchende Lösung mit Titan ruhig übertitrieren, setzt dann mit der Pipette 20 ccm Methylenblau zu und titriert mit Titan zu Ende. Bei der Ausrechnung wird einfach der Titanwert von 20 ccm Methylenblaulösung abgezogen.

Auch fertige Ausfärbungen auf Strang oder Stoff können bei Abwesenheit störender Begleitstoffe titriert werden. Eine Zusammenstellung der Literatur über die Titanmethode findet sich Helv. **7**, 510 (1924).

Titration von chinoiden Farbstoffen. Chinone und chinoiden Farbstoffe nehmen bei der Reduktion pro Chinokern zwei Wasserstoffatome auf. Die Leichtigkeit dieser Reduktion ist verschieden, da es Abstufungen im Chinoncharakter gibt. Leicht reduzierbar sind die Farbstoffe des Methylenblau-Typus, die wir orthochinoid zu formulieren pflegen, namentlich das Methylenblau selbst. Aber auch die gewöhnlichen Benzo- und Naphthochinone, sowie die p-chinoiden basischen und sauren Triphenylmethanfarbstoffe sind im Prinzip titrierbar, wenn auch bisher nicht alle Beispiele gute Resultate gaben.

Gewöhnliches p-Chinon wird meist indirekt titriert, wie oben beschrieben. Man kann aber auch in Gegenwart einer Spur Methylenblau direkt titrieren. Bei solchen wasserunlöslichen Verbindungen arbeitet man in alkoholisch-wäßriger Lösung.

Für Triphenylmethanfarbstoffe empfehlen *Calcott* und *English*¹ folgende Vorschrift: Man löst den Farbstoff in 100 ccm 50%igem Alkohol, gibt 50 ccm 25%ige Natriumtartrat- oder Seignettesalzlösung zu, kocht 3—5 Minuten und titriert warm. Kristallviolett und Säuregrün gaben gute, Malachitgrün zu hohe Resultate.

Schon vorher publizierte *Salvaterra*² ähnliche Analysen; er erhielt mit Kristallviolett und p-Fuchsin sehr gute, mit Malachitgrün ebenfalls zu hohe Resultate (104% statt 100%).

Feinverteilter Indigo wird von TiCl₃ rasch angegriffen, aber leicht überreduziert.

¹ Industrial and Engineering Chemistry. Oktober 1923.

² Monatshefte **34**, 258 (1923).

2. Titrationen mit Hydrosulfit.

Natriumhydrosulfit dient bekanntlich zur Reduktion von Küpenfarbstoffen, die unter Aufnahme von zwei Atomen Wasserstoff in ihre Leukoverbindung übergeführt werden. Damit die Reduktion quantitativ, d. h. ohne Überschuß, erfolgt, muß der Farbstoff z. B. Indigo, von vornherein in gelöster Form, d. h. als Sulfosäure vorliegen. Zur Indigotitration wurde Hydrosulfit zuerst von der Badischen Anilin- und Sodafabrik empfohlen, die in ihrem Buche „Indigo rein B.A.S.F.“ genaue Arbeitsvorschriften gibt. Seit 1912 wird Hydrosulfit auf Vorschlag von *Grandmougin* und *Havas*¹ wie auch *Siegmund*² zur Titration von Azofarbstoffen in möglichst schwach saurer Lösung angewendet, doch bevorzugen wir für letzten Zweck das Titantrichlorid.

Herstellung der Hydrosulfitlösung. Hydrosulfit ist in Pulverform in trockenen, gut verschlossenem Gefäß nahezu unverändert haltbar. In Lösung zersetzt es sich leicht, auch wenn die Luft ferngehalten wird, nach der Gleichung:



Durch Alkalizusatz wird die Lösung haltbarer, so daß man sie zu Titrationszwecken 4—5 Stunden unter Luftabschluß aufbewahren kann. In saurer Lösung tritt sehr rasche Zersetzung unter Abscheidung von Schwefel (aus dem gebildeten Thiosulfat) ein. Trotzdem wird die eigentliche Titration in (schwach) saurer Lösung ausgeführt.

Um die Haltbarkeit der Hydrosulfitlösung zu erhöhen, hat man die beständigeren Formaldehyd-Additionsprodukte (Rongalit, Hydrosulfit NF) anzuwenden versucht, doch reagieren sie nur in der Wärme und zu langsam: Besser geeignet sind die labileren Verbindungen mit Ketonen, welche in der Kälte verwendbar sind. Eine solche Titerlösung, welche Azeton als konservierendes Mittel enthält, wird nach *Siegmund*³ aus 1 l Wasser, 10 g Hydrosulfit, 35 ccm Ammoniak (Spez. Gew. 0,91) und 15 ccm Azeton bereitet; sie ändert ihren Titer in 3 Tagen nur um etwa 1% des absoluten Wertes.

Einstellung der Hydrosulfitlösung. Diese erfolgt ähnlich wie bei der Titanlösung mit Ferriammonsulfat und Kaliumrhodanid in der Kälte oder einem reinen Farbstoff bei ca. 70 bis 80°. Hat man eine Titanlösung von bekanntem Gehalt zur Verfügung, so gibt man eine bestimmte überschüssige Menge Methylenblau zum Hydrosulfit und titriert den Überschuß mit Titan zurück.

Titration. Die Apparatur ist ähnlich der für Titan-Titrationsen beschriebenen. Die Vorratslösung wird unter Wasserstoff

¹ Chemikerzeitung **36**, 1167 (1912).

² Monatshefte **33**, 1432 (1912); Färberzeitung **24**, 439 (1913).

³ Monatshefte **33**, 1432 (1912).

oder Leuchtgas gehalten, evtl. auch nur mit Paraffinöl oder Toluol überschichtet. Die Titration erfolgt in einem Kolben mit drei- oder vierfach durchbohrtem Stopfen. Die eine Bohrung dient zur Verbindung mit der Bürette mittels eines zweimal rechtwinklig gebogenen Glasrohres, das unten zu einer feinen Spitze ausgezogen ist. Die zweite und dritte Bohrung dienen zur Zu- und Ableitung der Kohlensäure. Arbeitet man im Leuchtgasstrom, so leitet man dieses in einen Bunsenbrenner ab und entzündet es dort. Eine vierte Bohrung kann zur Einführung eines Thermometers dienen. Das Hydrosulfit läßt man langsam in Absätzen unter häufigem Umschwenken zufließen, um ihm Zeit zur Einwirkung zu lassen.

Azofarbstoffe werden bei 70—80° C titriert, indem man unter den Reaktionskolben ein Heizbad stellt. Man verwendet 50 ccm einer etwa 0,2%igen Farbstofflösung, setzt 10 ccm 20%ige Weinsäurelösung hinzu und kocht einige Minuten, um die im Wasser gelöste Luft zu vertreiben. Dann läßt man im Kohlensäurestrom auf 70—80° abkühlen und titriert bei dieser Temperatur.

In diesem Fall gilt die Reaktionsgleichung¹:

$$R \cdot N = N \cdot R_1 + 2 Na_2S_2O_4 = RNH_2 + R_1NH_2 + 4 NaHSO_3;$$

es wird also Bisulfit und kein Sulfat gebildet. Dieselbe Gleichung gilt für die Einstellung mit Ferrisalz in der Kälte. Polyazofarbstoffe geben meist keine brauchbaren Resultate.

Triphenylmethanfarbstoffe werden in Gegenwart von 25 ccm 20%iger Seignettesalzlösung und 1 ccm verdünnte Salzsäure auf 50 ccm 0,2%ige Farbstofflösung titriert, doch scheint die Titration in manchen Fällen keine guten Resultate zu geben.

Bei der Indigoanalyse halte man sich an die genauen Angaben des Buches „Indigo rein B.A.S.F.“; dort ist auch die Titration mit Permanganat sowie die gewichtsanalytische Bestimmung beschrieben. Seit der fast allgemeinen Verwendung des synthetischen nahezu reinen Indigos wird die Analyse nicht mehr so oft ausgeführt.

III. Konstitutionsbestimmung eines Azofarbstoffes durch Aufspaltung.

Will man die Formel eines Farbstoffes bestimmen, so können bei ganz reinen oder eine bestimmte Menge Wasser enthaltenden Präparaten natürlich die Methoden der organischen quantitativen Analyse zum Ziele führen. So wurde man auf die Anwesenheit einer Methylgruppe im gewöhnlichen Fuchsin durch die Kohlenstoffwerte bei der Verbrennung aufmerksam.

Im allgemeinen wird man aber eher versuchen, durch Abbau von Seitenketten oder Aufspaltung des Moleküls zu bereits bekannten Verbindungen zu gelangen. Die Aufspaltungsmethode ist von allgemeinerer Bedeutung bei den Azofarbstoffen, da man

¹ Franzen u. Stieldorf, Journ. f. prakt. Chem. **79**, 582 (1909).

bei dieser größten Farbstoffklasse am ehesten in die Lage kommt, die Struktur ermitteln zu wollen und sich hier am leichtesten eine für die gebräuchlichen Fälle geltende Vorschrift geben läßt.

Am wichtigsten ist die reduktive Spaltung, welche als allgemeine Untersuchungsmethode zuerst von *O. N. Witt*¹ eingeführt wurde. Als Reduktionsmittel kommen in erster Linie salzsaures Zinnchlorür, Titantrichlorid oder Hydrosulfit in Betracht, doch finden in einzelnen Fällen auch Zinkstaub und Ammoniak oder Alkalistannit Verwendung. Hat man sich an einer Reagenzglasprobe von der Brauchbarkeit des Reduktionsmittels überzeugt, so löst man 5—10 g Azofarbstoff in möglichst wenig kochendem Wasser auf und versetzt in der Siedehitze mit konzentrierter salzsaurer Zinnchlorürlösung unter Vermeidung eines größeren Überschusses. Hierbei wird das ursprüngliche diazotierte Amin als solches zurückerhalten, sofern es keine anderweitigen angreifbaren Gruppen, z. B. NO_2 , enthält. Die Kupplungskomponente (Schlußkomponente und evtl. Mittelkomponente) wird infolge der Aufspaltung der Azogruppe in amidierter Form erhalten. So wird beispielsweise Orange II (Sulfanilsäure - β -Naphthol) zu Sulfanilsäure und 1-Amido-2-naphthol aufgespalten.

Beim Erkalten scheiden sich manche Spaltprodukte bereits ab oder lassen sich mit Kochsalz oder Salzsäure ausfällen. Welcher Zusatz zweckmäßig ist, wird zunächst durch Reagenzglasproben festgestellt. Auf diese Art erhält man vorzugsweise die Amido-naphthole und ihre Sulfosäuren, die Naphthylendiamine und ihre Sulfosäuren usw.

Die nach Absaugen des Niederschlages verbleibende wäßrige Lösung wird alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert, wobei die flüchtigen Basen der Anilingruppe übergehen und nach Sättigen des Filtrats mit Kochsalz entweder direkt abgehebert oder ausgeäthert werden. Sie können durch ihre Siedepunkte oder nach Azetylierung oder Benzoylierung durch die Schmelzpunkte der entstehenden Azetyl- und Benzoylderivate identifiziert werden.

Schwerer flüchtige Basen wie Naphthylamin und die Basen der Benzidingruppe bleiben bei der Wasserdampfdestillation größtenteils zurück und werden aus der alkalischen Flüssigkeit durch Ausäthern gewonnen.

Hat man auf diese Weise die Reaktionsprodukte isoliert, so müssen evtl. vorliegende Gemische durch Kristallisation getrennt werden, wozu ihre Kristallform, Löslichkeit, Schmelzpunkt, Farb-reaktionen, Bromierung, Benzoylierung, und weitere chemische Reaktionen dienen. Nähere Angaben über die Identifizierung findet man in *Greens* „Analysis of Dyestuffs“ (London 1920), wo die charakteristischen Eigenschaften zahlreicher solcher Spaltungsprodukte aufgeführt sind. Ferner sei hier auf die „Qualitative Analyse organischer Verbindungen“ von *H. Staudinger* hingewiesen.

¹ Berichte 21, 3468.

Sachregister.

- Acetatseide 145ff.
Adjektive Farbstoffe 35.
Ätzdruck 125, 126, 152.
Affinität 10.
Algolfarbstoffe 113ff.
Alizarine 78, 82, 83.
Alizarinastrol 53, 64.
Alizarinblau 77.
Alizarinbrillantgrün 73.
Alizarincölestol 64.
Alizarincyaningrün 73.
Alizarindirektblau 55, 64.
Alizarindirektgrün 73.
Alizaringelb 71, 86.
Alizarinindigo 105.
Alizarinirisol 64.
Alizarinreinblau 64.
Alizarinrot S 84.
Alizarinrubinol 56, 65.
Alizarinsaphirol 55, 64.
Alizarinsulfosäure 84.
Alizarinuranol 65.
Alkaliblau 58.
Alkaliechtheit 60.
Alkaliviolett 59.
Aluminiumbeize 82, 83.
Amidonaphtholrot 54.
Amidonaphtholschwarz 56.
Ammoniumazetat 56, 57.
Analysengang 163.
Analyse, qualitative 161.
Analyse, quantitative 183.
Anilinblau 58, 59.
Anilinschwarz 128ff.
Anthrazenchromfarben 71.
Anthrazengelb 71, 72.
Anthrachinongrün 65.
Anthrachinonküpenfarbstoffe 106.
Anthrachinonsäurefarbstoffe 63.
Anthrachinonviolett 65.
Anthrafarbstoffe 106.
Atomgruppen, Einfluß auf die Farbe 19.
Aufstecksystem 7.
Aufziehen 3.
Auramin 39.
Ausfällung von Farbstoffen 157, 185.
Ausfärbungen, analytische Untersuchung 173.
Autochromfarben 75.
Azoblau 20.
Azochromblau 73.
Azophor 124.
Azorubin 56, 72.
Azoviolett 20.
Bäuchechtheit 106.
Basische Farbstoffe 34, 39, 169.
Basische Färbungen auf Wolle 42.
Bastseife 136, 139.
Baumwollblau 59.
Baumwollfärbungen, Analyse 180.
Baumwollrot 12, 20.
Beizen 35.
Beizenfarbstoffe 77ff.
Beizenfarbstoffe, Analyse 171.
Beizenfarbstoffe, färberische Eigenschaften 80.
Beizengelb 71, 72.
Beizenregel 78.
Belichtungskarton 26.
Belichtungsproben 26, 39.
Benzidin 20.
Benzidinbraun 126.
Benzoazurin 20, 24.
Benzofarbstoffe 11.
Benzoformfarbstoffe 13.
Benzolichtblau 26, 68.
Benzonitrolentwickler 124.
Benzopurpurin 20.
Benzylbordeaux 56.
Benzylviolett 56.
Bismarckbraun 39.
Blauholz 78.
Blauholzschwarz 84, 142.
Bordeauxentwickler 30.
Brechweinstein 36.
Brillantalizarinblau 72, 79.
Brillantbenzolblau 21.
Brillantdelphinblau 76.
Brillantgelb 23.

