

Doch zeigten quantitative Bestimmungen, dass ein Teil der Persäure durch Sauerstoffabspaltung zerfiel, und dass ausser Propylen auch gesättigte Kohlenwasserstoffe (Methan) sowie Kohlenoxyd entstanden waren, während in der Quarzröhre harzartige Zersetzungs- und Kondensationsprodukte zurückblieben. Wir haben diese Versuche darum einstweilen nicht weiter verfolgt, da der Parallelismus zur elektrochemischen und thermischen Zersetzung fehlt.

7. Zusammenfassung.

Durch genaue Untersuchung des Verhaltens von Di-butyrylperoxyd und von Butterpersäure bei der thermischen und photochemischen Zersetzung liess sich das am Schluss des ersten Abschnitts aufgestellte Schema der Elektrolyse der n-Butyrate bestätigen. Die Verseifbarkeit des Di-butyrylperoxyds in buttersaurer Lösung wurde messend verfolgt. Die Prüfung des Verhaltens von Propylen gegen Buttersäure bei höherer Temperatur erlaubte, das obige Schema zu vervollständigen durch die bisher noch nicht durchgeführte Reaktion, Gleichung (1), durch welche die Entstehung von Isopropylalkohol bei der Elektrolyse verständlich wird, auch wenn der Elektrolyt insgesamt alkalische Reaktion aufweist, weil an der Anode stets freie Buttersäure vorhanden ist.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie, September 1930.

Konstitution und Dispersitätsgrad von Azofarbstoffen

(5. Mitteilung¹⁾ über Azofarbstoffe und ihre Zwischenprodukte)

von Paul Ruggli und Arthur Zimmermann.

(10. XII. 30.)

A. Problemstellung.

Beim Studium der Azofarbstoffe interessiert uns immer wieder die Frage, welche Konstitution ein Farbstoff haben muss, damit er substantiv gegen Baumwolle ist, d. h. dieselbe in neutraler bis schwach alkalischer Lösung mit oder ohne Salzzusatz direkt anfärbt. Auf diese Frage gibt man gewöhnlich die allgemeine Antwort: ein Farbstoff verhält sich substantiv, wenn er kolloid gelöst ist. Diese Antwort entspricht einer so allgemeinen Erfahrung, dass man sie wohl als richtig betrachten darf.

Die wenigen bis jetzt bekannten Ausnahmen oder Grenzfälle lassen sich erklären. So ist der im Ultramikroskop „optisch leere“ und daher hochdisperse Monoazofarbstoff

¹⁾ 4. Mitteilung Helv. 13, 763 (1930).

Erika B (Dehydro-thioxylinid \rightarrow 1-Naphtol-3,8-disulfosäure) nur deshalb als substantiv zu gebrauchen, weil er sehr lebhaft ist; zahlenmässig beträgt seine „Baumwollaffinität“¹⁾ in Gegenwart von Glaubersalz nur 7,7 im Gegensatz z. B. zu Kongorot mit 56.

Mit der Feststellung, dass kolloide Farbstoffe substantiv sind, ist aber die eingangs gestellte Frage nicht gelöst, sondern nur ihr Angriffspunkt in dem Sinne verschoben, dass wir jetzt weiter fragen: Welche Konstitution muss ein Farbstoff — oder allgemein ein Stoff — haben, damit er kolloide Lösungen gibt? In dieser Form erstreckt sich das Problem also auf die allgemeinen Beziehungen zwischen Konstitutionen und Dispersionsvermögen und kann auf beliebige Substanzen ausgedehnt werden.

Natürlich soll damit nicht behauptet werden, dass eine Substanz immer ein und denselben Dispersitätsgrad habe. So kann man bekanntlich typische Krystalloide wie Salze, die normalerweise hochdisperse Lösungen geben, auch in den kolloiden Zustand überführen. Vor allem hat das Lösungsmittel einen Einfluss, indem z. B. bei Farbstoffen Alkohol oft hochdisperse Lösungen gibt, während Wasser die kolloide Zerteilung begünstigt²⁾. Auch die Temperatur³⁾, das Alter, die Zusätze und andere Bedingungen sind von Einfluss. Wir beschränken uns daher bei Farbstoffen auf wässrige Lösungen, die in üblicher Weise bereitet sind.

Man kann nun von vornherein diskutieren, ob das Problem „Konstitution und Dispersionsvermögen“ überhaupt richtig gestellt ist, ob das Dispersionsvermögen nicht vielmehr mit andern Faktoren, z. B. mit der Löslichkeit oder besser gesagt mit einer gewissen Schwerlöslichkeit zusammenhängt, worauf zahlreiche Hinweise und Meinungen in der Literatur⁴⁾ hindeuten. Eine solche Auffassung lässt sich jedenfalls nicht ohne weiteres ablehnen, schon deshalb nicht, weil bei einer Abscheidung nach Überschreitung der Löslichkeitsgrenze zwangsweise der kolloide Dispersitätsgrad, d. h. die Teilchengrösse zwischen 1 und 100 $\mu\mu$ durchlaufen wird. Dieser Zustand ist bei den Krystalloiden labil, während er bei typischen Kolloiden stabil oder wenigstens metastabil ist.

Mässig schwer lösliche Substanzen werden oft nennenswert adsorbiert, weil sie sich in der Grenzschicht anreichern. Sie bilden dann aber vielfach eine relativ grobe Adhäsionsschicht und lassen sich weitgehend wieder abwaschen. Solche Fälle sind uns früher⁵⁾ begegnet. Wir sind daher der Meinung: Wo die Farbstoffadsorption an Baumwolle nur durch die Schwerlöslichkeit

¹⁾ Vergl. hierzu *P. Ruggli und S. Pestalozzi*, *Helv.* **9**, 365 (1926).