- Brillantindigo 102, 103.
Brillantsulfonrot 55.
Bromindigo 102.
Bügelechtheit 24.
- Carbidechtschwarz** 33.
Carbonschwarz 67.
Carmoisin 72.
Chardonnetseide 144, 145.
Chemische Prüfung von Farbstoffen 167.
Chemische Färbetheorie 45, 51.
Chicagofarbstoffe 11, 21, 26.
Chinolingelb 54.
Chloraminfarbstoffe 11, 22, 26, 31.
Chlorantinfarbstoffe 11.
Chlorazolbrillantblau 21.
Chromatfarben 75, 76.
Chromatverfahren 75.
Chromblau 73.
Chromechtfarben 70ff.
Chromieren der Wolle 86.
Chromierungsfarbstoffe 70.
Chromieren während des Färbens 75.
Chromleder 155.
Chromogen 69.
Chromosolmethode 75.
Chromotrop 54, 70.
Chromotropsäure 69.
Chrysoidin 39.
Chrysophenin 23.
Cibafarbstoffe 102—104ff.
Cibanonfarbstoffe 107, 112.
Crossdyefarbstoffe 92.
Cyananthrol 65.
Cyanin 61.
Cyanol 61.
- Dampfgrün** 87.
Dampfschwarz 130, 132.
Dekaturechtheit 65.
Diamantfarben 71.
Diamantschwarz 74.
Diaminazofarbstoffe 31.
Diaminfarbstoffe 11.
Diaminblau 21.
Diaminbraun 22.
Diaminechtröt 22, 72.
Diaminreinblau 21, 26.
Diaminschwarz 22, 31.
Diaminviolett 22.
Dianilfarbstoffe 11.
Dianisidin 20.
Dianisidinblau 127.
Diazanilfarbstoffe 31.
Diazinblau 39.
Diazofarbstoffe 31.
- Diazolichtfarbstoffe 31.
Diazonitranilin 32, 121.
Diazotierungsfarbstoffe 29, 31.
Diazoverbindungen, fertige 124.
Diphenylfarbstoffe 11.
Diphenylechtröt 72.
Diphenylmethanfarbstoffe 34.
Diphenylschwarzbase 133.
Direktfarbstoffe 11.
Direktblau 21.
Direktbraun 22, 28.
Direktbrillantblau 21.
Direktechtröt 22, 72.
Direkthimmelblau 21, 26.
Direkttiefschwarz 32.
Domingochromfarben 71.
Druckschwarz 85.
- Echtbeizengelb** 71.
Echtheit 3, 18.
Echtheit von Anilinschwarz 133.
Echtheit basischer Färbungen 39 bis 41.
Echtheit und Konstitution 22.
Echtheitsproben mit Kongorot 17.
Echtheitsproben mit Küpenfarbstoffen 117.
Echtheit von Pararot 123.
Echtheit von Schwefelfärbungen 91.
Echtheit von Wollfarbstoffen 65.
Echtheitsvergleich gegen Alkali 62.
Echtröt 72.
Echtsäurefuchsin 54.
Echtsäureviolett 62.
Echtsulfonschwarz 67.
Eclipsfarbstoffe 92.
Effektfäden 65, 66.
Effektfärberei 149.
Egalisieren 52, 55, 56.
Einbadschwarz 129, 131.
Einbadverfahren für Halbwolle 149.
Einheitlichkeit von Farbstoffen 161.
Eisenbeize 87.
Eisenvitriolküpe 99.
Eisfarben 117, 120.
Elektrische Färbetheorie 46, 51.
Entbasten der Seide 135.
Entgerbern 66.
Eosinfarbstoffe 47—49.
Erban-Specht-Verfahren 83.
Erganonfarbstoffe 77.
Eriochromalmethode 75, 76.
Eriochromfarben 70ff., 76.
Eriofarbstoffe 54, 56, 61.
Eriogrün 53.
Erythrosin 48.
Essigsäureechtheit 23.
Externe Aminogruppe 32.

- Färberei, Allgemeines 3.
Farbe und Substitution 103.
Färberische Analyse 164.
Färberische Eigenschaften des Anilinschwarz 129.
Färbemethode für Algorfarbstoffe 114.
— — Säurefarbstoffe 50.
— — Schwefelfarbstoffe 89.
Färbeschwarz 129, 131.
Farbstoffanalyse 159.
Farbstoffe auf der Faser erzeugt 117.
Faserstoffe 4.
Fettfarben 156.
Fibroin 135.
Flachsfärberei 152.
Flavanthren 108, 110.
Flavazin 54.
Floridarot 72.
Flotte 3.
Flottenverhältnis 3.
— — Einfluß auf den Färbevorgang 21.
Fluoreszeinfarbstoffe 47.
Foulard 119—121.
Formaldehyd-Nachbehandlung 33.
Formalfarbstoffe 33.
Fuchsin 37.
Furrein 133.
Fuscaminbraun 133.

Gallozyanin 79, 87.
Gambin 87.
 γ -Säure 22, 67.
Gärungsküpe 99.
Gerbstoffe 35.
Glanzstoff 144, 145.

Hämatein 84.
Hämatoxylin 84.
Hängeschwarz 130.
Härtebestimmung 11.
Halbwollfärberei 148.
Halogensubstitution und Farbe 48.
Hanf 153.
Haspelkufe 8.
Helindonfarbstoffe 104 ff., 107, 115.
Helvetiablau 59.
Hilfsbeize 35.
Holzfarben 77, 78.
H-Säure 21.
Hydronblau 116.
Hydrosulfit-Titration 190.

Immedialfarbstoffe 92, 93.
Indanthrenfarbstoffe 108—110.
Indigo 96, 97.
Indigogelb 103.
Indigoide 95.

Indigos, substituierte 101.
Indochromin 72, 79.
Indochromogen 79.
Indophenol 95, 117.
Indoinblau 39, 151.
Insektenfarbstoffe 79.

Jacqueminscher Versuch 47.
Janusblau 39.
Janusfarbstoffe 151.
Jigger 9.
J-Säure 67.
Jutefärberei 153.

Kapillaranalyse 162.
Katanol 37.
Katigenfarbstoffe 92, 94.
Karbonisiererechtheit 65.
Kitonfarbstoffe 54, 56, 61.
Klotzen 119—121.
Kolloide Theorie 15, 51.
Kolorimetrische Analyse 185.
Kolumbiarfarbstoffe 11, 32.
Kondensationsfarben 117, 119.
Kongofarbstoffe 11, 12, 20.
Kongorot 12, 20.
Konstitutionsbestimmung von Azofarbstoffen 191.
Konzentration 3.
Korrektur des Wassers 11.
Kryogenfarbstoffe 92, 94.
Krystallponceau 56.
Krystallviolett 39.
Kunstseide 143.
Küpenfarbstoffe 94.
Küpenfärbungen mit basischen Farbstoffen 41.
Küpenrot 104.
Kupplung mit Diazonitrilanilin 32.

Lackfarben 156.
Lanacylblau 56.
Lederfärberei 153 ff.
Lichtblau 58, 59.
Lichtehtheit 26, 27, 40.
Lizarol 83.

Malachitgrün 39.
Marsrot 72.
Mather-Platt 130.
Melanogenblau 92.
Melantherin 22, 31.
Merzerisierte Baumwolle 10, 143.
Merzerolfarbstoffe 77.
Metachrombeize 75 ff.
Methylenblau 39.
Methylengrün 39.
Methylviolett 39.
Monochromfarben 75 ff.

- Nachbehandlung von Schwefelfärbungen 91.
Nachbehandlung substantiver Baumwollfärbungen 25.
Nachchromieren 22, 28, 68.
Nachdiazotierung 29.
Nachkupfern 26.
Nachtblau 43.
Nachtgrün 55.
Naphthalingrün 53.
Naphthamingelb 31.
Naphthaminfarbstoffe 11.
Naphthionsäure 20.
Naphtholblauschwarz 67.
Naphtholgelb 54.
Naphtholrot AS 122.
Naphthylaminbordeaux 125.
Neoformfarbstoffe 33.
Nerol 67.
Nevile-Winther-Säure 20.
Nitranilbraun 32.
Nitrazol 124.
Nitroanisidinrosa 125.
Nitrosamin 124, 125.
Nitrosofarbstoffe 80, 87.
Nitrosonaphthol 87.
Noir réduit 85.
Nyanzaschwarz 68.
- Ölbeize 81.
Omegachromfarben 71 ff.
Orange 54, 63.
Organzin 134.
Ortaminbraun 133.
Oxaminbraun 32, 33.
Oxaminfarbstoffe 11.
Oxaminreinblau 21.
Oxaminschwarz 22.
Oxydationsfarben 117, 118, 128, 133.
Oxydationsschwarz 130.
Oxyketonfarbstoffe 78.
- Packsystem 7.
Palatinchromfarben 71 ff.
Palatinschwarz 67.
Paraminbraun 133.
Pararot 118, 120.
Parascharlach 32.
Pastellfarben 44.
Patentblau 54, 60.
Patentgrün 55.
Pflatschen 119—121.
Phloxin 48.
Phosphin 39.
Plutoformfarbstoffe 33.
Ponceau 56.
Potttingechtheit 65.
Primulin 29.
- Primulinbordeaux 30.
Primulinrot 30.
Prozentigkeit 3.
Purpur 95, 104.
Pyrogenfarbstoffe 92, 93.
Pyrolfarbstoffe 92.
- Ramie 153.
Reagenzien zur Farbstoffanalyse 168, 175, 182.
Reaktion bei der Kupplung 22.
Reibechtheit 65.
Reinblau 59.
Reservedruck 132.
Resorzinfarbstoffe 47.
Rhodamin 39, 43.
Rosanthrene 31.
Rose bengale 48.
Rotentwickler 30, 123.
- Safranin 39.
Salizingelb 71.
Salzfarben 11.
Salzsäureechtheit 24.
Salzzusatz beim Färben 21.
Säurealizarinfarben 70 ff.
Säurefarbstoffe 49.
— Analyse 171.
— der Anthrachinonreihe 63.
Säurefuchsin 54.
Säureschwarz 56, 66.
Säureviolett 55, 56.
Schappe 134.
Schlieper-Verfahren 83.
Schwefelfarbstoffe 87.
— Analyse 171.
Schwefelschwarz 93.
Seifen 103.
Seidenbeschwerung 136.
Seidenfärberei 134, 138 ff.
Serizin 135.
Solaminblau 26.
Solidogen 34.
Soupleseide 136.
Spritblau 58.
SS-Säure 21.
Sternrahmen 96, 97.
Substantive Baumwollfarbstoffe 11.
— Farbstoffe, Analyse 171.
Sulfitrotverfahren 83.
Sulfocyanin 57, 67.
Sulfogruppe, Einfluß auf die Farbe 63.
Sulforhodamin 54, 61.
- Tannieren von Baumwolle 36.
Tannin 35, 36.
Tartrazin 56.

- Technisches über auf der Faser erzeugte Farben 119.
— — Indigofärberei 100.
— — Pararot 122.
— — Schwefelfärbungen 90.
— — substantive Färbung 17.
— — Tannierung 37.
Tetrablau 102.
Tetrakarnit 10.
Tetrazyanol 61.
Textilfasern 4.
Theoretisches über Algorfarbstoffe 113.
— — Aufziehen von Säurefarbstoffen 51.
— — basische Färbungen 38, 45.
— — Indanthrenfarbstoffe 111.
— — Indigofärberei 101.
— — Pararot 122.
— — Schwefelfärbungen 89.
— — substantive Färbung 15.
— über Tannierung 37.
Thiazole 124.
Thiogenfarbstoffe 92, 94.
Thioindigofarbstoffe 104 ff.
Thioindonfarbstoffe 104.
Thionfarbstoffe 92.
Thionalfarbstoffe 92, 93.
Thiophenolfarbstoffe 92.
Titantrichlorid zur Analyse 186.
Titration von Azofarbstoffen 188.
Titration von chinoiden Farbstoffen 189.
Titration mit Hydrosulfit 190.
Tolidin 20.
Toluylendiamin zur Nachkupplung 31.
Toluylenorange 32.
Traganthschleim 126.
Trame 134.
Triphenylmethanfarbstoffe 34.
Trisulfonbraun 33.
Tuchehtrot 56.
Tuchehtschwarz 67.
Türkischrot 81.
Türkischrotöl 42, 81.
Tussahseide 134.
Übersetzen mit basischen Farbstoffen 44.
Umziehen 5.
Unlösliche Farbstoffe, Analyse 172.
Ursol 133.
Vergleichende Ausfärbung 184.
Viktoriablau 39.
Viskose 144, 145.
Vorbeize 77.
Walke 74.
Walkgelb 71.
Walkgrün 55.
Walkscharlach 72.
Waschproben 28, 29.
Wasserblau 59.
Wasserechtheit 17.
Weinsteinpräparat 51.
Wollfärbungen, Analyse 176.
Wollgrün 53.
Xylenfarbstoffe 54—56, 60, 61.
Zink-Kalk-Küpe 98.
Zweibadverfahren für Halbwolle 149.

Tabelle I. Basische Farbstoffe

| Man reduziert mit Zink | | | | | | | |
|--|--|-------------------------|--|---|---|---|--|
| Die Lösung wird entfärbt; man setzt sie auf Fr | | | | | | | |
| An der Luft kehrt die ursprüngliche Farbe wieder zurück; die Farbe der wäßrigen Lösung ist: | | | | | | | |
| Rot <i>Azine</i> | Orange und Gelb <i>Acridine</i> | Grün <i>Thiazine</i> | Blau <i>Oxazine oder Thiazine</i> Farbstofflösung mit Chromfluorid-Reagens versetzt: | | Violett <i>Oxazine oder Azine</i> Farbstofflösung mit Chromfluorid- Reagens versetzt: | | Statt der ursprüng- lichen Farbe tritt Rosafärbung auf: <i>Safranin.</i> <i>Azofarbstoffe</i> |
| | | | Fällung: <i>Basischer</i> <i>Beizen-</i> <i>farbstoff</i> | Keine Fällung: <i>Basischer</i> <i>Farbstoff</i> | Fällung: <i>Basischer</i> <i>Beizen-</i> <i>farbstoff</i> | Keine Fällung: <i>Basischer</i> <i>Farbstoff</i> | |
| 1. | | | | | | | |
| Indulinscharlach, Safranin, Brillantsafranin, Rosolan, Neutralrot, Rhodulinrot, Brillantrhodulinrot. | | | | | | | |
| 2. | | | | | | | |
| Acridingelb, Acridinorange, Phosphin, Rheonin, Patentphosphin, Diamantphosphin, Flavophosphin, Coriphosphin, Homophosphin, Brillantphosphin, Auracin, Rhodulinorange, Benzoflavin, Corioflavin, Aurophosphin. | | | | | | | |
| 3. | | | | | | | |
| Azingrün, Methylengrün (gibt wieder oxydiert blaue Färbung). | | | | | | | |
| 4. | | | | | | | |
| Cölestimblau, Corein 2R, Ultracyanin, Moderncyanin, Phenocyanin, Chromocyanin. | | | | | | | |
| 5. | | | | | | | |
| Methylenblau, Neumethylenblau, Thioninblau, Capriblau, Cresylblau, Brillantcresylblau, Nilblau, Basierblau, Meldolablau, Echtmarineblau, Metaminblau, Neublau, Naphtholblau, Metaphenylenblau, Paraphenylenblau, Indaminblau, Indazin, Neutralblau, Muscarin, Diphenblau, Rhodulinblau, Rhodulinhimmelblau | | | | | | | |
| 6. | | | | | | | |
| Ultraviolett, Modernviolett, Modernheliotrop, Prune pure. | | | | | | | |
| 7. | | | | | | | |
| Paraphenylenviolett, Rhodulinviolett, Rhodulinheliotrop, Methylenviolett, Methylheliotrop, Tanninheliotrop, Irisviolett, Amethylviolett, Cresylechtviolett. | | | | | | | |
| 8. | | | | | | | |
| Indonblau, Naphindon, Janusblau, Janusdunkelblau, Janusgrün, Janusschwarz, Janusgrau, Diazinblau, Diazingrün, Diazinschwarz, Diazimbraun, Brillantdiazinblau, Indoinblau, Indolblau. | | | | | | | |

und Basische Beizenfarbstoffe.

| Die Farbe kehrt erst beim Betupfen mit saurem Permanganat zurück: <i>Triphenylmethan- und Pyronfarbstoffe</i> | | | | Die Farbe kehrt auch mit saurem Permanganat nicht zurück: <i>Basische Azofarbstoffe</i> | | | Nicht entfärbt: <i>Thiazole und Ketonimide</i> | |
|--|---|---|--|--|---|--|---|---|
| Rot | Grün | Blau | Violett | Rot | Orange und gelb | Braun | Die Lösung wird auch durch längeres Kochen mit Zinkstaub und verd. HCl kaum verändert | Die Lösung wird mit Zinkstaub und Essigsäure gekocht braun, mit Zinkstaub und Salzsäure langsam entfärbt, bei längerem Kochen blauviolett |
| 9. | 10. | 11. | 12. | 13. | 14. | 15. | 16. | 17. |
| Pyronine, Acridinrot, Rhodamine, Rhodine, Irisamin, Fuchsin, Magenta, Neufuchsin, Isorubin. | Malachitgrün, Brillantgrün, Diamantgrün, Echtgrün, Methylgrün, Äthylgrün, Jodgrün, Viktorigrün, Neuvictoriagrün, Chromgrün. | Nachtblau, Viktoriablau, Neuvictoriablau, Brillantviktoriablau, Viktoriareinblau, Firnblau, Brillantfirnblau, Türkisblau, Setocyanin, Setoglauzin, Setopalin, Rhodulinblau 5 B, 6 G, Chromblau. | Krystallviolett, Methylviolett, Brillantviolett, Äthylpurpur, Benzylviolett, Hofmanns Violett, Chromviolett. | Janusrot, Diazinrot, Rosolrot, Rosolscharlach. | Chrysoidin, Neuphosphin, Azophosphin, Taninorange, Janusgelb. | Bismarckbraun, Vesuvin, Phenylbraun, Janusbraun, Taninbraun. | Thioflavin T, Methylengelb, Rhodulingelb. | Auramin. |

Tabelle II. Substantive Baumwollfarbs

| Man erwärmt mit salzsaurem Stamm | | | |
|---|--|--|--|
| Braunschwarzer Pb S-Fleck: <i>Schwefel</i> farbstoff | Kein (oder nur geringfügiger) braunschwarzer Fleck: <i>Sulfid</i> | | |
| | Die Farbe verschwindet nur sehr langsam und unvollständig: <i>Thiazole</i> | Die Farbe | |
| | | Die Farbe kehrt an der Luft zurück: <i>Stilben-Farbstoffe</i> | Die Farbe kehrt an |
| | | Rot | Gelb |
| 1. | 2. | 3. | 4. |
| Wasserlösliche Schwefelfarbstoffe der Auranol-, Crossdye, Eclips-, Immedial-, Katigen-, Kryogen-, Pyrogen-, Pyrol-, Schwefel-, Thiogen-, Thion-, Thional-, Thionol- und Thioxin-Klasse. | Primulin, Sulphin, Thioflavin S, Thiazolgelb, Claytongelb, Chloramingelb, Brillantreingelb, Chlorazolechtgelb, Diaminechtgelb B, z F, M, Chlorophenin, Oriolgelb, Mimosagelb, Columbiagelb, Nitrophenin, Triazolechtgelb, Dianilreingelb, Naphtaminreingelb, Oxydiamingelb, Oxydianilgelb. | Direktgelb, Naphtamingelb, Mikadogelb, Mikadogoldgelb, Mikadoorange, Sonnengelb, Curcumin S, Süßbengelb, Diaminechtgelb A, Chloraminorange, Diphenylechtgelb, Diphenylchrysoin, Diphenylcitronin, Polyphenylgelb, Diaminorange D, Stilbenorange. | Die verschiedenen Rosa, Rot, Echtröt, Scharlach, Echtscharlach, Brillantscharlach, Granat, Bordeaux, Korinth, Rubin und Marron der Benzo-, Benzoform-, Chloramin-, Chlorantin-, Chlorazol-, Columbia-, Kongo-, Baumwoll-, Diamin-, Dianil-, Dianol-, Diazanil-, Diazo-, Diphenyl-, Direkt-, Formal-, Glycin-, Hessisch-, Naphtamin-, Oxamin-, Oxidiamin-, Para-, Paramil-, Rosanthren-, Sulfan-, Titan-, Toluylen-Klasse. Autochromrot, Acetopurpurin, Anthracenrot, Azopurpurin, Benzoechtceosin, Benzopurpurin, Brillantpurpurin, Deltapurpurin, Diazogeranin, Erika, Geranin, Rosanol, Rosazurin, Solaminrot, Rosophenin, Tronarot. |
| | | | Die verschiedenen Gelb, Orange, Catechin, Braun, dunkelbraun usw. der Benzo-, Benzo- |

Stoffe und „flüssige“ Schwefelfarbstoffe.

...ochlorid und prüft mit Bleipapier

...stantiver Baumwollfarbstoff. Man erwärmt mit Zinkstaub und Essigsäure:

...e verschwindet mit Zinkstaub und Essigsäure

...der Luft nicht zurück: *Azofarbstoffe*. Die Farbe der wässerigen Lösung ist:

| ...elb, orange ...oder braun | Grün | Blau | Violett | Schwarz |
|---|--|---|--|---|
| 5. form-, Catechu-, Chicago-, Chlorazol-, Kongo-, Baumwoll-, Cupranil-, Diamin-, Dianil-, Diazo-, Diphenyl-, Hessisch-, Naphtamin-, Oxamin-, Oxydiamin-, Para-, Paranil-, Pluto-, Pyramin-, Renol-, Toluylen-, Trisulfon-, Sambesi-Klasse. Autochromorange, Brillantorange, Brillantgelb, Chrysoamin, Chrysophenin, Cresotingelb, Diamingoldgelb, Direktbraun, Polargelb R konz., Polarorange, Polarrot. (Letztere drei sind eher Wollfarbstoffe.) | 6. Die verschiedenen Grün, Dunkelgrün und Oliv der Azidin-, Benzo-, Chloramin-, Chlorantin-, Chlorazol-, Columbia-, Diamin-, Dianil-, Dianol-, Diazo-, Diphenyl-, Direkt-, Eboli-, Naphtamin-, Oxamin-, Para-, Paranil-, Renol-, Triazol-usw.-Klasse. | 7. Die verschiedenen Blau, Himmelblau, Brillantblau, Reinblau, Dunkelblau, Neublau, Echtblau, Stahlblau, Marineblau, Indigoblau, Blauschwarz, Cyanine, Azurine usw. der Benzo-, Benzoform-, Benzolicht-, Chicago-, Chloramin-, Chlorantin-, Chlorazol-, Columbia-, Kongo-, Coomassie-, Baumwoll-, Diamin-, Diamineral-, Dianil-, Dianol-, Diazanil-, Diazo-, Diphenyl-, Direkt-, Eboli-, Formal-, Indigen-, Naphtamin-, Naphtogen-, Oxamin-, Oxychlorazol-, Para-, Polyphenyl-, Renol-, Solamin-, Sulfon-, Toluylen-, Sambesi-usw.-Klasse. Autochromblau B, Cupraminbrillantblau, Diaminogen, Diazurin, Indazurin, Metazurin, Naphtazurin, Oxydiaminogen, Sulfocyanin, Tolyblau G R und 5 R. | 8. Die verschiedenen Violett und Heliotrop der Benzo-, Benzoform-, Brillantkongo-, Chloramin-, Chlorazol-, Columbia-, Diamin-, Dianil-, Dianol-, Diazo-, Diphenyl-, Direkt-, Formal-, Naphtamin-, Oxamin-, Oxydiamin-, Para-, Rosanthren-, Trisulfon-usw.-Klasse. Azomaure, Azoviolett, Benzoechtheliotrop, Chlorantinilla, Hessischpurpur. | 9. Die verschiedenen Schwarz, Echtschwarz, Tiefschwarz, Grau usw. der Benzo-, Chloramin-, Chlorazol-, Columbia-, Coomassie-, Baumwoll-, Diamin-, Diamineral-, Dianil-, Dianol-, Diazanil-, Diazo-, Diphenyl-, Direkt-, Formal-, Indigen-, Ingrain-, Isodiphenyl-, Naphtamin-, Oxamin-, Oxydiamin-, Para-, Paradiamin-, Paranil-, Pluto-, Plutoform-, Renol-, Titan-, Toluylen-, Sambesi-usw.-Klasse. Diaminneron, Melantherin. |

Tabelle III. Säurefarbstoffe und saure Beizenfarbstoffe.

Man erwärmt mit Zinkstaub und Essigsäure:

Beim Erwärmen mit Zinkstaub und Essigsäure tritt Entfärbung ein

auch mit saurem Permanganat nicht zurück: *Azo-, Nitro-, Nitrosofarbstoffe*. Man kocht Stückchen von chromierter Wolle mit Farbstofflösung und wenigen Tropfen verdünnter Ameisensäure (1:100), wäscht und kocht mit Ammoniak (1:10).

| Die Farbe wird von beiden Mustern abgezogen <i>Säurefarbstoff.</i> Die Farbe der Lösung ist: | | | | | Von der chromierten Wolle wird wieder <i>Saurer Beizenfarbstoff.</i> Die Farbe der Lösung ist: | | | |
|--|---------------------------------|---|--|---|--|---|--------------|------|
| Gelb, orange oder braun | Grün | Blau | Violett | Schwarz | Rot | Gelb, orange oder braun | Grün | Blau |
| 6. | 7. | 8. | 9. | 10. | 11. | 12. | 13. | |
| Pikrinsäure, Martiusgelb, Naphtalingelb, Säuregelb, Citronin, Naphtolgelb, Tartrazin, Tartraphenin, Xylengelb, Guineaechtgelb, Echtlitgelb, Kitongelb, Echtsäuregelb, Indischgelb, Supramingelb, Sulfongelb, Echtlitgelb, Azoflavin, Brillantgelb, Palatinlitgelb, Azosäuregelb, Normalgelb, Phenoflavin, Viktoriägelb, Metanigelb, Orange II, IV usw., Echtlitorange, Wollechlorange, Echtsäureorange, Sulfonorange, Brillantorange, Croceinorange, Säurebraun, Echtbraun, Sulfonsäurebraun, Resorcinbraun, Supraminbraun, Guineabraun, Neptunbraun, Wollbraun. | Sulfonsäuregrün, Naphtolgrün B. | Azosaureblau, Azocyanin, Azomerinblau, Azomarineblau, Brillanttuchblau, Chromazonblau, Domingoblauschwarz, Eriochechtbrilliantblau, Äthylsäureblau, Cresolblauschwarz, Lanacylblau, Naphtolblauschwarz, Naphtylaminblauschwarz, Orthocyanin, Phenylblauschwarz, Sulfonsäureblau, Tolyblau SB, SR, ST. | Azosaureviolett, Anthoninviolett, Domingoviolett, Eriochechtpurpur, Äthylsäureviolett, Echtsulfonviolett, Indoviolett, Lanacylviolett, Omegalichtviolett, Sulfonviolett, Viktoriaviolett, Wollviolett. | Säureschwarz, Agalmaschwarz, Alphanolschwarz, Amidosäureschwarz, Amidonaphtholschwarz, Amidoschwarz, Anthracitschwarz, Azosäureschwarz, Azomerinoschwarz, Biebricher Patentschwarz, Brillantschwarz, Coomassie Wollschwarz, Äthylschwarz, Echtsulfonschwarz, Guineaschwarz, Cresolschwarz, Naphtalinsäureschwarz, Naphtolschwarz, Naphtylaminschwarz, Nerol, Orthoschwarz, Palatinschwarz, Phenolschwarz, Phenylaminschwarz, Sulfonsäureschwarz, Sulfocyaninschwarz, Supraminschwarz, Tolylschwarz, Viktoriaschwarz, Wollschwarz. | Säurechromrot, Säureanthracenrot, Säurealizarinrot, Anthracenchromrot, Säurealizarinrot, Azoalizarinarmoisin, Chromechtbordeaux, Chromechtgranat, Chromotrop, Diamantrot, Eriochromrot, Eriochrombordeaux, Omega-chromrot, Oxychromgranat, Palatinchromrot, Eriochromolive, Palatinchromviolett, Anthracenchromviolett, Säurechromblau, Azochromblau, Chromechtblau, Chromotropblau, Omegachromblau. | Säurealizarinbraun, Säureanthracenbraun, Alizadinbraun, Anthracensäurebraun, Anthracenchrombraun, Chromalbraun, Chromechtbraun, Chromoxanbraun, Eriochrombraun, Monochrombraun, Oxychrombraun, Salicinchrombraun, Salicinrotbraun, Säurechromgelb, Alizadinorange, Alizarinorange, Anthracenorange, Anthracengelb, Azoalizarinorange, Azoalizarinorange, Chromechtgelb, Chromocitronin, Chromgelb, Chromorange, Diamantorange, Eriochromgelb, Eriochromphosphin, Metachromgelb, Beizenorange, Salicinorange, Eriochromgelb. | Chromgrün G. | |

| ter und gewöhnlicher Wolle (1:100) | | | Keine Entfärbung, aber Farbänderung: <i>Anthrachinon-Farbstoffe</i> Die Farbe der reduzierten Lösung ist | |
|---|---|---|---|--|
| nig oder nichts abgezogen <i>stoff.</i> ung ist: | | | Gelb, orange oder orangebraun Man setzt etwas verdünnte Natronlauge (1:20) hinzu | |
| Blau | Violett | Schwarz | Rot | |
| | | | Keine Farb- änderung | Farbe wird intensiver und blauer |
| 14. | 15. | 16. | 17. | 18. |
| Chromcyanin, Chromechtcyanin, Metachromblau, Palatinchromblau. Säurealizarinrot 2 B, Säurechromgrün, Chromechtgrün, Diamantgrün, Eriochromgrün, Echtchromgrün P, Omegachromgrün, Cypergrün, Oxychromviolett, Eriochromviolett, Säurealizarinviolett, Chromechtviolett, Monochromblau, Oxychromblau, Salicinchromblau, Salicinindigoblau. | Säurealizarinrot 2 B, Säurechromgrün, Chromechtgrün, Diamantgrün, Eriochromgrün, Echtchromgrün P, Omegachromgrün, Cypergrün, Oxychromviolett, Eriochromviolett, Säurealizarinviolett, Chromechtviolett, Monochromblau, Oxychromblau, Salicinchromblau, Salicinindigoblau. | Säurealizarinrot 2 B, Säurechromgrün, Chromechtgrün, Diamantgrün, Eriochromgrün, Echtchromgrün P, Omegachromgrün, Cypergrün, Oxychromviolett, Eriochromviolett, Säurealizarinviolett, Chromechtviolett, Monochromblau, Oxychromblau, Salicinchromblau, Salicinindigoblau. | Alizarincyanol E F, Alizarin-Saphirol, Alizarin-Direktcyanin, Alizarin Direktblau EB, E 3 B, Anthrachinonblau, Anthracyanin, Eriocyanin L M, Echthimmelblau, Brillantanthrazuröl, Alizarin-Emeraldol G, Säurealizarinrot G. | Alizarindirektblau, Alizarincyanol, Alizarinastrol, Alizarinuranol, Alizarinhimmelblau, Alizarincarmineblau, Cyananthrol, Alizariniriso, Alizarincyanolviolett, Alizarindirektviolett, Anthrachinonviolett, Alizaringerano, Alizarinrubinol, Alizarincyaninrot, Alizarinbrillantgrün, Alizarindirektgrün, Alizarinviridin. Brillantalizarinviridin, Anthrachinongrün, Anthrachinonblaugrün, Monochromgrün. |
| | | | | 19. |
| | | | | Alizarinrot S, Erweco-Alizarinsäurerot, Alizarinorange S W, Alizarincyanin, Brillantalizarincyanin, Anthracenblau S, Säurealizarinblau, Alizarindunkelgrün W, Alizarinblau S, Alizarinrot S, Alizarinblau S, Alizarinrot S, Alizarinindigoblau, Cörulein S. |

Tabelle IV. Wasser...

| Man erwärmt eine kleine Pro... | | | | | |
|--|---|---|---|--|--|
| Der Farbstoff löst sich. Die alkalische Lösung wird mit Zinkstaub gekocht, wodurch sie entfärbt (eventuell nur gelbbraun bis braun) wird. Die reduzierte Lösung wird auf Filtrierpapier gegossen | | Der Farbstoff löst sich in Alkoh... | | | |
| Die ursprüngliche Farbe kehrt wieder. Man prüft den festen Farbstoff mit Sn Cl ₂ -Reagens und Bleiacetatpapier | | Die ursprüngliche Farbe kehrt nicht wieder: Beizenfarbstoff der Nitroso- oder Azoklasse | Die Farbe bleibt unverändert Chinolinfarbstoff | Die Lösung wird auf Fi... | |
| Braunschwarzer Pb S-Fleck: Schwefelfarbstoff | kein Pb S-Fleck: Beizenfarbstoff der Anthracen-, Pyron- oder Oxazinklasse | | | Die Farbe kehrt an der Luft zurück: Azin | Die I... kehrt e... saur... KM... zurt... Triph... meth... farb... |
| 1. | 2. | 3. | 4. | 5. | 6. |
| Schwefelfarbstoffe der Auranol-, Crossdye-, Eclips-, Immedial-, Katigen-, Kryogen-, Pyrogen-, Pyrol-, Schwefel-, Thiofen-, Thion-, Thional-, Thionol- und Thioxin-Klasse. | Alizarin, Anthrapurpurin, Flavopurpurin, Purpurin, Resoflavin, Galloflavin, Alizarinschwarz, Alizarinbraun, Anthracenbraun, Anthragallo, Alizaringranat, Alizarinmarron, Alizarinblau, Anthracenblau, Alizarincyanin, Alizarinbordeaux, Brillantalizarinbordeaux, Alizarincyaninschwarz, Gallaminblau, Galloeyanin, Alizarin grün, Cörolein, Gallein. | Alizarin gelb 2 G, Anthracengelb 2 G, Russisch Grün, Gambin, Echtdruckgrün, Eisäsegrün, Resorcigrün, Dioxin, Echtrün O, Viridon FF. | Chinolingelb spritiöslich. | Nigrosin spritiöslich, Indulin spritiöslich usw. | |

unlösliche Farbstoffe.

Probe mit 5%iger Natronlauge

Farbstoffe, die nicht in Alkali. Man kocht eine Probe mit 95%igem Alkohol

Farbstoff: *Spritzfarbstoff*. Man prüft mit Zinkstaub und ...