²⁾ Vergl. z. B. *F. Krafft*, *B.* **32**, 1608 (1899); *P. Ruggli und A. Fischli*, *Helv.* **7**, 1013 (1924). Es gibt auch Beispiele für den entgegengesetzten Einfluss, vergl. *Wo. Ostwald*, *Koll. Z.* **48**, 83, 84 (1929).

³⁾ Vergl. die Zusammenstellung von *R. Auerbach* in *Liesegang's* Buch „Kolloidchemische Technologie“, S. 499 und die zitierte Arbeit von *P. Ruggli und A. Fischli*. Besonders gute Belege für den Einfluss der Temperatur bringt neuerdings *H. Mark*, *Melliand's Textilberichte* **11**, 697 (1930).

⁴⁾ Vergl. z. B. *Farbenfabriken Bayer & Co.*, *Frld.* **1**, 500, 501; *H. E. Fierz*, „Künstliche organische Farbstoffe“, S. 142; *E. Abderhalden und J. Heumann*, *B.* **63**, 1945 (1930).

⁵⁾ *P. Ruggli und S. Pestalozzi*, *Helv.* **9**, 365 (1926).

in Wasser bedingt ist, wird sie durch weitgehende Abziehbarkeit (Abwaschbarkeit) wieder kompensiert, d. h. zum grossen Teil wieder rückgängig gemacht. Aus unseren weiter unten beschriebenen Versuchen in der Reihe des Biebricher Scharlachs gewinnen wir den Eindruck, dass die zahlenmässige Löslichkeit, wenn auch nicht gleichgültig, so doch nicht das Wesentliche ist. Wir kommen dort nochmals auf diesen Punkt zurück und werden ihn auch weiter im Auge behalten. Jedenfalls wird das Problem dadurch nicht geändert, da ja auch die Löslichkeit eine konstitutive Eigenschaft ist.

Über Konstitution und Dispersitätsgrad ist einiges bekannt, aber nur wenig bis jetzt schärfer definiert. Grosse Molekeln begünstigen z. B. den kolloiden Zustand. Für sehr grosse Molekeln ist dies sicher; unbestimmt ist dagegen, inwieweit man die üblichen substantiven Farbstoffe in diesem Sinn zu den „grossen Molekeln“ rechnen darf. Makromolekeln im Sinne von *H. Staudinger* sind sie wohl nicht. Ferner sollen langgestreckte Molekeln, wie sie in den Benzidinfarbstoffen vorliegen, den kolloiden Zustand begünstigen. Auch ein Einfluss der Symmetrie wird gelegentlich erwähnt, doch scheint uns dieser noch zweifelhaft. Nach *Kurt H. Meyer*¹⁾ sind zahlreiche Restvalenzen, die wieder von bestimmten chemischen Gruppen abhängen, nach *A. v. Weinberg*²⁾ ein Schwefelgehalt in ziemlich beliebiger Form³⁾ günstig. Bei Naphtalin-azofarbstoffen⁴⁾ wird die Stellung der Gruppen als wesentlich betrachtet.

Manchen dieser Argumente stehen nun aber Gegenbeispiele und Ausnahmen gegenüber, die zur Vorsicht mahnen. So gibt es Gruppen analoger Farbstoffe, in denen eine Vergrösserung der Molekel keine Verbesserung der Substantivität bedingt⁵⁾. Bei den Farbstoffen der Benzidin-⁶⁾, Dehydro-thio-toluidin-⁷⁾ und Naphtalin-azoreihe⁸⁾ finden sich Isomerenpaare, von denen das eine Beispiel substantiv, das andere nicht substantiv ist. Auch bei physiologischen Beispielen wie „Bayer 205“, das vermutlich adsorptiv wirkt, haben geringfügige Änderungen wie Verschiebung oder Weglassung einer Methylgruppe eine starke Herabsetzung oder gar das

¹⁾ *Melliand's Textilberichte* **9**, 573 (1928).

²⁾ *B.* **63**, [A] 117 (1930).

³⁾ Thioindigo z. B. hat in Form seiner Küpe viel grössere Baumwollaffinität als Indigo.

⁴⁾ Vgl. z. B. *Woroshtzow*, *Rev. générale des mat. col.* **1924**, **2**, 34, 99, 161.

⁵⁾ *G. R. Levi*, *Giorn. Chim. ind. ed appl.*, Februar 1922.

⁶⁾ *P. Friedländer*, *Fortschritte der Teerfarbenfabrikation* **2**, 342. *S. Pestalozzi*, *Diss.* Basel 1925.

⁷⁾ *R. Anschütz* und *G. Schultz*, *B.* **58**, 64 (1925); *H. Hauser*, *Helv.* **11**, 198 (1928).

⁸⁾ *Whoroshtzow*, *loc. cit.*

Verschwinden der Wirksamkeit zur Folge. Es erschien uns daher nützlich, den Einfluss konstitutiver Faktoren an einer Reihe von Farbstoffen genauer zu prüfen.

B. Arbeitsmethoden.

Um den vermutlichen Beziehungen zwischen Konstitution und Dispersitätsgrad nachzugehen, haben wir eine grössere Anzahl von Azofarbstoffen in reinem Zustand dargestellt und untersucht. Vor allem wurden Salze eliminiert; dies geschah meist durch Umkrystallisieren oder, wo dies nicht möglich war, durch Aussalzen mit Ammoniumcarbonat, das seinerseits nachträglich durch Erhitzen vertrieben wurde. Auf restlose Entfernung von Wasser wurde aus naheliegenden Gründen verzichtet. Der Reingehalt der Farbstoffpulver wurde durch Titration mit Titantrichlorid ermittelt; die für quantitative Messungen benötigten Mengen wurden dann auf 100% umgerechnet.

Eine direkte genaue Bestimmung des Dispersitätsgrades scheint uns gerade bei Farbstoffen, deren Zustand meist zwischen kolloider und molekularer Dispersität liegt, mit den heutigen Methoden wie Ultramikroskopie, Ultrafiltration usw. noch so unsicher und vor allem zeitraubend, dass wir uns zwecks allgemeiner Orientierung auf einem grösseren Gebiet zunächst einmal der rascher ausführbaren indirekten Methoden bedienen. Wir untersuchten daher quantitativ die Adsorbierbarkeit an Baumwolle und in vielen Fällen die Viskosität und die Diffusionsgeschwindigkeit.

Die Adsorption an Baumwolle wurde nach Art technischer Färbeprozesse, aber mit reinen Materialien und bei konstant bleibendem Lösungsvolum ausgeführt, indem wir uns, wie bei früheren Arbeiten¹⁾, auf bestimmte Bedingungen festlegten.

Die Färbeversuche ohne Glaubersalz geben dabei das originale Verhalten der reinen Farbstofflösung wieder, sind also mehr „wissenschaftlich“, die mit Zusatz von Glaubersalz ausgeführten Parallelversuche repräsentieren ein künstlich verändertes System, eine Vergrößerung des Dispersitätsgrades, und entsprechen mehr den „technischen“ Bedingungen.

Unter Aufziehvermögen geben wir an, wieviel Prozent des ursprünglich in Lösung vorhandenen Farbstoffs am Ende des einstündigen Färbeversuchs an die Baumwolle adsorbiert waren; dieser Wert wurde durch Titration eines aliquoten Teils der gebrauchten Färbeflotte ermittelt. Die Flotte war während des Versuchs durch Rückflusskühler gegen Eindampfen geschützt. Da zur weiteren Beurteilung der Adsorption auch ihre mehr oder minder grosse Reversibilität charakteristisch ist, bestimmten wir weiter die Abzieh-

¹⁾ P. Ruggli und A. Fischli, *Helv.* **7**, 496, 507, 514 (1924); P. Ruggli und S. Pestulozzi, *Helv.* **9**, 365 (1926).

barkeit der Färbung durch heisses Wasser unter bestimmten Bedingungen, ausgedrückt wieder in Prozenten des zu Beginn des Färbeversuchs vorhandenen Gesamtfarbstoffs. Die Differenz von Aufziehvermögen und Abziehbarkeit bezeichnen wir als „Baumwollaffinität“ im Sinne des Färbers oder kurz als Affinität. Dadurch erhalten wir für jeden Farbstoff eine einzelne charakteristische Zahl, doch ist es zur Beurteilung günstig, auch die ersteren beiden Werte im Auge zu behalten. Wir nehmen dabei entsprechend den üblichen Anschauungen an, dass Substantivität bzw. Baumwollaffinität innerhalb gewisser Grenzen mit der Teilchengrösse zusammenhängt, derart, dass nicht substantive Farbstoffe hochdispers, substantive aber mehr oder weniger kolloiddispers sind.

Um für die Substantivität in unserem Sinne eine ganz ungefähre zahlenmässige Grenze anzugeben, schlagen wir vor, für einen substantiven Farbstoff, der in Gegenwart von Glaubersalz gefärbt wurde, eine Affinität von wenigstens 15 zu verlangen. Das theoretische Maximum der Affinität (bei einem quantitativ aufziehenden und gar nicht abziehbaren Farbstoff) wäre 100.

Die Viskosität¹⁾ der Farbstofflösungen haben wir, soweit sie bestimmt wurde, auf die Viskosität des Wassers (gleich 1) bezogen, also die relative Viskosität angegeben. Bei ihrer Beurteilung gehen wir von dem Gedanken aus, dass die Viskosität hochdisperser verdünnter (z. B. einprozentiger) Lösungen kaum grösser als die des Wassers ist. Eine wesentlich gesteigerte Viskosität weist dagegen auf kolloiden Charakter hin. Zugleich mit der Viskosität haben wir mit dem Viskosi-stalagmometer von *Fr. V. v. Hahn* auch die Oberflächenspannung bestimmt, doch zeigte sie bei den in vorliegender Arbeit untersuchten Farbstoffen nur kleine Unterschiede, so dass wir sie nicht weiter besprechen.

Bei der Diffusion durch 1-proz. Gelatinegallerte wandern hochdisperse Farbstoffe schnell, innerhalb 24 Stunden beispielsweise 14 bis 19 mm, kolloide dagegen langsam, schätzungsweise nur 0 bis 4 mm.

C. Ergebnisse.

I. Einfluss der Komponenten des Farbstoffs.

Die Kenntnis der Komponenten genügt dem Farbstoffchemiker oft, um ungefähre Schlüsse auf die Eigenschaften eines Farbstoffs zu ziehen. Aber diese „gefühlsmässigen“ Schlüsse sind ziemlich grob und unsicher; auch geben sie keine Gründe, sondern nur Erfahrungen an. So sind erfahrungsgemäss z. B. die Benzidin-, Benzothiazol- und J-Säure-Komponente meist günstig für die Substantivität. Aber schon bei Farbstoffen aus Benzidinderivaten beginnt der feinere Einfluss der Konstitution sich zu zeigen, indem o-substituierte Benzidine (ortho in bezug auf die Aminogruppe) substantive, m-substituierte nicht substantive Farbstoffe geben sollen; wenn andererseits die m-Substituenten einen Ring bilden

¹⁾ Vgl. *E. Hatschek*, Die Viskosität der Flüssigkeiten, Verlag *Steinkopff* 1929.

(Benzidinsulfon, Diamino-carbazol usw.), so tritt wieder Substantivität auf. In dieser Art gibt es noch einige weitere „Regeln“, auf die wir früher schon hingewiesen haben¹⁾. Auch fallen beim Färben isomerer Farbstoffe schon dem blossen Auge öfter grosse Unterschiede auf: Kongorubin (Benzidin gekuppelt mit 1 Mol Naphtionsäure und 1 Mol 2-Naphtol-8-sulfosäure) wird von Baumwolle wesentlich schlechter adsorbiert als Kongokorinth (Benzidin gekuppelt mit Naphtionsäure und 1-Naphtol-4-sulfosäure).