Der Farbstoff ist unlöslich in Alkohol. Man prüft ihn mit SnCl_2 -Reagens und Bleiacetatpapier:

Farbstoff entfärbt. Man gießt sie auf Filterpapier

Kein PbS-Fleck. Man erwärmt mit 1%iger Natronlauge und etwas Hydrosulfit, wobei sich der Farbstoff auflöst:

Küpenfarbstoff

Farbe kehrt zurück mit saurem Permanganat nicht zurück: *Nitro- oder Azofarbstoff*

Pb S-Fleck: *Schwefel-Küpenfarbstoff*

Die Leuko-
verbindung ist
gelb oder hell-
orange:
Indigoide

Die Leuko-
verbindung ist
dunkelfarbig:
*Anthracen-
farbstoffe und
einige Indigoide*

| | 7. | 8. | 9. | 10. |
|-----------------|--|---|--|---|
| Spritzblau usw. | Sudan, Buttergelb, Cerasinorange, Ögelb, Ölorange, Tuscalinorange, Pigmentchlorin, Litholechtgelb, Pigmentchromgelb, Cerasinrot, Litholechtorange, Litholechtscharlach, Autolrot, Helioechtrot, Hansagelb, Hansarot, Lackrot, Sitarachtrot, Pigmentorange, Pigmentrot, Pigmentbordeaux, Permanentrot, Pigmentpurpur, Ölscharlach, Ölrot. | Hydron-blau, -braun, -dunkelblau, -olive, -violett. Cibanon-schwarz, -blau, -braun, -grün, -olive. Indanthrenolive. Algol-braun B, -olive, -dunkelgrün, Leukol-braun, -dunkelgrün. Helindon-schwarz, -orange D, -blau 3 R. Indocarbonschwarz. | Küpenfarbstoffe der Ciba-, Helindon- und Thioindigo-Klasse. Indigo, Bromindigo, Brillantindigo usw., Alizarinindigo, Alizarinindigrot, Alizarinindigograu, Algolscharlach (Anthrachinonderivat SJ 815), Thioindongrün, Küpenrot. | Küpenfarbstoffe der Algol- und Indanthren-Klasse. Cibanonorange, Anthraflavin, Helindonorange GRN, Helindonschwarz G, 2 RG, Helindongelb RN, Helindonbraun AN, CR, Leukolbraun B, Leukoldunkelgrün B, Leukogelb G, Sirusgelb, Helioechtgelb, Helioechtrosa. Indigoide sind: Helindon-echtscharlach C, Cibascharlach, Ciba-indigogelb 3 G, Cibagelb G, 2 R, 5 R, Cibarot R, Cibabraun R. |

| | | | | | |
|---|---|---|--------------------------|---|---|
| Es wird viel Farbe abgezogen: <i>Basischer Farbstoff.</i> Man kocht mit Hydrosulfit AX oder B | | | | | D |
| Nicht oder nur wenig entfärbt. Man behandelt die Faser mit kalter konz. H ₂ SO ₄ | | | | | Viel F bleibt |
| Grüne fluoreszierende Lösung: <i>Acridin-gruppe</i> | Farblose Lösung. <i>Ketonimide und Thiazole.</i> Man kocht die Faser mit verd. Salzsäure (1:10) | | | Entfärbt. Farbe wird weder durch Luft noch durch Persulfat wiederhergestellt: <i>Azo-farbstoff</i> | Farbton bleibt unverändert: <i>Chinolin oder Pyron-gruppe</i> |
| | Faser und Lösung farblos: | Faser und Lösung blaßgelb: | Faser und Lösung orange: | | |
| 1. Phosphin, Benzoflavin, Coriphosphin, Rheonin, Patentphosphin, Acridinorange, Acridingelb, Flavophosphin, Aurophosphin, Diamantphosphin, Brillantphosphin usw. | 2. Auramin. | 3. Thioflavin T, Methylengelb H, Rhodulingelb. | 4. Rhodulinorange N. | 5. Chrysoidin, Tanninorange, Janusgelb, Azophosphin, Neuphosphin usw. | 6. Chinolingelb, Chinalingelb, Uranin, Eosinorange usw. und Curcuma. |

Tabelle V. Gelb und Orange auf Wolle.

Man kocht zweimal je eine Minute mit 5^o/iger Essigsäure aus

Der Farbstoff wird wenig oder nicht abgezogen: Säure-, Küpen-, Beizen- oder subst. Farbstoff. Man kocht zweimal in weißer Baumwolle. Der NH₃-Auszug wird aufbewahrt

| Farbe wird abgezogen, aber die Baumwolle weiß: Säurefarbstoff. Kochen mit Hydro-sulfat A X oder B | | | | Farbstoff wenig oder nicht abgezogen: Küpen-, Beizen- oder subst. | | | | | |
|--|--|---|--|---|--|---|---|--|--|
| Entfärbung. Farbe wird durch Luft oder Persulfat nicht wiederhergestellt: Azo- oder Nitrofarbstoff. Zusatz von konz. Salzsäure zum NH ₃ -Extrakt | | | | Farbton nicht oder nur wenig verändert. Man prüft auf Beizen. | | Entfärbt. Farbe kehrt an der Luft oder rascher mit Persulfat zurück. 2 Minuten mit 5 ^o /iger Natriumacetatlösung und weißer Baumwolle kochen | | Entfärbt zur | |
| Farbe nicht verändert | Lösung wird farblos bis blaßgelb | Lösung wird rot oder orangefrot | Lösung wird violett oder violettrot | Beize vorhanden <i>Oxyketonfarbstoff</i> | Keine Beize. <i>Subst. Thiazolfarbstoff.</i> Bestätigen durch Kochen mit 5 ^o /igem Na-acetat und weißer Baumwolle. Letztere wird angefärbt | Baumwolle bleibt weiß: <i>Indigoide Küpenfarbstoff.</i> Bestätigung durch Anilinauszug und Sublimation | Baumwolle wird angefärbt: <i>Subst. Stilbenfarbstoff</i> | Beize mit 5% weiß | |
| 7. | 8. | 9. | 10. | 11. | 12. | 13. | 14. | 15. | |
| Orange G, 2 G, GT, R, usw. Croceinorange, Tartrazin, Flavazin, Hydrazingelb, Echtlechtgelb und -orange, Echtlechtgelb, Wollethorange, Guineatechtgelb, Xylengelb u. -lichtgelb, Tartraphenin, Kitongelb, Supramingelb usw. | Naphtholgelb S, Martiusgelb, Naphthylamingelb, Naphthalingelb, Citronin A usw. | Indischgelb, Echthgelb, Brillantgelb S, Curcumin, Orange II, Palatinlichtgelb, Wollechtgelb, Azosäuregelb, Azogelb usw. | Metanilgelb, Viktoriengelb, Orange IV, MN, MNO, N etc. | Fiscetin, Morin, Gelbholz, Quercitron, Wau, Flavin, Alizaringelb A, C, Galloflavin usw. | Thioflavin S, Diaminechtgelb B, FF, M, Sulfin, Primulin, Chloramingelb, Brillantreingelb, Chlorazolechtgelb, Thiazolgelb, Claytongelb, Chlorophenin, Dianilreingelb HS, Naphthaminreingelb G, Diphenylechtgelb, Triazolechtgelb, Columbiagegelb, Oxydianilgelb, Oxydianilgelb, Mimosagegelb usw. | Helindongelb und -orange, Cibagegelb und -orange, Cibaindigogelb 3 G, Thioindigogelb und -orange usw. | Curcumin S, Mikadogelb, Goldgelb und -orange, Direktgelb, Stilbengelb, Diaminechtgelb A, AR, Diaminorange D, Dianildirektgelb S, Chloraminorange, Naphthamingelb, Diphenylchryson; Diphenylcitronin, Sonnen-gelb, Polyphenylgelb usw. | Säurealizaringelb, Eriochromgelb, Eriochromphosphin, Alizaringelb G, 2 G, 3 G, K, Flavazol, Diamantflavin, Anthracen-gelb, Alizarin-gelb, Chrome-echtgelb, Echtlechtgelb | |

| | | | |
|---|--|--|---|
| | | Minute mit verd. Ammoniak (1 : 100) und einer Probe | |
| | | st. Farbstoff. Man kocht mit Hydrosulfit AX oder B | |
| | | bt. Farbe kehrt mit Luft oder Persulfat nicht rück: Azofarbstoff. Man prüft auf Beize (Cr) | |
| vorhanden. 2 Minuten %oigem Na-acetat und er Baumwolle kochen | | Keine Beize. Subst. Azofarbstoff. Bestätigung durch Anfärbung weißer Baumwolle beim Kochen mit 5 %oiger Na-acetatlösung | Farbe wird gelbbraun oder braun: Alizarin-klasse. Beize vorhanden |
| Baumwolle weiß: Beizenstoff | Baumwolle angefärbt: Subst. Beizenstoff | | |
| 15. beizengelb, Diamantgelb, Chromgelb, Chromorange usw. | 16. Autochromorange, Mercetorange 2 R, Mercetorange 2 R, Salzinorange G, Salzingelb G, Metachromgelb usw. | 17. Chrysophenin, Chrysin, Diaminechtgelb 3 G, Diamingelb N, Benzoechtgelb und -orange, Congoorange, Baumwollgelb, Carbazolgelb, Plutoorange, Cresotingelb, Pyraminorange, Toluylengelb und -orange, Orange 1A, Hessisch-Gelb, Diamilorange, Triazolgelb G, Sulfongelb und -orange usw. | 18. Alizarinrot S usw. auf Sn, Alizarinorange SW auf Cr, Cr, Al, Sn. |

| | | | | | |
|---|--|---------------------------------|---|--|---|
| <p>Viel Farbstoff wird abgezogen: <i>Basischer Farbstoff oder lösliches Rotholz.</i> Man kocht zweimal 1 Minute mit verd. Alkohol (1:1)</p> | | | | | |
| <p>Viel Farbstoff wird abgezogen: <i>Basischer Farbstoff.</i> Man kocht mit Hydrosulfit A X</p> | | | | | |
| <p>Farbe un- verändert: <i>Pyron- klasse</i></p> | <p>Entfärbt. Farbe kehrt an der Luft zurück. Behandle die ursprüngliche Faser mit kalter konz. H₂SO₄</p> | | <p>Entfärbt. Farbe kehrt nicht an der Luft, aber mit Persulfat zurück: <i>Triphenyl- methan- klasse</i></p> | <p>Entfärbt. Farbe kehrt durch Luft oder Persulfat nicht zurück: <i>Azofarb- stoff</i></p> | <p>Ohne Einwirkung Al oder C in der Asche nachweisbar. Farb wird bei Kochen mit verdünntem NH₃ viel blauer</p> |
| | <p>Faser und Lösung grün: <i>Azin</i></p> | <p>Faser und Lösung violett</p> | | | |
| 1. | 2. | 3. | 4. | 5. | 6. |
| Rhodamine, Irisamin, Anisolin, Rosazein, Rhodulinrosa usw. | Safranin, Indulinscharlach, Rhodulinrot, Diazinrot, Brillantrhodulinrot, Brillantrhodulinviolett R, Brillantsafranin usw. | Orseille. | Fuchsin, Magenta, Diamantfuchsin, Neufuchsin, Cerise usw. | Janusrot. | Lösliche Rotholzextrakte. |

Tabelle VI. Rot auf Wolle.

Man kocht zweimal 1 Minute mit 5%iger Essigsäure

Wenig oder kein Farbstoff wird abgezogen: *Säure-, Küpen-, Beizen- oder subst. Farbstoff.* Man kocht
und einem Stück weißer Baumwolle

Viel Farbe wird abgezogen, aber Baumwolle bleibt weiß: *Säurefarbstoff.*
Kochen mit Hydrosulfit A X.

Farbe teilweise abgezogen, Wolle wird blauer. Kochen mit Hydrosulfit A X.

Wenig oder keine Farbe wird abgezogen, Wolle bleibt weiß. Entfärbt oder Farbumschlag. Farbe kehrt an der Luft zurück: *Indigoide Küpenfarbstoff.* Durch Anilinauszug und Sublimation bestätigen

| | | | | | | | |
|---|--|--|--|--|--|--|--|
| Farbe unverändert: <i>Pyronklasse.</i> Beim Ansäuern des NH ₃ -Auszugs kein Verschwinden der Fluoreszenz | Entfärbt. Farbe kehrt an der Luft wieder: <i>Azin</i> | Entfärbt. Farbe kehrt nicht an der Luft, aber mit Persulfat zurück: <i>Triphenylmethan-klasse</i> | Entfärbt. Farbe kehrt auch mit Persulfat nicht zurück: <i>Azofarbstoff.</i> Ursprüngliche Färbung mit verdünntem Dichromat kochen | Farbe wird gelb; an der Luft kehrt ursprüngliche Farbe langsam zurück: <i>Anthrachinon-klasse</i> | Farbe unverändert. <i>Pyron-klasse, (Eosine).</i> NH ₃ -Auszug fluoreszierend, beim Ansäuern verschwinden der Fluoreszenz | Farbe wird gelb. Ursprüngliche Farbe an der Luft nicht wiederhergestellt. Sn nachweisbar | Farbe unverändert. <i>Pyron-klasse, (Eosine).</i> NH ₃ -Auszug fluoreszierend, beim Ansäuern verschwinden der Fluoreszenz |
| | | | Farbe unverändert | Wird blauviolett oder dunkel marron | | | |

| | | | | | | | | | |
|---|------------------------|---|--|-------------------------|------------------|---|----------------------|---|------------|
| 7. | 8. | 9. | 10. | 11. | 12. | 13. | 14. | 15. | 16. |
| Säure-Eosine und Säure-Rhodamine, z. B. Echtsäureeosin, Echtsäurephloxin, Säurerhodamin, Säurerosamin, Xylenrot, Brillantkitonrot, Sulforosazein usw. | Rosindulin, Azokarmin. | Säurefuchsin, Säuremagenta, Echtsäurerot A. | Palatinscharlach, Xylidinponceau, Viktoriascharlach, Lanafuchsin, Sorbinrot, Biebricher Säurerot, Krystallscharlach, Krystallponceau, Echttrot, Croceinscharlach, Biebricher Scharlach, Wollrot, Tuchrot, Wollscharlach, Acetylrot, Amidonaphtholrot, Eriocarmin, Eriorubin, Azosäurerot, Guineaechttrot, Echtsäurecochenille usw. | Chromotrop, Azofuchsin. | Alizarinrubinol. | Eosin, Eosinscharlach, Phloxin, Erythrosin, Rose bengale usw. | Cochenillescharlach. | Helindonrot, -scharlach, -echtscharlach, -rosa, Cibarot, Cibascharlach, Thioindigorot, Thioindigoscharlach, Küpenrot usw., Charakteristische Färbungen der Küpen, (gelb bis bordeauxviolett). | Sandelholz |

...cht zweimal 1 Minute mit verdünntem NH₃

...e Farbe abgezogen: *Küpen-, Beizen- oder subst. Farbstoff.*
Kochen mit Hydrosulfit A X

| | | | |
|---|--|--|---|
| ...ärbt. ...e ...erst ...ersul- ...rück. ...er Cr ...h- ...bar | Entfärbt. Farbe kehrt auch mit Persulfat nicht zurück: <i>Azo</i> farbstoff. Prüfung auf Cr. | | Farbe wird langsam orange bis orangebraun. Ursprüngliche Farbe durch Persulfat wiederhergestellt. Metallbeize vorhanden. <i>Alizarin</i> klasse |
| | Cr vorhanden. 3 Min. Kochen mit 5%igem Na-acetat und weißer Baumwolle | Kein Cr vorhanden: <i>Subst. Farbstoff.</i> Beständigen durch Kochen mit 5%igem Na-acetat und weißer Baumwolle | |
| Baumwolle bleibt weiß: <i>Saurer Beizenfarbstoff</i> | Baumwolle angefärbt. <i>Subst. Beizenfarbstoff</i> | | |

| | | | | |
|----|---|--|---|--|
| 5. | 17. | 18. | 19. | 20. |
| | Anthracenrot, Säurealizarinrot, Eriochromrot, Eriochrombordeaux, Eriochromgranat, Oxychromgranat, Diamantrot, Palatinchromrot, Omegachromrot usw. | Anthracenrot, Säureanthracenrot, Autochromrot, Salicinrot, Chromechtrot usw. | Diamin, Benzo-, Dianil-, Chlorazol, Naphtamin- usw. rot-, -scharlach-, -echtscharlach. Erika, Geramin, Benzopurpurin, Walkrot, Walkscharlach usw. | Alizarinrot W, J W S, S, S B, P S usw., Erweco Alizarinsäurerot S B. |

| | | | | |
|---|---|---|--|--|
| <p>Viel Farbstoff wird abgezogen: <i>Basischer Farbstoff</i> <i>oder löslicher Rotholzextrakt.</i></p> <p>Man kocht zweimal 1 Minute mit verdünntem Alkohol (1 : 1)</p> | | | | Viel Farbe w |
| <p>Viel Farbstoff wird abgezogen: <i>Basischer Farbstoff.</i></p> <p>Man kocht mit Hydrosulfit AX</p> | | <p>Ohne Einwirkung. Cr oder Al in der Asche. Farbe wird beim Kochen mit verdünntem NH₃ viel blauer</p> | <p>Entfärbt. Farbe kehrt an der Luft zurück. <i>Azin, Oxazin oder Thiazin</i></p> | <p>Entfärbt. Man k</p> |
| <p>Entfärbt. Farbe kehrt an der Luft zurück: <i>Azin, Oxazin oder Thiazin</i></p> | <p>Entfärbt. Farbe kehrt nicht an der Luft, aber mit Persulfat zurück: <i>Triphenylmethanklasse.</i></p> | | | <p>Viel Farbsgezogen, bleibt farbhandelt die Färbung m H</p> |
| 1. | 2. | 3. | 4. | 5. |
| <p>Neutralviolett, Rhodulinviolett, Rhodulinheliotrop, Rosolan, Methylenviolett, Methylenheliotrop, Taminheliotrop, Irisviolett usw.</p> | <p>Methylviolett, Äthylviolett, Krystallviolett, Benzylviolett, Brillantviolett usw.</p> | <p>Löslicher Rotholzextrakt.</p> | <p>Echtblau R, rotstichige Induline usw.</p> | <p>Einige rötliche Säurevioletts, z. B. 4 RS, 5 RS, Rotviolett 4 RS usw.</p> |

Tabelle VII. Purpur und Violett auf Wolle.

Man kocht zweimal 1 Minute mit 5^o/oiger Essigsäure

Wenig oder kein Farbstoff wird abgezogen: Säure-, Küpen-, Beizen- oder subst. Farbstoff. Man kocht zweimal 1 Minute mit 5^o/oiger Essigsäure und weißer Baumwolle

Wenig abgezogen, aber die Baumwolle bleibt weiß: Säurefarbstoff. Man kocht mit Hydrosulfit AX

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|--|--|---|
| Farb- stoff wird ab- gelöst. Man be- urteilt kalter konz. Na ₂ SO ₄ | Wenig Farbstoff wird ab- gezogen. Man betupft die ursprüngliche Färbung mit kalter konz. Salzsäure | Entfärbt. Farbe kehrt auch mit Persulfat nicht zurück. <i>Azo</i> farbstoff. | Farbe wird orange-gelb, geht darauf mit Persulfat in Violett- braun über. <i>Anthrachinon-</i> <i>klasse</i> | Farbe un- verändert. <i>Pyron-</i> <i>klasse.</i> Cr nachweis- bar | Entfärbt. Farbe kehrt an der Luft zurück: Man prüft auf Metallbeizen | Beize anwesend. <i>Azin, Oxazin</i> oder <i>Thiazin</i> | Beize fehlt. <i>Indigo</i> der <i>Küpen</i> farb- stoff. Bestätigung durch Anilin- Auszug und Sublimation | Ent- farbt. Luft mit P zu <i>Triphenyl-</i> <i>methan-</i> anw |
|---|---|---|---|---|---|--|--|---|

| b | Sie wird rötlich-braun | Unverändert | Gelber Fleck | | | | | | |
|---|--------------------------------|--|--|---|---|----------|---|---|--|
| | 6. | 7. | 8. | 9. | 10. | 11. | 12. | 13. | |
| | Rotsichtige Wasserblau-Marken. | Pyronfarbstoffe wie Echtsäurevioletts, Violamine, Säureviolett 4R usw. | Säureviolett, Alkaliviolett, Guineaviolett, Formylviolett, Kitonviolett usw. | Lanacylviolett, Azosäureviolett, Indoviolett, Sulfonviolett, Victoriaviolett, Eriochtpurpur, Wollviolett. | Anthrachinonviolett, Alizarindirektviolett, Alizarin-Irisol, Alizarincyanolviolett, Erweco-Alizarinsäureblau. | Gallein. | Galloyanin, Prune, Cölestinblau, Corein | Helindonviolett, Cibaviolett, Cibaheliotrop, Thioindigoviolett usw. | |

... mit wäßrig-alkoholischem NH₃ (1 : 100)

... abgezogen: *Küpen-, Beizen- oder subst. Farbstoff.*
... mit Hydrosulfit A X.

| | | | | |
|---|--|---|--|--|
| ... färbt. ... kehrt ... an der ... , aber ... ersulfat ... rückt. ... phenyl- ... nklasse. ... Cr ... esend | Entfärbt. Farbe kehrt auch mit Persulfat nicht zurück: <i>Azo</i> farbstoff. Man prüft auf Cr | | Farbe wird orange-braun oder braun: <i>Alizarin</i> klasse. Beize vorhanden. Man kocht die ursprüngliche Färbung mit verdünnter Salzsäure (1 : 10) | |
| | Cr anwesend. <i>Saurer Beizenfarb- stoff.</i> | Cr fehlt. <i>Substan- tiver Farbstoff.</i> Bestätigung durch Kochen mit 5%igem Na-acetat und Baumwolle; diese färbt sich | Faser und Lösung orange | Faser und Lösung rotbraun bis violettbraun |

| | | | | |
|---|--|---|--|--|
| 14. Cromogenviolett, Metachromviolett, Chromviolett. | 15. Säurealizarinviolett, Säurechromviolett, Eriochromviolett, Patatinchromviolett, Oxychromviolett. | 16. Diamin-, Benzo-, Dianil-, Columbia-, Chlorazol-, Naphthamin-, Direkt-, Chlorantin- usw. -violets. | 17. Alizarinrot S. usw. auf Fe-beize. | 18. Alizarinbordeaux, Alizarinmarron. |
|---|--|---|--|--|

| <p>Viel Farbe wird abgezogen: <i>Basischer Farbstoff oder Blauholz.</i> Man kocht zweimal 1 Minute mit verd. Alkohol (1 : 1)</p> | | | <p>Wenig oder kein Farbstoff</p> | | | | |
|--|--|--|--|---|--|--|---|
| <p>Viel Farbstoff wird abgezogen: <i>Basischer Farbstoff.</i> Kochen mit Hydrosulfit AX; entfärbt</p> | | | <p>Ohne Einwirkung. Al oder Cr in der Asche. Beim Betupfen mit Salzsäure ziegelrot</p> | <p>Entfärbt. Farbe kehrt an der Luft zurück: <i>Azin, Oxazin, Thiazin, Indigo- sulfosäure, Berliner Blau</i></p> | | <p>Entfärbt der Lu Tr</p> | |
| <p>Farbe kehrt an der Luft zurück: <i>Azin, Oxazin oder Thiazin</i></p> | <p>Farbe kehrt nicht an der Luft, aber mit Persulfat zurück: <i>Triphenyl- methan- klasse</i></p> | <p>Wird an der Luft violett: <i>Safranin- Azo- farbstoff</i></p> | | <p>Der NH₃-Auszug ist blau; auf Na OH-Zu- satz wird er</p> | <p>Der NH₃-Aus- zug ist farblos. Fe in der Asche</p> | <p>NH₃-Au- Faser w H₂ SO₄</p> | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| <p>Methylenblau, Nilblau, Capriblau, Cresylblau, Medolablau, Neumethylenblau, Diphenblau usw.</p> | <p>Nachtblau, Viktoriablau, Setocyanin, Setoglaucin, Türkis- blau usw.</p> | <p>Janusblau, Diazinblau, Indoinblau, Janusdunkelblau, Naph- tintdon usw.</p> | <p>Blauholz.</p> | <p>Indigokarmin, Indigoextrakt.</p> | <p>Thiocarmin, Echtblau, Indulin, Säurecyanin, Bleu fluores- cent, Lazulinblau usw.</p> | <p>Berlinerblau.</p> | <p>Wollblau, Cyanol FF, Intensivblau usw.</p> |

Tabelle VIII. Blau auf Wolle.

Man kocht zweimal 1 Minute mit 5⁰/oiger Essigsäure

wird abgezogen: Säure-, Küpen-, Beizen- oder Subst. Farbstoff. Man kocht zweimal 1 Minute mit verd. NH₃ (1:100)

aber Baumwolle bleibt weiß: Säurefarbstoff.
n mit Hydrosulfit AX

Farbe kehrt nicht an
ft, aber mit Persulfat
zurück:

iphenylmethanklasse

szug ist blau.
ird mit konz.
kalt behandelt

| | | | | | | | | | | | | | |
|--|---------------------------------------|---|---|--|--|--|--|----------------|-------------|---|--|-----------|---|
| | Faser und Lösung farblos bis blaßgelb | NH ₃ -Auszug farblos, beim Ansäuern blau | Entfärbt. Farbe kehrt auch mit Persulfat nicht zurück: Azofarbstoff | Keine Entfärbung, sondern Farbumschlag: Anthrachinonklasse. Farbe der reduzierten Faser ist: | rotviolett, wird durch Persulfat wiederhergestellt | gelb bis orangebraun, wird durch Persulfat wiederhergestellt | Farbe unverändert oder etwas dunkler: Anthrachinonklasse. Man prüft auf Cr-Beize | Beize anwesend | Beize fehlt | Entfärbt. Farbe kehrt an der Lu Prüfung auf Beizen. | Beize anwesend. Azin, Oxazin, Thiazin. Man behandelt die Faser mit kalter konz. H ₂ SO ₄ | B Man Fas | Blau Lösung hinter sublimbare Rückstände Indigo Küpenfarbst |
|--|---------------------------------------|---|---|--|--|--|--|----------------|-------------|---|--|-----------|---|

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----|---|-----|--|-----|--|-----|--|-----|---|-----|--|-----|--------------------|-----|--|-----|---|-----|---|-----|--|
| 9. | Patentblau, Neupatentblau, Neptunblau, Xylenblau, Brillant-säureblau, Kitonblau, Erioglaucin, Eriocyanin, Eriochlorin, Cyanol, Cyanin, Echtsäureviolett 10 B, Cyanogen usw. | 10. | Wasserblau, Alkaliblau, Chlorazolbrillantblau 14 B, Isaminblau 8 B, Betaminblau 8 B, Brillantdianilblau 6 G, Brillant-himmelblau 8 G, Direktblau 12 B usw. | 11. | Lanacylblau, Azosäureblau, Azomerinblau, Azomarineblau, Chromazonblau, Azocyanin, Orthocyanin usw. | 12. | Alizarin-Saphiro, -direktblau EB und E 3 B, -cyanol EF, Anthracyanin, Brillantanthrazuro, Eriocyanin LM, Echthimmelblau usw. | 13. | Alizarin-astrol, -uranol, -direktblau B, -cyanol B, -himmelblau, Cyananthrol, Anthrachinonblau usw. | 14. | Alizarincyanin, Brillantalizarincyanin, Anthracenblau, Alizarin-Indigoblau, Säurealizarinblau 2 B und GR, usw. | 15. | Indanthrenblau WB. | 16. | Brillantalizarinblau, Merceroibrillantblau, Indochromin usw. | 17. | Galloycyanin, Cölestimblau, Corein, Prune, Gallaminblau, Delphinblau, Brillantdelphinblau, Indalizarin, Lanoglaucin, Ultracyanin, Ultraviolett usw. | 18. | Eriochromazurol. Eriochromcyanin, Chromalblau, Chromoxanblau usw. | 19. | Indigo, Helindonblau 3 G und 2 B, Cibablau, Thioindigo-blau usw. |
|----|---|-----|--|-----|--|-----|--|-----|---|-----|--|-----|--------------------|-----|--|-----|---|-----|---|-----|--|

und weißer Baumwolle. Der Ammoniak-Auszug wird aufbewahrt

Küpen-, Beizen- oder Subst. Farbstoff. Kochen mit Hydrosulfit AX

| ft zurück. | | Entfärbt. Farbe kehrt nicht an der Luft, aber mit Persulfat zurück: <i>Triphenylmethanklasse.</i> Man prüft auf Beizen | | Entfärbt. Farbe kehrt auch mit Persulfat nicht zurück: <i>Azofarbstoff.</i> Man prüft auf Beizen | | Farbe wird braun, an der Luft wieder blau: <i>Alizarin-klasse.</i> Beize anwesend | |
|--|--|--|-------------|--|---|---|--|
| eize fehlt. erwärmt die er mit Anilin | | | | Beize anwesend. 3 Minutem mit 5 ⁰ /oigem Na-acetat und weißer Baumwolle kochen | | Beize fehlt. <i>Subst. Farbstoff.</i> Bestätigung durch Kochen mit 5 ⁰ /oigem Na-acetat und weißer Baumwolle. Baumwolle wird gefärbt | |
| e g; läßt ier- en d. ider n- off | | Farblose Lösung. <i>Pyronfarbstoff</i> | | Baumwolle bleibt weiß. <i>Saurer Beizenfarbstoff</i> | Baumwolle angefärbt. <i>Subst. Beizenfarbstoff</i> | | |
| | | Beize anwesend | Beize fehlt | | | | |
| 20. | | 21. | | 22. | | 23. | |
| Echtsäureblau R, Violamin 3 B. | | Chromblau. | | Brillantwalkblau B. | | Cyperblau, Chromotropblau, Säurechromblau, Chromecht- blau, Anthracenchromblau, Echtbeizenblau, Salicinchrom- blau, Monochromblau usw. | |
| 24. | | 25. | | 26. | | | |
| Autochromblau. | | Diamin, Benzo-, Dianil-, Chicago-, Chlorazol-, Naphtamin- usw.-Blau und -Himmelblau, Sulfonsäureblau, Sulfon- cyanin, Sulfonazurin, Ertioechtblau SWR, Tolylblau GR extra, 5 R extra usw. | | Alizarinblau (Anthracinolin-Klasse). | | | |

| <p>Viel Farbe wird abgezogen: <i>Basischer Farbstoff</i> Man kocht mit Hydrosulfit AX.</p> | | | <p>Wenig oder kein Farbstoff</p> <p>Viel Farbe wird abgezogen: <i>Säurefarbstoff.</i> Man</p> | | |
|--|---|--|--|---|--|
| <p>Entfärbt. Wird an der Luft dunkelviolett: <i>Safranin-Azofarbstoff</i></p> | <p>Entfärbt. Ursprüngliche Farbe kehrt an der Luft zurück: <i>Azin, Oxazin oder Thiazin</i></p> | <p>Entfärbt. Farbe kehrt nicht an der Luft, aber mit Persulfat zurück: <i>Triphenylmethan-Klasse</i></p> | <p>Entfärbt. Farbe kehrt an der Luft zurück: <i>Azin, Oxazin oder Thiazin</i></p> | <p>Entfärbt. Farbe kehrt nicht an der Luft, aber mit Persulfat zurück: <i>Triphenylmethan-Klasse</i></p> | <p>Fa a K nic Az</p> |
| <p>1. Janusgrün, Diazingrün</p> | <p>2. Methylengrün (an der Luft blau werdend), Caprigrün, Azingrün, Echtgrün M usw.</p> | <p>3. Malachitgrün, Brillantgrün, Echtgrün, Setoglaucin, Solidgrün, Chinagrün, Neuechtgrün usw.</p> | <p>4. Azingrün S.</p> | <p>5. Säuregrün, Lichtgrün, Guineagrün, Wollgrün, Neptungrün, Naphthalingrün, Alkalechtgrün, Cyanolechtgrün, Agalmagrün, Erioviridin, Eriogrün, Brillantwalkgrün B, Nachtgrün usw.</p> | |

Tabelle IX. Grün auf Wolle.