Wie weit ein Suchen nach „substantivierenden“ und „nicht substantivierenden“ Komponenten theoretische Berechtigung hat, kann zweifelhaft erscheinen, da man sicher den Bau der ganzen Farbstoffmolekel zugrunde legen muss. Bezüglich der oben genannten Beispiele sind wir z. B. der Ansicht, dass u. a. der sterische Bau der Molekel einen Einfluss auf die Assoziationsfähigkeit hat und mithin den kolloiden oder hochdispersen Charakter der Lösung bestimmt. Auf alle Fälle sind wir überzeugt, dass die Bearbeitung des Materials nach Komponenten als Arbeitsrichtung auch weiterhin nützlich ist. Auf andere Gesichtspunkte kommen wir weiter unten zurück.

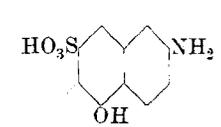
Der Einfluss der Diazokomponente wurde soeben an einigen Beispielen aus der Benzidinreihe erwähnt. Ein weiteres Beispiel liegt in der Beobachtung von *R. Anschütz* und *G. Schultz*²⁾, dass die Farbstoffe aus Dehydro-thio-xyloidin mit Amino in p-Stellung zum μ -Kohlenstoffatom des Thiazolrings substantiv, die isomeren mit o-Aminogruppe dagegen nicht substantiv sind.

Im folgenden beschäftigen wir uns mit dem Einfluss der Kupplungskomponente. Wir haben uns hier eine spezielle Aufgabe gestellt, indem wir Reihen isomerer Farbstoffe untersuchten, um den Einfluss der Molekulargrösse und des Sulfonierungsgrades auszuschalten. Unter den in Betracht kommenden Kupplungskomponenten findet sich eine genügende Anzahl von Isomeren bei den Amino-naphtol-sulfosäuren, denen wir die kürzlich von uns dargestellte und untersuchte³⁾ 6-Amino-2-naphtol-4-sulfosäure beigesellen, die wir hier (wegen ihrer Herkunft aus der *Böniger-Säure*) kurz als „B-Säure“ bezeichnen wollen. Die punktierte Linie zeigt in den folgenden Formeln den Kupplungsort bei alkalischer Reaktion an.

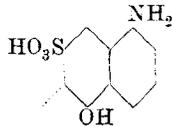
¹⁾ Vgl. z. B. Diss. *S. Pestalozzi*, Basel 1925. Die meisten derartigen Beobachtungen sind zuerst von *P. Friedländer* in den allgemeinen Abschnitten seiner „Fortschritte der Teerfarbenfabrikation“ zusammengefasst worden. Anscheinend sind sie bisher nur vom Standpunkt der technischen Brauchbarkeit aus untersucht.

²⁾ B. 58, 64 (1925); vgl. hierzu weiter *H. Hauser*, Helv. 11, 198 (1928).

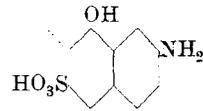
³⁾ Helv. 12, 1034 (1929); 13, 756 (1930).



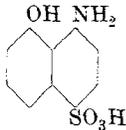
2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure, J-Säure



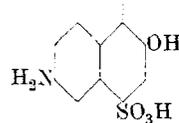
1-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure, M-Säure



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



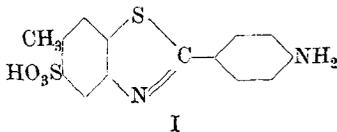
1-Amino-8-naphthol-4-sulfosäure, S-Säure (Chicagoblau-Säure)



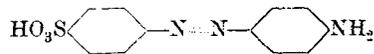
6-Amino-2-naphthol-4-sulfosäure, neue „B-Säure“

Diese Amino-naphthol-sulfosäuren kuppeln in alkalischer Lösung ausnahmslos in o-Stellung zur Hydroxylgruppe, wobei die neue B-Säure nur insofern von den übrigen abweicht, als die Azogruppe in eine α -Stellung des Naphthalinkerns eingreift, während sie bei den vier übrigen eine β -Stellung besetzt.

Da bei den üblichen Mono-azofarbstoffen von vornherein keine nennenswerte Baumwollaffinität zu erwarten war, haben wir nur eine solche Reihe untersucht, mit Dehydro-thio-toluidin-sulfosäure (abgekürzt DTS) der Formel I als Diazo-komponente. Dass wir gerade diese Verbindung wählten, hat seinen Grund darin, dass nach früheren Versuchen¹⁾ bei Thiazolderivaten bisweilen interessante Übergänge bezüglich der Adsorbierbarkeit gefunden wurden.



I
Dehydro-thio-toluidin-sulfosäure ²⁾
DTS



II
Amino-azobenzol-p-sulfosäure
A^s \rightarrow A'

Wir haben also diazotiertes DTS alkalisch mit den oben genannten Amino-naphthol-sulfosäuren gekuppelt und die entstehenden fünf Farbstoffe auf ihr Verhalten gegen Baumwolle quantitativ geprüft. Das Ergebnis findet sich in Tabelle I. (Zum Vergleich haben wir das Verhalten des bekannten Farbstoffs „Erika B“ beigefügt, der durch Kupplung von Dehydro-thio-xylydin mit 1-Naphthol-3,8-disulfosäure erhalten wird.)

¹⁾ P. Ruggli und S. Pestalozzi, Helv. 9, 365 (1926).

²⁾ Die Stellung der Sulfogruppe für das Produkt der „gewöhnlichen“ Sulfonierung ist im Sinne dieser Formel von M. T. Bogert und F. D. Snell bewiesen; vergl. Color Trade Journal 14, 109 (1924).

Tabelle I.

Farbstoff	Färbung	Ohne Glaubersalz			Mit Glaubersalz		
		Aufzieh- vermögen	Abzieh- barkeit	Affinität	Aufzieh- vermögen	Abzieh- barkeit	Affinität
DTS → J-Säure	rot	6	2	4	25	19	6
DTS → M-Säure	violett	10	2,7	7,3	29	26	3
DTS → γ-Säure	braun	4,5	2	2,5	19	16	3
DTS → S-Säure	violettstichig blau	8	5	3	23	17	6
DTS → B-Säure	olivgrau	8	3,2	4,8	20	16	4
Erika B	violettstichig rot	12,2	5,5	6,7	21	12	9

Ergebnis: Die Farbstoffe sind, wie die kleinen Affinitätswerte zeigen, sämtlich nicht substantiv. In den Versuchen ohne Glaubersalz liegen die Aufziehungswerte unter 10%, in denen mit Glaubersalz liegen sie natürlich höher und steigen bis gegen 30% (DTS → M-Säure), doch wird der grösste Teil durch Einlegen in heisses Wasser (vgl. exp. Teil) wieder abgezogen, so dass die Affinität gering ist. Grössere Unterschiede im Einfluss der verschiedenen Amino-naphtol-sulfosäuren zeigen sich nicht. Auch die sonst oft günstig wirkende¹⁾ J-Säure macht keine Ausnahme.

Für das Auge erscheinen zwar die Färbungen kräftig, doch hängt das teilweise mit der Lebhaftigkeit der Farbstoffe zusammen. Es rührt ferner daher, dass wir aus analytischen Gründen in allen Versuchen ziemlich viel Farbstoff (0,15 g auf 5 g Baumwolle) verwenden mussten. Dies entspricht zwar in der Ausdrucksweise des Färbers formell einer 3-proz. Färbung, in Wirklichkeit aber viel mehr, weil unsere Farbstoffe 100-proz. waren bzw. auf 100% umgerechnet wurden, während die substantiven Handelsfarbstoffe meist höchstens 50-proz. sind²⁾.

Das zum Vergleich herangezogene Erika B wird in der Technik als „substantiv bezeichnet, doch verdankt es dies ebenfalls nur seiner Intensität oder Leuchtkraft. Sein Aufziehvermögen entspricht ungefähr dem der andern Beispiele; es wird etwas weniger, aber immer noch recht weitgehend abgezogen, und die Affinität ist, wenn auch etwas besser, doch recht gering. So unechte Färbungen dürfen eben in der Praxis nicht warm gewaschen werden.

Bei der Diffusion durch 1-proz. Gelatinegallerte (vgl. die später folgende Tabelle V) zeigten die obigen DTS-Farbstoffe eine etwas geringere Diffusionsgeschwindigkeit als Erika B. Nach 24 Stunden betragen die zurückgelegten Wege 8—10 mm, bei Erika 14 mm. (Vgl. das substantive Kongorot mit nur 4 mm.)

Wir gingen dann zu Disazofarbstoffen über und untersuchten fünf isomere Farbstoffe, in denen Amino-azobenzol-p-sulfo-

¹⁾ Vgl. D.R.P. 198102 der *Farbenfabriken vorm. F. Bayer*; Frdl. 9, 384 (1906).

²⁾ Kolloidchemische Gesetze gelten meist besser bei „verdünnter Adsorption“, doch werden bei Farbstoffen dann die Analysenfehler zu gross.

säure (Formel II) als Diazokomponente mit den verschiedenen Amino-naphtol-sulfosäuren gekuppelt war. Das Ergebnis zeigt Tabelle II.

Tabelle II.

A^s → A bedeutet Anilin-sulfosäure → Anilin (d. h. Amino-azobenzol-p-sulfosäure, Formel II)

Farbstoff	Färbung	Ohne Glaubersalz			Mit Glaubersalz		
		Aufzieh- vermögen	Abzieh- barkeit	Affinität	Aufzieh- vermögen	Abzieh- barkeit	Affinität
A ^s → A → J-Säure	matt violettrosa	6	3	3	14	10	4
A ^s → A → M-Säure	lila	7	4	3	12	8	4
A ^s → A → γ-Säure	braun	6	3,2	2,8	8	4	4
A ^s → A → S-Säure	blau	6	2	4	16	12	4
A ^s → A → B-Säure	schwach oliograu	9	4	5	15	10	5

Ergebnis: Diese unter sich isomeren Farbstoffe sind noch weniger substantiv als die vorige Reihe; die Färbungen sind auch für das Auge sehr schwach. Auch hier sieht man keinen nennenswerten Einfluss im Charakter der Kupplungskomponente. Ihre Diffusion durch Gelatine beträgt nach 24 Stunden 8 bis 13 mm (Tabelle V), entspricht also ungefähr derjenigen der vorigen Gruppe.

Um nun sicher in das substantive Gebiet hineinzukommen, haben wir endlich mit Benzidin als (doppelter) Disazokomponente durch alkalische Kupplung fünf unter sich isomere Disazofarbstoffe dargestellt, deren Farbe und färberisches Verhalten Tabelle III wiedergibt. Zum Vergleich ist Kongorot (Benzidin → 2 Mol Naphtionsäure) mit aufgenommen.

Tabelle III.

B bedeutet Benzidin.