| Man kocht zweimal 1 Minute mit 5%iger Essigsäure | | | | | | | | | | | | | |
|---|--|--|-----------------------|---|--|--|---|---|--|---|---|--|--|
| Stoff wird abgezogen: Säure-, Küpen-, Beizen- oder Subst.-Farbstoff. Man kocht zweimal 1 Minute mit verdünntem Ammoniak | | | | | | | | | | | | | |
| Man kocht zweimal 1 Minute mit verdünntem Ammoniak, aber Baumwolle bleibt weiß: Man kocht mit Hydrosulfit AX. | | | | | | | | | | | | | |
| Keine Entfärbung, aber Farbumschlag: <i>Anthrachinongruppe</i> Farbe der reduzierten Faser ist: | | Entfärbt. Farbe kehrt an der Luft zurück. Man prüft auf Beizen | | | | Entfärbt. Farbe kehrt auch mit Persulfat zurück: <i>Azo- oder Nitrosofarbstoffe</i> Man prüft auf Beizen | | | | Entfärbt. Farbe kehrt auch mit Persulfat zurück: <i>Triphenylmethan-Klasse</i> Man prüft auf Beizen | | | |
| rotviolett, mit Persulfat blaugrün | | orange, mit Persulfat graugrün | | Beize vorhanden <i>Oxazin oder Thiazin</i> | | Beize fehlt <i>Indigoider Küpenfarbstoff</i> Bestätigung durch Anilin-Auszug und Sublimation | | Entfärbt. Farbe kehrt nicht an der Luft, aber mit Persulfat zurück: <i>Triphenylmethan-Klasse</i> Cr anwesend | | Beize vorhanden. Man kocht 3 Minuten mit 5%igem Na-acetat und weißer Baumwolle | | Baumwolle bleibt weiß. Man kocht die ursprüngliche Faser mit konz. Salzsäure | |
| | | | | | | | | | | Faser und Lösung hellbraun: <i>Nitroso-Klasse</i> | Farbe der Faser unverändert oder blauer: <i>Azo-Klasse</i> | Baumwolle angefärbt <i>Subst. Beizenfarbstoff</i> | |
| 6. | 7. | 8. | 9. | 10. | 11. | 12. | 13. | 14. | | | | | |
| Sulfonsäuregrün, Mischungen von blauen Azofarbstoffen mit Gelb. | Alizarinemeraldol, Alizarindirektgrün. | Antrachinongrün, Alizarincyaningrün, Alizarinbrillantgrün, Echtsäuregrün RH, Anthrachinonblaugrün. | Alizaringrün B und G. | Cibagrün, Helindongrün G. | Chromoxangrün, Chromgrün, Echtchromgrün usw. | Naphtolgrün B, Gambine, Dioxin, Chromgrün G usw. | Diamantgrün B und 3 G, Chromoxalgrün, Cypergrün, Omega-chromgrün, Eriochromgrün H und L, Säurechromgrün, Chromechtgrün usw. | Diamantgrün 2 S, Chrompatentgrün N, Merceroigrün usw. | | | | | |

| | | | |
|--|--|--|--|
| moniak (1 : 100) und einem Stück weißer Baumwolle | | | |
| <i>st. Farbstoff.</i> Man kocht mit Hydrosulfit AX. | | | |
| Farbe nicht zurück: <i>st. Farbstoff</i> | | Farbe wird orange oder orangebraun <i>Alizarin-Klasse</i> | |
| Beize fehlt <i>Subst. Farbstoff</i> Bestätigung durch Kochen mit 5%igem Na-acetat und weißer Baumwolle | Farbe wird rotviolett. Ursprüngliche Farbe kehrt mit Persulfat zurück. Cr anwesend | Ursprüngliche Farbe kehrt an der Luft zurück. Beize anwesend | Ursprüngliche Farbe kehrt erst mit Persulfat zurück. Cr anwesend |
| 15. Diamin-, Benzo-, Dianil-, Columbia-, Chlorazol-, Naphtamin- usw.-grün. | 16. Eriochromverdon, Säurealizarin-grün. | 17. Cörulein, Alizarin-grün S, Alizarindunkelgrün W. | 18. Alizarincyanin-grün, Alizarinviridin, Brillantalizarin-viridin usw. |

Tabelle X. Bra

| | | Man kocht zweimal 1 Minute | | |
|---|---|---|--|--|
| Viel Farbe wird abgezogen: <i>Basischer Farbstoff.</i> Man kocht mit Hydrosulfit AX | | Wenig oder keine Farbe wird abgezogen: Man kocht zweimal 1 Minute | | |
| Entfärbt; an der Luft violett werdend: <i>Safranin-Azofarbstoff</i> | Entfärbt. Farbe kehrt an der Luft oder mit Persulfat nicht zurück: <i>Azofarbstoff</i> | Viel Farbe wird abgezogen: <i>Säurefarbstoff.</i> Beim Kochen mit Hydrosulfit AX entfärbt; Farbe kehrt an der Luft oder mit Persulfat nicht zurück: <i>Azofarbstoff</i> | Wenig oder keine Farbe wird abgezogen: Man kocht zweimal 1 Minute | |
| | | | Baumwolle bleibt weiß: <i>Indigoider Küpfenfarbstoff</i> | Baumwolle angefärbt: <i>Subst. Stilbenfarbstoff</i> |
| 1. | 2. | 3. | 4. | 5. |
| Diazinbraun. | Bismarckbraun, Janusbraun, Tanninbraun. | Säurebraun, Echtraun, Resorcinbraun, Supraminbraun, Guinea-braun, Solidbraun, Sulfonsäurebraun, Neptunbraun, Wollbraun usw. | Helindonbraun, Cibabraun, Thioindigobraun usw. | Mikadobraun. |

braun auf Wolle.

... mit 5 0/0iger Essigsäure

... abgezogen: Säure-, Küpen-, Beizen- oder subst. Farbstoff.
 ... einmal 1 Minute mit verd. Ammoniak (1 : 100)

... die Farbe wird abgezogen: Küpen-, Beizen- oder subst. Farbstoff
 Man kocht mit Hydrosulfit AX

| ...at ...en | Entfärbt. Farbe kehrt nicht an der Luft, aber mit Persulfat zurück | Entfärbt. Farbe kehrt auch mit Persulfat nicht zurück: <i>Azogruppe.</i> Man kocht 2 Minuten mit 5 0/0 igem Na-acetat und weißer Baumwolle | | Farbe der Faser unver- ändert. Man kocht mit verdünnter Salzsäure (1 : 10) | |
|----------------|--|--|---|---|---|
| ...f | | Baumwolle bleibt weiß; Cr vorhanden : <i>Saurer Beizenfarbstoff</i> | Baumwolle an- gefärbt ; Cr kann vorhan- den sein : <i>Subst. Farbstoff</i> | Farbe wird abgezogen ; Cr anwesend | Farbe wird nicht abgezogen ; Cr und Cu anwesend |
| | 6. Chromogen, Oxychromin. | 7. Anthracensäurebraun, Säureanthracenbraun, Säurealizarinbraun, Anthrachromatbraun, Diamantbraun, Säurechrombraun, Pa- latinchrombraun, Salzinbraun, Oxychrombraun, Metachrom- braun, Monochrombraun, Merceroibraun usw. (Auch Mangan- braun; Mn in der Asche) | 8. Diamin-, Benzo-, Diamil-, Columbia-, Congo-, Oxamin-, Naphtamin-, Toluylen-, Hessisch usw. -braun. | 9. Anthragallol, Anthracenbraun, Alizarinbraun. | 10. Catechu. |

Tabelle XI. Schwarz

| Man kocht zweimal 1 Minute | | | | | |
|--|--|--|--|---------------------------------------|------------------|
| Viel Farbe wird abgezogen: <i>Basischer Farbstoff</i> | Wenig oder keine Farbe wird abgezogen: <i>Säure-, Beizen- oder Ammoniak (1:100) und</i> | | | | |
| | Die Farbe wird abgezogen: <i>Säure- oder Subst. Farbstoff</i> | | Wenig oder keine Farbe wird abgezogen: | | |
| | Baumwolle bleibt weiß: <i>Säurefarbstoff.</i> Die Farbe wird durch Kochen mit Hydrosulfit A X dauernd zerstört | Baumwolle wird angefärbt: <i>Subst. Farbstoff.</i> Die Farbe wird durch Kochen mit Hydrosulfit A X dauernd zerstört | Faser und Lösung karmintrot | Faser und Lösung orange bis blaßbraun | Faser und Lösung |
| 1. | 2. | 3. | 4. | 5. | |
| Janusschwarz, Diazinschwarz, Juteschwarz, Methylengrau, Neuechtgrau usw. | Naphthol-schwarz, Naphthylaminschwarz, Nerol, Amidoschwarz, Amin-schwarz, Azosäureschwarz, Azomerinoschwarz, Palatinschwarz, Supra-minschwarz, Sulfocyaninschwarz, Sulfonschwarz, Biebricher Patent-schwarz, Cresolschwarz, Guineaschwarz usw. | Union Black, Columbia, Diamin-, Dianil-, Benzo-, Chlorazol-, Naphtamin-usw.-schwarz, -echtschwarz, Carbid-schwarz, Direkttiefschwarz, Direkt-blauschwarz, Chromanilschwarz, Baumwollschwarz usw. | Blauholzschwarz auf Chrom. | Blauholz auf Eisen. | |

und Grau auf Wolle.

| | | | | | |
|--|---|-------------------|---|---|--|
| e mit 5 0/0 iger Essigsäure | | | | | |
| er Subst. Farbstoff. Man kocht zweimal 1 Minute mit wässrig-alkoholischem und einem Stück weißer Baumwolle | | | | | |
| e wird abgezogen: <i>Beizenfarbstoff</i> . Man kocht eine halbe Minute mit verdünnter Salzsäure (1:10) | | | | | |
| Faser unverändert. Man kocht mit Hydrosulfit A X | | | | | |
| 6. Blauholz-Indigofärbung. | Keine Einwirkung. Man behandelt die ursprüngliche Faser mit kalter konzentrierter Schwefelsäure | | Entfärbt. Man kocht 1 Minute mit 5 0/0 igem Nacacetat und weißer Baumwolle | | Braunfärbung. Die ursprüngliche Farbe kehrt langsam an der Luft zurück |
| | 7. Alizarincyaninschwarz. | 8. Anilinschwarz. | 9. Diamantschwarz P V, P V B, P 2 B, F, Diamantblauschwarz E B, Eriochromschwarz, Eriochromgrau, Chromschwarz, Säurechromschwarz, Säurechromschwarz, Säurealizarinschwarz, Säurealizarinringrau, Autochromgrau usw. | 10. Diamantschwarz F B, F R, N G, G A, 2 B, Palatinchromschwarz, Anthracensäureschwarz, Alizadinschwarz, Monochromgrau, Anthracenchromatgrau usw. | |
| 11. Naphtazarin, Alizarinblauschwarz S W, W, Brillantalizarinschwarz, Alizarinschwarz S, W R, W X usw. | | | | | |

| | | | | | |
|---|--|--|--|--|---|
| <p>Die Farbe wird abgezogen. Man kocht mit angesäuertem Wasser und weißer Wolle</p> | | | Die | | |
| | | | <p>Die Farbe wird völlig zers... Lösungen und die Faser si... Man behandelt die ursprüngl... mit kaltem Schwefela...</p> | | |
| <p>Die Farbe wird nicht auf die Wolle übertragen. Sn in der Asche</p> | <p>Die Farbe wird auf die Wolle übertragen: <i>Säurefarbstoff.</i> Man kocht die Wolle mit Hydrosulfit B</p> | | <p>Faser geschwärzt. Cr in der Asche</p> | <p>Faser nicht geschwärzt. Man kocht mit Hy...</p> | |
| | <p>Nicht entfärbt: <i>Pyron- oder Chinolin-Klasse</i></p> | <p>Dauernd entfärbt: <i>Azofarbstoff</i></p> | | <p>Nicht entfärbt. Man prüft auf Al...</p> | |
| | Al anwesend | Al fehlt | | | |
| 1. | 2. | 3. | 4. | 5. | 6. |
| Kreuzbeeren auf Zimbeize. | Chinolingelb, Eosinorange. | Indischgelb, Orange IV, G usw. | Chromgelb oder Chromorange (Bleichromat) | Alizaringelb A. | Thioflavin T, Methylengelb, Rhodulingelb. |

Tabelle XII. Gelb und Orange auf Baumwolle.

Man kocht mit Ammoniak (1 : 100)

Farbe wird nicht abgezogen. Man kocht 1/4 Minute mit Kochsalz-Natronlauge, spült kalt und kocht mit Wasser und ...

| Entfärbt | | Wolle wird nicht entfärbt. Man kocht die Baumwolle mit Salzsäure (1 : 20) | | Wolle wird dauernd entfärbt: <i>Azo-farbstoff</i> | Baumwolle wird angefärbt: <i>Subst. Farbstoff</i> | | Baumwolle wird nicht angefärbt. Man kocht mit Pyridin. | |
|--------------|----------|--|--|---|---|---|---|---|
| Entfärbt | Entfärbt | Entfärbt | Entfärbt | | Reduzierte Faser ist hellgelb, kann diazotiert und mit Naphtol zu Rot gekuppelt werden: <i>Primulin-Azofarbstoff</i> | Reduzierte Faser ist farblos: <i>Subst. Azofarbstoff</i> | Farbe wird abgezogen: <i>Unlös. Azofarbstoff</i> | Farbe wird nicht abgezogen: <i>Cr in der Asche. Azo-Beizenfarbstoff</i> |
| 7. | 8. | 9. | 10. | 11. | 12. | 13. | 14. | |
| Flavindulin. | Auramin. | Phosphin, Benzoflavin, Akridingelb, Coriphosphin, Rheomin, Patentphosphin, Flavophosphin, Aurophosphin, Akridinorange usw. | Chrysoidin, Tanninorange, Janusgelb, Azophosphin, Neuphosphin usw. | Primulin entwickelt mit Phenol oder Resorcin, Baumwollgelb G und K, Oriolgelb, Diamigelb usw. | Chrysophenin, Chrysammin, Carbazolgelb, Tolylylengelb und -orange, Stilbengelb und -orange, Benzo-, Kongo-, Diamin-, Diamigelb und -orange, Pyraminorange, Plutoorange usw. | Metantranilinorange, Nitrotoluidinorange, Orange aus Naphtol AC (auf d. Faser erzeugt). | Chromorange, Alizarinengelb R, GG usw. Diamantflavin, Flavazol usw. | |

— 2 Tropfen Ameisensäure (1 : 100)

icht erhalten. Man reduziert die ursprüngliche Faser
 lfit BX

Farbe bleibt unverändert oder ändert die Nuance, wird
 heller, brauner oder blauer. In letzteren Fällen kehrt die
 ursprüngliche Farbe an der Luft zurück. Man prüft mit
 SnCl₂ und Bleiacetat

| | | |
|--|---|--|
| H ₂ S- Entwicklung: <i>Schwefelfarb- stoff</i> | Kein H ₂ S entwickelt. Man kocht mit merc. Baumwolle und Seifenlösung | |
| | Baumwolle wird angefärbt: <i>Subst. Thiazolcarb- stoff</i> | Baumwolle wird nicht angefärbt: <i>Beizen- oder Küpfenfarbstoff.</i> Man kocht mit 90%iger Ameisen- säure |
| | | <table border="1" style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 50%; text-align: center;"> Farbe abgezogen. Al oder Cr in der Asche: <i>Beizenfarbstoff</i> </td> <td style="width: 50%; text-align: center;"> Farbe nicht abgezogen. Keine Beize vor- handen : <i>Küpfenfarbstoff</i> </td> </tr> </table> |
| Farbe abgezogen. Al oder Cr in der Asche: <i>Beizenfarbstoff</i> | Farbe nicht abgezogen. Keine Beize vor- handen : <i>Küpfenfarbstoff</i> | |

| | | | |
|---|---|---|---|
| 15. Gelb und Orange der Immedial-, Katigen-, Crofadye-, Pyrogen-, Kryogen-, Thiogen-, Schwefel-, Thional- usw. -Reihe. | 16. Chlorophenin, Chloramingelb, Diaminechtgelb B, FF, C, Claytongelb, Thiazolgelb, Thioflavin S usw. Primulin mit Chlorkalk entwickelt. | 17. Kreuzbeeren auf Al oder Cr, Alizarinorange auf Al. | 18. Helindonorange R, Helindongelb 3 G, Anthraflavin G, Algoldgelb 3 G, R, Algolorange R, Indanthrenengelb, Indanthrenorange RT und -Goldorange, Indanthren- kupfer, Cibanongelb R und -orange R. |
|---|---|---|---|

| | | | |
|--|---|--|--|
| | | Die Farbe | |
| <p>Die Farbe wird abgezogen: <i>Säurefarbstoff.</i> Man überträgt auf Wolle und kocht mit Hydrosulfit AX</p> | | <p>Farbe wird vollständig oder farbigen, durch Tannin fällbar <i>Farbstoff</i> (auf Tannin oder trägt auf Wolle und ko</p> | |
| <p>Nicht entfärbt: <i>Pyronklasse</i></p> | <p>Entfärbt. Farbe kehrt auch mit Persulfat nicht wieder: <i>Azofarbstoff</i></p> | <p>Wolle nicht entfärbt: <i>Pyronklasse</i></p> | <p>Wolle entfärbt. Farbe kehrt an der Luft zurück: <i>Azinklasse</i></p> |
| <p>1. Eosin, Phloxin, Erythrosin, Rose bengale usw.</p> | <p>2. Croceinscharlach, Brillantcroceine, Palatinscharlach, Echtröt usw.</p> | <p>3. Rhodamine, Rhodine, Irisamin, Anisolin, Rosazein, Rhodulinrosa, Acridinrot usw.</p> | <p>4. Safranine, Rhodulinrot u. -rosa, Azinscharlach, Indulinscharlach, Neutralrot usw.</p> |

Tabelle XIII. Rot auf Baumwolle.