Farbstoff	Färbung	Ohne Glaubersalz			Mit Glaubersalz		
		Aufzieh- vermögen	Abzieh- barkeit	Affinität	Aufzieh- vermögen	Abzieh- barkeit	Affinität
B → 2 Mol J-Säure	braunviolett („Oxaminviolett“)	11	0,5	10,5	50	10	40
B → 2 Mol M-Säure	violettstichig blau	17	0,5	16,5	45	10	35
B → 2 Mol γ-Säure	schwarzblau („Diaminschwarz R0“)	21	0,7	20,3	54	14	40
B → 2 Mol S-Säure	blau (mit schwachem Violettstich)	11	1	10	50	12	38
B → 2 Mol B-Säure	bläulich grau	9	1	8	18	6	12
Kongorot		30,6	0,1	30,5	64	8	56

Ergebnis: Betrachten wir zunächst die Farbstoffe mit J-, M-, γ - und S-Säure, so sind sie, wie erwartet, substantiv. Zwei von ihnen, Oxaminviolett und Diaminschwarz RO, werden technisch gebraucht. Die Farbstoffe erreichen aber lange nicht die Substantivität von Kongorot¹⁾. Der γ -Säure-Farbstoff zieht am besten auf, wie namentlich beim Versuch ohne Glaubersalz hervortritt; beim Versuch mit Glaubersalz ist ihm der J-Säure-Farbstoff ungefähr gleich.

Eine ganz auffallende Ausnahme macht aber der Benzidinfarbstoff mit der neuen B-Säure (6-Amino-2-naphtol-4-sulfosäure), dessen Zahlen mit viel kleineren Werten ganz aus der Reihe fallen, so dass man den Farbstoff nicht oder kaum mehr als substantiv bezeichnen kann. Wenn wir, wie eingangs vorgeschlagen, bei Versuchen mit Glaubersalz eine Affinität von mindestens 15 verlangen, so liegt der Farbstoff mit 12 etwas unter der Grenze. Die Aufzieh- und Affinitätswerte betragen weniger als die Hälfte der Werte bei den andern Farbstoffen. Auch fällt schon beim Färben das schlechte Ausziehen der Bäder auf, so dass ein „Nachzug“ mit frischer Baumwolle fast gleich ausfällt wie die erste Färbung. Bemerkenswert ist nur, dass seine Diffusion keine deutliche Abweichung von den Werten der andern Benzidinfarbstoffe zeigt (Tabelle V).

Wenn wir versuchen, diese Abweichung bei der Adsorption konstitutiv zu begründen, so liegt ein wesentlicher Unterschied der B-Säure in dem Eintritt der Azogruppe in eine α -Stellung, was wieder auf sterische Einflüsse hinzuweisen scheint.

Wesentlich war uns weiter die Erkenntnis, dass der J-Säure in diesen Kombinationen keine wesentliche Vorzugsstellung gegenüber den andern Amino-naphtol-sulfosäuren zukommt. Ein tiefergehender Wechsel in der Kupplungskomponente, z. B. Übergang zur Naphtionsäure, ändert natürlich die Affinität wesentlich; es sollen daher auch Naphtylamin-sulfosäuren noch untersucht werden.

Will man aus den bisher besprochenen 15 Farbstoffen noch weitere Beziehungen ableiten, so kann man sagen: Die Affinität ist symbat der Atomzahl, die schon *W. Biltz*²⁾ als wesentlicher betrachtet als das Molekulargewicht. Sie ist antibat dem Sulfonierungsgrad. Weitere Schlüsse sollen daraus nicht gezogen werden, da hier gemischte Einflüsse vorliegen.

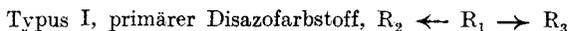
II. Existiert ein Einfluss der „Kupplungsrichtung“ (Pfeilrichtung).

In den abgekürzten Formeln der Azofarbstoffe pflegt man die Komponenten mit Pfeilen zu verbinden, die von der Diazokomponente zur Kupplungskomponente hinweisen. Kuppelt man ein

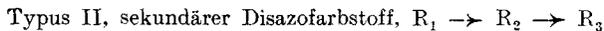
¹⁾ Vergleichende Aufzienversuche mit Kongorot und Oxaminviolett (Benzidin \rightarrow 2 J-Säure) in Abhängigkeit von der Molkonzentration resp. Verdünnung wurden im hiesigen Institut vor längerer Zeit von *Dr. Zäslin* ausgeführt und in Kurven dargestellt. Sie zeigten sehr schön, wie mit zunehmender Verdünnung das prozentuale Aufziehvermögen beim Kongorot viel stärker zunimmt als beim Oxaminviolett.

²⁾ *Z. physikal. Ch.* 77, 91 (1911).

Diamin R_1 mit zwei Kupplungskomponenten R_2 und R_3 , so erhält man den Typus I eines primären¹⁾ Disazofarbstoffs (Diaminfarbstoffs), der in der Regel substantiv ist.



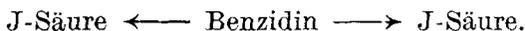
Kuppelt man anderseits ein diazotierbares Amin R_1 mit einem zweiten Amin R_2 und dessen Aminogruppe mit einer Schlusskomponente R_3 , so erhält man den Typus II eines sekundären Disazofarbstoffs.



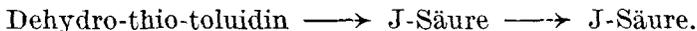
Dieser Typus mit der Pfeilrichtung $\rightarrow \rightarrow$ wird in der Regel als nicht substantiv bezeichnet, obwohl auf gelegentliche Übergänge hingewiesen wird. Von den 55 sekundären Disazofarbstoffen in den Tabellen von *G. Schultz*²⁾ sind 50 nur für Wolle geeignet, 2 auch für Halbwohle³⁾ und nur 3 für Baumwolle⁴⁾. Letztere enthalten α -Naphtylamin als R_2 und können daher in fertiger Form ebensogut vom 1,4-Naphtylendiamin nach Typus I abgeleitet werden.