Man kocht mit verd. Ammoniak (1 : 100)

Wird nicht abgezogen. Man kocht $\frac{1}{4}$ Minute mit Kochsalz-Natronlauge, spült kalt und kocht 1 Minute mit Wasser

| Ein farbiger, durch Tannin fällbarer Säureauszug wird nicht erhalten. Man | | Entfärbt. Farbe kehrt mit Luft oder Persulfat nicht zurück: <i>Azojarbstoff</i> . Man kocht mit merc. Baumwolle und Seifenlösung. | | Wird gelb oder fa Farbe kehrt an de zurück: <i>Azin- oder</i> <i>klasse</i> . Prüfung mi und Bleiaceta Ferner trocken erhi Reagensglas | | | |
|--|---|--|---|--|---|--|---|
| Baumwolle angefärbt: <i>Subst. Farbstoff</i> . Man prüft auf Cu und Cr | | Baumwolle nicht angefärbt. Man kocht mit Pyridin | | | | | |
| Wolle entfärbt. Farbe kehrt nicht in der Luft, aber mit Persulfat zurück: <i>Triphenyl- methan</i> klasse | Wolle ent- färbt. Farbe kehrt auch mit Persulfat nicht zurück: <i>Azojarbstoff</i> | Kein Cu oder Cr anwesend: <i>Subst. Azo- jarbstoff</i> | Cr oder Cu vorhanden: <i>Nach behandelter subst. Azo- jarbstoff</i> | Farbe wird abgezogen: <i>Unlöslicher Azojarbstoff</i> | Farbe nicht abgezogen; Cr nachweisbar: <i>Azo-Weizen- Farbstoff</i> | H ₂ S wird entwickelt: <i>Schwefel- Farbstoff</i> | Kein w entw rote I bei tro Erhi <i>Indi Kü jarb</i> |
| 5. Fuchsin, Neufuchsin, Magenta, Isorubin, Cerise, Grenadin usw. | 6. Janusrot. | 7. Benzopurpurin, Kongorot, Diaminscharlach, Diaminrot, Benzoechtscharlach, Diazobrillantscharlach, Rosanthrene, Sambesiro, Erica, Diaminrosa, Geranin, Rosophenin. | 8. Diaminechtrot F. | 9. Pararot, Naphthylaminbordeaux, Chloranisisidinrosa, Nitroanisidinosa, Azophorrot usw. (auf d. Faser erzeugt.) | 10. Chromrot, Brillantchromrot, Chrombordeaux. | 11. Thiogenpurpur usw. | 12. Algotrot 5 G, Algolscharlach G, Algolrosa R, Cibarot G, Cibascharlach G, Cibabordeaux B, Helindonrot B, 3 B, |

und 2 Tropfen verd. Ameisensäure (1 : 100)

reduziert die ursprüngliche Faser mit Hydrosulfit BX

| | | | |
|--|---|---|--|
| farblos. in Luft <i>Indigo-</i> mit SnCl_2 färbt. in Alkalien im | Farbe grünlichgelb, an der Luft nicht wiederkehrend, kann diazotiert und mit Naphtol zu Rot gekuppelt werden: <i>Primulin-Azofarbstoff</i> | Farbe unverändert oder brauner. Ursprüngl. Farbe kehrt an der Luft zurück: <i>Anthracen-Klasse</i> . Man kocht mit 90%iger Ameisensäure | |
| | | Farbe abgezogen. Al vorhanden: <i>Anthracen-Beizen-Farbstoff</i> | Farbe wenig abgezogen <table border="1"> <tr> <td> Cr vorhanden. <i>Anthracen-Beizen-Farbstoff</i> </td> <td> Cr fehlt: <i>Anthracen-Küpen-Farbstoff</i> </td> </tr> </table> |
| Cr vorhanden. <i>Anthracen-Beizen-Farbstoff</i> | Cr fehlt: <i>Anthracen-Küpen-Farbstoff</i> | | |

| | | | | |
|--|--|---|--|---|
| Helindonscharlach S, Helindonechtscharlach R, Thioindigrot B, Thioindigoscharlach. | 13. | 14. | 15. | 16. |
| | Primulin entwickelt mit β -Naphthol oder R-Salz. | Türkischrot, Alizarinrot, Alizarinrosa, Alizarinmarron. | Alizarin, Purpurin, Alizarinmarron auf Cr-Beize. | Algolrot B, Indanthrenrot, Cibascharlach G; (letzterer gehört zu den Indigoiden). |

| | | | | |
|--|--|---|---|---|
| <p>Farbe wird abgezogen: <i>Säurefarbstoff.</i></p> <p>Farbstoff auf Wolle übertragen, wird durch Hydrosulfit A entfärbt, durch Persulfat wiederhergestellt: <i>Triphenylmethan-klasse</i></p> | | Farbe | | |
| | | <p>Farbe völlig oder größtenteils und durch Tannin fällbar: <i>Basischer Farbstoff</i> (anderer Beize) oder <i>basischen Säure-Auszug</i></p> | | |
| | | <p>Nicht gefällt: <i>Basischer Farbstoff</i> Man überträgt auf Wolle und mit Hydrosulfit AX</p> | | |
| <p>Ammoniak-auszug farblos, nach Ansäuern blau</p> | <p>Ammoniak-auszug violett</p> | <p>Nicht entfärbt: <i>Pyron-klasse</i></p> | <p>Entfärbt. Farbe kehrt an der Luft zurück: <i>Azin, Oxazin, Thiazin</i></p> | <p>Entfärbt. Farbe kehrt erst mit Persulfat zurück: <i>Triphenylmethan-klasse</i></p> |
| <p>1. Röttere Marken Wasserblau und Alkaliblau.</p> | <p>2. Säure-, Formyl-, Alkali-, Guinea- violett usw.</p> | <p>3. Anisolin.</p> | <p>4. Methylen-, Rhodulin-, Iris-, Neutral- violett, Tannin- heilotrop usw.</p> | <p>5. Methyl-, Äthyl-, Benzyl-, Krystall- violett usw.</p> |

Tabelle XIV. Purpur und Violett auf Baumwolle.

Man kocht mit verd. Ammoniak (1 : 100)

wird nicht abgezogen. Man kocht $\frac{1}{4}$ Minute mit Kochsalz-Natronlauge, spült kalt und kocht 1 Minute mit Wasser und

abgezogen; Säure-Auszug ist farbig
basischer Farbstoff (auf Tannin oder
er Beizenfarbstoff). Man versetzt
 mit CrF_3 -Reagens

Ein farbiger mit Tannin fällbarer Säureauszug wird nicht erhalten. Man r

Entfärbt; Farbe kehrt an der Luft oder mit Persulfat nicht
 zurück. *Azofarbstoff* oder *Alizarin* auf *Fe-Beize* (langsam ent-
 färbt). Man kocht mit merc. Baumwolle und Seifenlösung

Entfärbt oder gelb
 an der Luft zurück.
Thiazine und *Indig*,
 SnCl_2 und Bleipapier
 das Verhalten der
 Erh

stoff.
 kocht

Fällung. Cr in der Asche
 nachweisbar.
Basischer Beizenfarbstoff.
 Man kocht die Baumwolle
 mit Hydrosulfit BX

Baumwolle wird
 angefärbt:
Subst. Farbstoff

Baumwolle nicht angefärbt. Man kocht
 mit Salzsäure (1 : 20)

Farbe nicht abgezogen.
 Man kocht mit Pyridin

Entfärbt.
 Farbe
 kehrt auch
 mit
 Persulfat
 nicht
 zurück.
Azo-
farbstoff

Entfärbt.
 Farbe kehrt
 an der Luft
 zurück:
Oxazinklasse.

Entfärbt sich
 nur langsam.
 Farbe kehrt
 nicht an der
 Luft, aber
 mit Persulfat
 zurück:
Triphenyl-
methanklasse

Kein Cr
 oder Cu
 anwesend:
Subst.
Azo-
farbstoff

Cr oder
 Cu an-
 wesend:
Nach-
behandelter
subst. Azo-
farbstoff

Farbe
 zerstört,
 Lösung gelb;
 Fe in der
 Asche:
Alizarinrot
 auf *Fe-Beize*

Farbe wird
 abgezogen:
Unlöslicher
Azofarbstoff

Farbe nicht
 abgezogen.
 Cr in der
 Asche:
Azo-Beizen-
farbstoff

H_2S -Ent-
 wicklung:
Schwefel-
farbstoff

Kein
 Man

Cr anwe-
 Kein
 farbig
 Dämpfe
 Erhitz
Oxaz-
Beize-
farbst

| 6. | 7. | 8. | 9. | 10. | 11. | 12. | 13. | 14. | 15. |
|----------------|--|---------------|--|--|-----------------|----------------|--------------------------------|--|--|
| Janusbordeaux. | Galloycyanin, Modernviolett, Ultraviolett, Corein, Prune usw. | Chromviolett. | Violetts der Diamin-, Benzo-, Kongo-, Hessisch-, Cö- lumbia-, Chlorazol-, Chlorantin-, Diamil-, Oxamin-, Rosanthrenklasse. | Substantive Violetts chromiert oder gekupfert. | Alizarinpurpur. | Benzidinbraun. | Chrombordeaux, Chromprune usw. | Thiogen-, Katigen-, Hydron- violett usw. | Galloycyanin, Modernviolett, Ultraviolett, Corein usw. |

| 2 Tropfen Ameisensäure (1 : 100) | | | | | |
|--|---|---|---|--|--|
| reduziert die ursprüngliche Faser mit Hydrosulfit BX | | | | | |
| blisch. Farbe kehrt k: <i>Azine, Oxazine,</i> <i>goide.</i> Prüfung mit er. Auch prüft man Faser bei trockenem sitzen | | Farbe unverändert oder nur in der Nuance verändert; an der Luft kehrt die ursprüngliche Farbe zurück: <i>Pyron- oder Anthracenklasse</i> | | | |
| H ₂ S entwickelt. prüft auf Beizen. | | Al oder Cr anwesend: <i>Beizenfarbstoff.</i> Man reduziert: | | Beizen nicht vor- handen. Prüfung mit SnCl ₂ und Bleipapier | |
| esend. e ren beim en: in- n- off | Cr fehlt. Farbige Dämpfe beim trocknen Erhitzen: <i>Indigoide</i> <i>Küpen-</i> <i>farbstoff</i> | Farbe bleibt unver- ändert | Farbe wird brauner oder dunkler | H ₂ S-Ent- wicklung: <i>Schwefel-</i> <i>farbstoff</i> | Kein H ₂ S ent- wickelt: <i>Anthra-</i> <i>chinon-</i> <i>Küpen-</i> <i>farbstoff</i> |
| | 16. | 17. | 18. | 19. | 20. |
| | Cibaviolett, Cibaheliotrop, Thioindigoviolett, Helindon- violett. | Gallein, Alizarinviolett, Alizaringranat, Alizarincyclamin, Alizarin auf Cr-Beize. | Alizarincyanin 3 R, Alizarinbordeaux. | Thiogendunkelrot usw. | Indanthrenviolett oder Violanthren. |

| Farbe wird abgezogen: <i>Säurefarbstoff</i> (oder Berlinerblau) | | Farbe Farbe völlig oder größtenteils abgezogen und durch Tannin fällbar: <i>Basischer Farbstoff</i> (oder anderer Beize) oder <i>Basischer Beize</i> (oder anderer Beize) Auszug mit CrF ₃ | | |
|--|--|--|---|--|
| NH ₃ -Auszug ist farblos, wird beim Ansäuern blau. Auf Wolle übertragen wird das Blau durch Hydrosulfit A entfärbt, durch Persulfat wieder hergestellt: <i>Triphenylmethan-Klasse</i> | NH ₃ -Auszug farblos, bleibt auch nach Ansäuern farblos. FeCl ₃ gibt blaue Fällung | Keine Fällung: <i>Basischer Farbstoff</i> . überträgt auf Wolle und kocht mit Hydrosulfit AX. | | |
| | | Entfärbt. Farbe kehrt an der Luft zurück: <i>Azin, Oxazin oder Thiazin</i> | Farbe wird rot, dann entfärbt, darauf an der Luft violett oder blau: <i>Safranin-Azofarbstoff</i> | Entfärbt. Farbe kehrt an der Luft an. mit Persulfat wieder hergestellt: <i>Triphenylmethanfarbstoffe</i> |
| 1. | 2. | 3. | 4. | 5. |
| Alkaliblau, Wasserblau, Chlorazolbrillantblau, Isaminblau, Betaminblau, Brillantdianilblau, Brillanthimmelblau. | Berlinerblau. | Methylenblau, Neumethylenblau, Nilblau, Capriblau, Indazin, Basler Blau, Metaphenylenblau, Meldolablau, Echtblau, Cresylblau, Rhodulinblau, Nitrosoblau usw. | Indoinblau, Janusblau, Naphtindonblau, Diazinblau usw. | Viktoriablau, Nachtblau, Türkisblau, Setocyanin usw. |

Tabelle XV. Blau auf Baumwolle.

Man kocht mit verdünntem Ammoniak (1 : 100)

wird nicht abgezogen. Man kocht $\frac{1}{4}$ Minute mit Kochsalz-Natronlauge, spült kalt und kocht 1 Minute mit Wasser.

| Entzogen; Säure-Auszug farbig Farbstoff (auf Tannin oder Farbstoff. Man versetzt den Reagens: | | Ein farbiger, durch Tannin fällbarer Säure-Auszug wird nicht erhalten. | | | | | | | |
|--|------------|---|--|--|---|---|---|---|--|
| Man kocht die Baum- wolle mit Hydrosulfit BX. | | Entfärbt; Farbe kehrt an der Luft oder mit Persulfat nicht zurück: <i>Azofarbstoff</i> Man kocht mit merc. Baumwolle und Seifenlösung | | | | Entfärbt oder gelblich. Farbe kehrt an der Luft zurück: <i>Azin-Oxazin, Thiazin oder Indigofarbstoff.</i> Man prüft mit SnCl ₂ und Bleipapier | | | |
| Fällung. Cr in der Asche: <i>Basischer Beizenfarbstoff.</i> | | Baumwolle angefärbt: <i>Subst. Farbstoff</i> | | Baum- wolle nicht an- gefärbt. Farbe durch kochendes Pyridin ab- gezogen: <i>Un- löslicher Azo- farbstoff</i> | | Kein H ₂ S entwickelt. Man erhitzt die Faser trocken im Reagensglas | | Keine farbigen Dämpfe; Cr in der Asche: <i>Thiazin- oder Oxazin- beizenfarbstoff</i> | |
| Entfärbt. Farbe kehrt an der Luft zurück: <i>Oxazin</i> | | Cr oder Cu fehlt: <i>Subst. Azofarbstoff</i> | | Cr oder Cu in der Asche: <i>Nach- behandelter subst. Azofarbstoff</i> | | H ₂ S-Ent- wicklung: <i>Schwefel- farbstoff</i> | | Violette Dämpfe: <i>Indigoide Farbstoff</i> | |
| Langsam entfärbt. Farbe kehrt erst mit Persul- fit zurück: <i>Triphenyl- methan- farbstoff</i> | | Cr oder Cu fehlt: <i>Subst. Azofarbstoff</i> | | Cr oder Cu in der Asche: <i>Nach- behandelter subst. Azofarbstoff</i> | | H ₂ S-Ent- wicklung: <i>Schwefel- farbstoff</i> | | Violette Dämpfe: <i>Indigoide Farbstoff</i> | |
| 6. | 7. | 8. | 9. | 10. | 11. | 12. | 13. | | |
| Gallocyanin, Gallaminblau, Cölestinblau, Prune, Corein, Ultracyanin, Moderncyanin usw. | Chromblau. | Diamin-, Benzo-, Congo-, Columbia-, Chlorazol-, Dianil-, Direkt-, Chloramin-, Oxamin-, Chicago- usw.-Blau. | Substantive Blau chromiert oder gekupfert. | Dianisidinblau. | Immedial-, Katigen-, Kryogen-, Thiogen-, Pyrogen-, Schwefel-, Hydron- usw.-Blau. | Indigo, Indigo T, Bromierte Indigos. | Brillantalarinblau, Gallocyanin, Gallaminblau, Prune, Ultracyanin, Moderncyanin, Cölestinblau, Delphinblau, Gallophenin usw. | | |

er und 2 Tropfen Ameisensäure (1 : 100)

kan reduziert die ursprüngliche Faser mit Hydrosulfit BX.

Farbe unverändert oder dunkler, brauner usw. An der Luft kehrt ursprüngliche Farbe zurück:
Anthracen-Beizen- oder -Küpfenfarbstoff oder Ultramarin.
 Man kocht mit 90%iger Ameisensäure

Farbe wird grünlichgelb, kann dann azotiert und mit Naphtol in Rot entwickelt werden:
Primulin-Isocarbstoff

Farbe abgezogen. Al in der Asche. Prüfung mit SnCl₂ und Bleipapier

Wenig angegriffen

H₂S-Entwicklung

Kein H₂S entwickelt:
Alizarin-farbstoff auf Al.

Cr in der Asche:
Alizarin-farbstoff auf Cr

Cr fehlt:
Anthracen-Küpfen-farbstoff

14.

15.

16.

17.

18.

Primulin mit Naphtylaminäther entwickelt.

Ultramarin.

Alizarincyanine oder Anthracenblau auf Al, Erganonblau.

Alizarinblau, Alizarincyanin oder Anthracenblau auf Cr-Beize.