Da die Azogruppe an sich symmetrisch ist und keine „Pfeilrichtung“ erkennen lässt⁵⁾, sollte ein färberischer Unterschied zwischen Typus I und II *ceteris paribus* nicht existieren. Es erschien uns daher zweckmässig, einige Beispiele quantitativ daraufhin zu prüfen.

Als Beispiel des Typus I wählten wir das rein dargestellte substantive Oxaminviolett



Als Beispiele des Typus II stellten wir dar



Dass wir gerade diese drei Farbstoffe verglichen, hat den Grund, dass die andern Variablen nahezu gleich sind. Die Molekulargewichte (728, 687, 784) und die Atomzahlen (72, 66, 74) liegen in derselben Größenordnung; auch der Sulfonierungsgrad⁶⁾ ist nahezu derselbe,

¹⁾ Der Ausdruck „primär“ wird in einigen Lehrbüchern sowohl für diesen Typus wie auch für die Kombination einer doppelt kuppelnden Komponente (z. B. Resorcin) mit 2 Mol Diazoverbindung gebraucht; andere Werke bezeichnen nur den letzteren Typus als primär.

²⁾ 6. Auflage.

³⁾ Sulfonycyanin und Naphtylaminschwarz.

⁴⁾ Diaminblau RG und zwei Sorten Diaminogenblau. Inzwischen sind allerdings noch weitere Beispiele hinzugekommen.

⁵⁾ Man kann sie meist nur nach der Lage der Auxochrome oder auf Grund technischer Erfahrung angeben.

⁶⁾ Der Sulfonierungsgrad kann definiert werden entweder als Gewicht sämtlicher SO_3Na -Gruppen $\times 100$ /Molekulargewicht oder als Atomzahlen sämtlicher SO_3Na -Gruppen $\times 100$ /Atomzahl der Molekel; nach ersterer Berechnung beträgt er für diese drei Farbstoffe 28,3; 30,0; 26,3.

da alle Molekeln zwei Sulfogruppen tragen. Eine absolute Übereinstimmung ist natürlich nicht zu erzielen, wenn man nicht isomere Farbstoffe nehmen will, was eben vermieden werden sollte. Das Ergebnis geht aus Tabelle IV hervor.

Tabelle IV.

Farbstoff	Färbung	Ohne Glaubersalz			Mit Glaubersalz		
		Aufzieh- vermögen	Abzieh- barkeit	Affinität	Aufzieh- vermögen	Abzieh- barkeit	Affinität
J ← Benzidin → J	braunviolett	11	0,5	10,5	50	10	40
α-Naphtylamin → J → J	blauviolett	32	3	29	39	7	32
DT → J → J . . .	rotbraun	35	3	32	83	7	76

Ergebnis: Auch die beiden letzteren Farbstoffe sind ausgesprochen substantiv; bei den Versuchen ohne Glaubersalz werden sie sogar dreimal so stark adsorbiert wie der Benzidinfarbstoff. In Gegenwart von Glaubersalz ist die Affinität von Naphtylamin → J → J etwas geringer als beim Benzidinfarbstoff bzw. der Einfluss des Salzes ist weniger eingreifend. Der Farbstoff Dehydro-thio-toluidin → J → J ist dagegen auch hier viel substantiver als der Benzidinfarbstoff; er ist mit einem Aufziehvermögen von 83 und einer Affinität von 76 der substantivste¹⁾ Farbstoff, den wir bis jetzt geprüft haben. Er wird auch bedeutend stärker adsorbiert als Kongorot. Seine Diffusion zeigt mit 1 mm nach 24 Stunden den erwarteten sehr geringen Wert (Kongorot 4 mm). Der Naphtylaminfarbstoff diffundiert merklich rascher (7 mm).

Demnach hat also die Kupplungsrichtung (Pfeilrichtung) an sich keinen massgebenden Einfluss auf die Eigenschaften; die Nicht-substantivität der meisten sekundären Disazofarbstoffe ist auf andere Ursachen zurückzuführen.

Nun kann man bei unseren substantiven Farbstoffen des Typus II und den paar technisch bekannten immer noch sagen, dass Substantivität nur dann vorhanden sei, wenn R₂ eine Naphtalin-komponente ist. Es schien daher weiter erforderlich, auch sekundäre Disazofarbstoffe mit einem Benzolkern als Mittelkomponente (R₂ = Anilin oder eines seiner Derivate) durchzuprüfen, weil hier nach der Literatur anscheinend nirgends Substantivität vorkommt. Dies führte zum Studium der Biebricher Scharlach-Reihe.

Zum Schlusse dieses Abschnitts geben wir in Tabelle V noch den Überblick über die Diffusionsgeschwindigkeit der bisher besprochenen Farbstoffe, einschliesslich einiger bekannter Standardfarbstoffe.

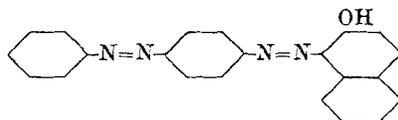
¹⁾ Es sei darauf hingewiesen, dass wir hier Komponenten haben, die auch in andern Fällen als „günstig“ gelten. Es sollen daher noch weitere Beispiele mit andern Komponenten geprüft werden.

Tabelle V.