Indanthrenblau, Algolblau.

| | | | | |
|--|--|---|--|---|
| <p>Farbe wird abgezogen: Säurefarbstoff.</p> <p>Der auf Wolle übertragene Farbstoff wird durch Hydro-sulfit A entfärbt, kehrt mit Persulfat zurück: <i>Triphenylmethanklasse</i></p> | Farbe | | | |
| | <p>Farbe wird völlig oder größtenteils abgezogen; Säureauszug ist farbig und durch Tannin fällbar: <i>Basischer Farbstoff</i> (auf Tannin oder anderer Beize) oder <i>basischer Beizenfarbstoff</i>. Der Säureauszug wird mit CrF₃ Reagens versetzt</p> | | | |
| | <p>Nicht gefällt: <i>Basischer Farbstoff</i>. Man überträgt auf Wolle und kocht mit Hydrosulfit A X</p> | <p>Entfärbt. Farbe kehrt an der Luft zurück: <i>Azin, Oxazin oder Thiazin</i></p> | <p>Farbe wird rot, dann entfärbt, dann an der Luft violett oder grün: <i>Safranin-Azofarbstoff</i></p> | <p>Entfärbt. Farbe kehrt nicht an der Luft, aber mit Persulfat zurück: <i>Triphenylmethanklasse</i></p> |
| <p>1. Naphtaligrün, Säuregrün, Guineagrün, Neptungrün, Agalmagrün.</p> | <p>2. Methylengrün, Echigrün M, Azingrün, Capriigrün usw.</p> | <p>3. Janusgrün, Diazingrün usw.</p> | <p>4. Malachitgrün, Brillantgrün, Methylgrün, Viktoriagrün, Setoglaucin, Neutechtgrün usw.</p> | <p>5. Chromgrün.</p> |

Tabelle XVI. Grün auf Baumwolle.

Man kocht mit verdünntem Ammoniak (1 : 100)

wird nicht abgezogen. Man kocht 1/2 Minute mit Kochsalz-Natronlauge, spült und kocht zweimal mit verdünnter A

| Ein farbiger, durch Tannin fällbarer Säureauszug wird nicht erhalten. Man reduziert die urs | | | | | | | | | | | |
|--|---|--|--|--|---|---|--|---|--|---|--|
| Entfärbt; Farbe kehrt auch mit Persulfat nicht zurück: <i>Azo- oder Nitrosofarbstoff</i> . Man kocht mit merc. Baumwolle und Seifenlösung | | Baumwolle angefärbt: <i>Subst. Farbstoff</i> | | Baumwolle nicht angefärbt. Man kocht mit verdünnter Salzsäure (1 : 20) | | Farbe wird grünlichgelb, an der Luft nicht wiederhergestellt; kann diazotiert und mit Naphtol zu Rot entwickelt werden: <i>Primulin- Azojarbstoff</i> | | Entfärbt; Farbe kehrt an der Luft zurück; <i>Azin, Oxazin, oder Thiazin</i> . Prüfung mit SnCl ₂ und Bleipapier | | Nicht angegriffen oder in der verändert. M Asche enthält Cr oder N <i>Anthracen-Beizenfarbstoff</i> | |
| Kein Cr oder Cu vorhanden: <i>Azo- farbstoff</i> | Cr oder Cu anwesend: <i>Nachbehandelter Subst. Azo- farbstoff</i> | Farbe zerstört; Fe in der Asche: <i>Nitroso- klasse</i> | Nicht entfärbt; Cr in der Asche: <i>Azobeizen- farbstoff</i> | H ₂ S-Entwicklung: <i>Schwefel- farbstoff</i> | Kein H ₂ S entwickelt: <i>Oxazin- (oder Thiazin-) Beizen- farbstoff</i> | Reduziert bräunlich rot, mit Persulfat (nicht mit Luft) wieder grün. Kochende Salzsäure (1 : 20) gibt grüne Lösung | | Reduziert braun, a wieder grün. Man Salzsäure (1 : 20) | | Farbe unverändert, Lösung farblos. Cr in der Asche | Faser wird grau Lösung rot. Ni i der Asche |
| 6. Diamin-, Benzo-, Columbia-, Direkt-, Oxamin-, Chloramin, Dianilin- usw. -grün. | 7. Substantive Grün nachchromiert oder gekupfert. | 8. Dampfgrün, Echtdruckgrün, Elsässergrün, Russisch Grün, Gambin, Dioxin usw. | 9. Diamantgrün usw. | 10. Primulin, entwickelt mit Amido diphenylamin. | 11. Immedial-, Katigen-, Kryogen-, Pyrogen, Schwefel-, Thiogen-, Croßdye-, Thonal- grün. | 12. Gallanilgrün, Indalizarin usw. | 13. Alizarinviridin, Brillantalizarinviridin, Alizarincyaningrün. | 14. Alizaringrün S auf Cr-Beize. | 15. Alizaringrün S auf Ni-Mg-Beize. | | |

| | | | | | |
|---|------------------|---|---|---|--|
| meisensäure | | | | | |
| prüfungliche Faser mit Hydrosulfit B X | | | | | |
| r Nuance nach Rot, Braun, Blau usw. an prüft auf Cr und Ni | | | | | |
| Ni: | | Kein Cr oder Ni in der Asche: <i>Anthracen-Küpenfarbstoff</i> | | | |
| n der Luft kocht mit (:20) | | Reduziert braunoliv. Mit SnCl ₂ H ₂ S-Ent- wicklung | Reduziert dunkel- marron, an der Luft wieder grün | Reduziert blau, an der Luft wieder grün | Wird gelb, an der Luft wieder grün: <i>Indigoider Farbstoff</i> |
| Faser heller, Lösung braungelb | | | | | |
| 16. | 17. | 18. | 19. | 20. | |
| Cörolein, Anthracengrün. | Indanthrenolive. | Indanthrengrün, Leukoldunkelgrün B. | Algolgrün. | Cibagrün, Helindongrün. | |

Tabelle XVII. Brau

| Man kocht mit verdünnter | | | | | | | | |
|---|---|--|--|--|--|---------------|--|--|
| Farbe wird abgezogen: Säurefarbstoff. Auf Wolle übertragen durch Hydro-sulfit AX dauernd entfärbt: Azo-farbstoff | Farbe nicht abgezogen. Man kocht 1/2 Minute mit Kochsalz-Natron | | | | | | | |
| | Farbe abgezogen; Säureauszug durch Tannin fällbar: <i>Basischer Farbstoff</i> . Farbstoff, auf Wolle übertragen, wird durch Hydro-sulfit AX dauernd entfärbt: <i>Azo-farbstoff</i> | Ein farbiger, durch Tannin fällbarer Säureextrakt wird | | | | | | |
| | | Entfärbt; Farbe kehrt auch mit Persulfat nicht zurück: <i>Azo- und Mineralfarbstoffe</i> . Man kocht mit merc. Baumwolle und Seifenlösung | | | | | | |
| | Keine Cu vorhanden: <i>Subst. Azo-farbstoff</i> | Cr oder Cu anwesend: <i>Nachbehandelter subst. Azo-farbstoff</i> | Baumwolle angefärbt: <i>Subst. Farbstoff</i> . Man prüft auf Cr u. Cu | | Baumwolle nicht angefärbt. Man kocht mit Pyridin | | | |
| | | | | | Farbe wird abgezogen: <i>Unlöslicher Azo-farbstoff</i> | | Farbe wird nicht abgezogen: <i>Mineralfarbstoffe</i> . Behandlung mit kalter NaF-Lösung | |
| Cu fehlt | | | Cu vorhanden | Entfärbt | Nicht | Entfärbt | Nicht | |
| 1. | 2. | 3. | 4. | 5. | 6. | 7. | | |
| Echtbraun, Naphthylaminbraun, Säurebraun usw. | Bismarckbraun, Janusbraun, Tanninbraun usw. | Diamin-, Benzo-, Congo-, Dianil-, Chlorazol-, Columbia-, Hessisch-, Oxamin-, Direkt-, Toluylen- usw. -braun. | Substantive Braun, gekupfert oder nachchromiert. | Benzin- und Tolidinbraun, Parabraun (Chrysoidin und Nitranilin). | Gekupfertes Pararot. | Manganbister. | | |

un auf Baumwolle.

tem Ammoniak (1 : 100)

onlauge, spült kalt und kocht zweimal mit verdünnter Ameisensäure (1 : 100)

d nicht erhalten. Man reduziert die ursprüngliche Faser mit Hydrosulfit BX

| k: kocht nicht : toff. g ISO ₃ cht färbt | Wird grünlich- gelb, kann dann diazotiert und mit Naphtol zu Rot entwickelt werden: <i>Primulin- Azo- farbstoff</i> | Entfärbt, an der Luft wieder braun: <i>Indigoide</i> | Unverändert oder in der Nuance verändert (dunkler, heller, gelber usw.). Man prüft mit SnCl ₂ u. Bleipapier H ₂ S-Ent- wicklung: <i>Schwefel- farbstoff</i> | Kein H ₂ S entwickelt. Man prüft die Asche auf Cr und Cu Cr oder Cu vorhanden: <i>Beizenfarbstoff.</i> Man kocht mit Salzsäure (1 : 20) | Nicht oder wenig ab- gezogen. Man kocht mit 10%iger Natronlauge Voll- ständig ab- gezogen | Faser und Lösung violett Lösung braun, Faser un- verändert | Kein Cr oder Cu: <i>Anthracen- Küpen- farbstoff</i> |
|---|---|---|--|--|--|--|---|
| 8. Eisenchamois, Mineralnaki (Cr- und Fe-Oxyde). | 9. Primulin, mit m-Phenylendiamin entwickelt, Terracotta usw. | 10. Helindonbraun, Cibabraun, Thioindigobraun. | 11. Immedial, Crofadye-, Katigen-, Kryogen-, Pyrogen, Thiogen-, Schwefel- usw. -braun. | 12. Anthragallol, Anthracenbraun, Alizarinbraun. | 13. Alizarinorange, Purpurin, Alizarinrot usw. auf Cr. | 14. Katechu. | 15. Indanthrenmarron, Algolbraun, Leukolbraun, Cibanonbraun, Paraminbraun (p-Phenylendiamin auf d. Faser oxydiert). |

und Grau auf Baumwolle.

tem Ammoniak (1 : 100)

Man kocht mit verdünnter Salzsäure (1 : 5)

ig abgezogen. Man kocht 1 Minute mit Kochsalz-Natronlauge, spült und
t mit Wasser und verdünnter Salzsäure (1 : 20)

durch Tannin fällbarer Säureauszug wird nicht erhalten. Man reduziert die
ursprüngliche Faser mit Hydrosulfit BX

kehrt auch
cht zurück:

off.

merc. Baum-
fenlösung

n.
ft

Cu
nd:

ter

b-

Entfärbt.
Farbe
kehrt
an der
Luft
zurück.
Trocken
erhitzt
violette
Dämpfe:
*In-
digoider
Farbstoff*

Unverändert oder in der Nuance geändert
(wird braun, marron usw.)

Reduzierte Farbe braun,
wird an der Luft wieder
schwarz:
Azin, Oxazin oder Thiazin.
Prüfung mit SnCl₂ und Blei-
papier

H₂S-Entwick-
lung. Faser
wird beim
Kochen mit
Chlorkalklö-
sung 3,5° Bé.
farblos oder
schwach
rötlich gelb:
*Schwefel-
farbstoff*

Kein H₂S
entwickelt.
Faser
wird beim
Kochen mit
Chlorkalklö-
sung 3,5° Bé.
rötlich-
braun:
*Oxydations-
schwarz-*

Reduzierte
Farbe
braun;
langsam
und un-
vollständig
an der Luft,
rasch durch
Persulfat
wieder
schwarz
werdend.
Cr in der
Asche:
*Naphtalin-
Beizen-
farbstoff*

Farbe durch
Reduktion nicht
oder sehr wenig
verändert:
*Anthracen-
Klasse.*

Man prüft auf Cr

Cr
vorhan-
den:
*An-
thracen-
Beizen-
farbstoff*

Cr
fehlt:
*An-
thracen-
Küpen-
farbstoff*

9.

Azophorschwarz usw.

10.

Cibagrau G und B.

11.

Immedial, Katigen, Croßdye, Pyrogen-, Thiogen-,
Thional, Pyrol, Schwefel- usw. -schwarz.

12.

Anilinschwarz, Diphenylschwarz.

13.

Naphtazarin, Alizarinschwarz S, Alizarinblau-
schwarz SW, Naphtomelan.

14.

Alizarincyanschwarz, Alizarinblauschwarz B.

15.

Indanthrengrau, Indanthrenschwarz, Cibanon-
schwarz, Helindonschwarz.

Verlag von J. F. Bergmann in München

Mikrochemisches Praktikum

Eine Anleitung zur Ausführung der wichtigsten mikrochemischen Handgriffe, Reaktionen und Bestimmungen mit Ausnahme der quantitativen organischen Mikroanalyse

Von

Friedrich Emich

ord. Professor an der Technischen Hochschule Graz, korresp. Mitglied
der Akademie der Wissenschaften Wien

Mit 77 Abbildungen. 1924. 6.60 Goldmark

„Die Wichtigkeit der mikrochemischen Methodik ist bereits so allgemein anerkannt, daß ein Praktikum aus der Feder des Hauptbegründers dieser Disziplin keiner besonderen Empfehlung bedarf.“

P. Rona-Berlin in „Klinische Wochenschrift“

„ Mit der Abfassung dieses Buches ist es Emich gelungen, zugleich ein Lehrbuch und einen Leitfaden zu schaffen, der einerseits berufen ist, im Unterrichte als Richtschnur zu dienen, andererseits den Anfänger befähigt, bei genauer Befolgung der Vorschriften sich in kurzer Zeit in dieses neue Arbeitsgebiet einzuarbeiten.“

Mayrhofer in „Pharmazeutische Monatshefte“

Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet von

R. Fresenius

Herausgegeben von

Wilhelm Fresenius

Remigius Fresenius und Ludwig Fresenius

Inhalt:

1. Originalabhandlungen
2. Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

12 Hefte bilden einen Band. Zurzeit erscheint Band 65

Preis dieses Bandes 20.— Goldmark

Serienangebot steht auf Anfrage gerne zur Verfügung

Verlag von J. F. Bergmann in München

Soeben erschienen:

Grundzüge der physikalischen Chemie

in ihrer Beziehung zur Biologie

Von

S. G. Hedin

Professor der medizinischen und physiologischen Chemie
an der Universität Upsala

Zweite Auflage

1924. 7.50 Goldmark / Gebunden 8.70 Goldmark

Aus den Besprechungen der ersten Auflage:

Die Anwendung physikalisch-chemischer Methoden und Prinzipien in der Biochemie und Biologie nimmt einen immer größeren Umfang an, und ihre Kenntnis wird für das Verstehen biologischer Vorgänge immer notwendiger. Das vorliegende Werk bringt in gedrängter Form die wichtigsten Grundzüge der physikalischen Chemie in ihrer Beziehung zur Biologie. Sehr gründlich sind die Kapitel über den osmotischen Druck und die Kolloide und Enzyme bearbeitet. Die Darstellung ist elementar, sodaß auch diejenigen, welche mit der Materie wenig vertraut sind, ohne Schwierigkeiten folgen können.

Berichte der deutschen pharmazeutischen Gesellschaft

Lehrbuch der physiologischen Chemie

Unter Mitwirkung von

Prof. **S. G. Hedin** in Upsala, Prof. **J. E. Johansson** in Stockholm
und Prof. Dr. **T. Thunberg** in Lund

Herausgegeben von

Olof Hammarsten

ehem. Professor der medizinischen und physiologischen Chemie
an der Universität Upsala

Zehnte, gegenüber der neunten unveränderte Auflage

Mit einer Spektraltafel

1923. 18.— Goldmark

Aus den Besprechungen der neunten Auflage:

Das Erscheinen eines neuen Hammarsten ist in den Kreisen der physiologischen Chemiker seit jeher mit Freude und Spannung begrüßt worden, denn dieses Werk, ursprünglich allein aus der Feder des schwedischen Altmeisters, in der neuen Auflage von ihm in Verbindung mit drei hervorragenden schwedischen Fachgelehrten verfaßt, hat seit langem einen fest behaupteten unbestrittenen Platz in jeder physiologisch-chemischen Bücherei inne. Es ist das Standard-Werk, welches in kurzer, klarer Form über alle Fragen Auskunft gibt, alte wie neue in gleich objektiver Weise behandelnd und mit umfassenden Literaturnachweisen belegend. Es bietet dabei für die rasch vorwärts strebende und schnell vergessende Gegenwart den unschätzbaren Vorteil, daß es fest im Boden des klassischen Zeitalters der physiologischen Chemie wurzelt und somit auch das nicht vergißt, was wir diesem verdanken.

Zeitschrift für angewandte Chemie

Druckfehlerberichtigung.

Auf Seite 148, Zeile 11—15 muß es heißen: Die Patente der Firma Cassella sind nicht an die Firma Sandoz übergegangen, wohl aber die Patente der Textilwerke Horn (Dr. Zimmermann), welche sich auf Behandlung mit alkoholischem Kali und Toluolsulfochlorid beziehen.