Farbstoff	Diffusionsweg in mm nach			Farbstoff	Diffusionsweg in mm nach		
	5 Std.	24 Std.	48 Std.		5 Std.	24 Std.	48 Std.
Methylviolett 5 BO	10	19	22	A ^s → A → γ .	5	12	18
Erika B	5	14	16	A ^s → A → S .	4	9,5	14
Kongorot (rein)	1,5	4	5	A ^s → A → B .	3	8	10
DTS → J	4,5	10	14	Benzidin → 2 J .	1,5	4	5
DTS → M . . .	5	9,5	13	Benzidin → 2 M .	0,5	1	1,5
DTS → γ . . .	4,5	9	12	Benzidin → 2 γ .	1,5	3	4
DTS → S . . .	3,5	8,5	11	Benzidin → 2 S .	0,5	1,5	1,5
DTS → B . . .	4	8,5	12	Benzidin → 2 B .	1	2,5	3,5
A ^s → A → J . .	3,5	8	13	Naphthylamin → J → J	3	7	10
A ^s → A → M .	6	13	19	DT → J → J .	0,5	1	1,5

III. Die Gruppe des Biebricher Scharlach.

Im Jahre 1879 stellte *R. Nietzki*¹⁾ fest, dass diazotiertes²⁾ Amino-azobenzol mit β -Naphthol und seinen Sulfosäuren gekuppelt werden kann, und entdeckte so das „Biebricher Scharlach“, das seither als Schulbeispiel für sekundäre Disazofarbstoffe $R_1 \rightarrow R_2 \rightarrow R_2$ gebraucht wird. Der sulfofreie Farbstoff



fällt wegen seiner Unlöslichkeit in Wasser ausser Betracht; von den wasserlöslichen Sulfosäuren werden einzelne als rote saure Wollfarbstoffe technisch gebraucht.

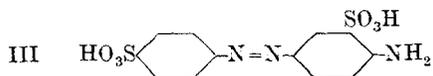
Diese Gruppe interessierte uns zunächst in der Hinsicht, unter diesen Wollfarbstoffen nach eventuellen Beispielen für „Baumwollaffinität“ zu suchen. Doch erwies sie sich weiter als geeignetes Feld, um den Einfluss von Zahl und Stellung der Sulfo- gruppen auf Löslichkeit, Viskosität, Diffusion und somit auf die Dispersitätsverhältnisse zu prüfen. Es handelt sich also teils um isomere, teils um „sulfohomologe“ Farbstoffe. Die Grundmolekel bleibt dabei dieselbe, Molekulargewicht und Atomzahl variieren jeweils nur mit der Zahl der Sulfo- gruppen.

Präparativ gingen wir so vor, dass wir Amino-azobenzol, Amino-azobenzol-p-sulfosäure (Formel II) und Amino-azobenzol-disulfosäure (Formel III) diazotierten und mit 2-Naphthol, 2-Naphthol-6-

¹⁾ B. 13, 800, 1838 (1880).

²⁾ Die Diazotierung war schon von *Kekulé* beobachtet und von *Caro* und *Schraube* näher studiert worden; B. 10, 2230 (1877).

sulfosäure (*Schäffer-Säure*), 2-Naphtol-3,6-disulfosäure (R-Säure) und 2-Naphtol-3,6,8-trisulfosäure in allen möglichen Kombinationen kuppelten.



So entstanden 11 Farbstoffe, die als Natriumsalze umkrystallisiert wurden.

Eine gewisse Einseitigkeit in der Wahl der Schlusskomponente, die noch mehr Isomeriefälle bieten könnte, soll durch weitere Untersuchungen behoben werden.

Zwecks kürzerer Bezeichnung sind in den Tabellen die drei Grundkomponenten des Farbstoffs (Anilin \rightarrow Anilin \rightarrow Naphtol) mit den Anfangsbuchstaben wiedergegeben und die Zahl und Verteilung der Sulfogruppen durch einen oder mehrere Indices ^s angedeutet. A^s \rightarrow A^s \rightarrow N^{sss} bedeutet also Amino-azobenzol-disulfosäure gekuppelt mit Naphtol-trisulfosäure.

Die Adsorptionsversuche (Färbeversuche) mit Baumwolle wurden unter gleichen Bedingungen wie früher ausgeführt. Dabei muss nur der Farbstoff A \rightarrow A \rightarrow N^s wegen zu geringer Löslichkeit weggelassen werden. Die Versuche sind, zugleich mit den übrigen gemessenen Eigenschaften, in Tabelle VI, S. 115 wiedergegeben.

Ergebnisse: Von den 10 untersuchten Farbstoffen sind 9 (d. h. alle ausser Nr. 2) ausgesprochen nicht substantiv, wie aus den geringen Werten für Aufziehvermögen und Affinität ohne oder mit Glaubersalz hervorgeht. Die Affinitäten liegen zwischen 0 und 6,5. Die schwerstlöslichen unter den hinreichend löslichen Farbstoffen (Nr. 1) erreicht ein wenig höhere Aufziehweite (10,3 bzw. 12%), was durch erhöhte Abziehbarkeit wieder kompensiert wird, im Sinne der eingangs aufgestellten Behauptung, dass diejenige Adsorption, die nur durch Schwerlöslichkeit erzielt wird, stark reversibel ist, d. h. durch starke Abziehbarkeit des Farbstoffs weitgehend wieder aufgehoben wird.

Im Gegensatz zu diesen 9 Beispielen finden wir nun in der Tabelle einen vereinzelt Farbstoff A^s \rightarrow A \rightarrow N (Nr. 2), der ausgesprochen stark adsorbiert wird und damit völlig an der Reihe herausfällt. Ohne Glaubersalz ziehen schon 41% mit Glaubersalz 52% auf. Auch die Haftfestigkeit ist ordentlich soweit man dies von einem substantiven Farbstoff verlangen kann indem nach der Abziehprobe mit heissem Wasser noch 37 bzw. 39% auf der Faser bleiben. Damit gehört der Farbstoff in die Reihe der regulären substantiven Farbstoffe¹⁾.

¹⁾ Dies wurde bisher anscheinend nirgends erwähnt. Dass der Farbstoff technisch nicht für Baumwolle gebraucht wird, beruht auf mangelhaftem Egalisiervermögen, unschöner Nuance und der Tatsache, dass gerade im Rot eine grosse Anzahl besserer Farbstoffe zur Verfügung stehen. Nachträglich fanden wir einen Hinweis von H. E. Fischer (Künstliche organische Farbstoffe, S. 140), dass deutliches Färbevermögen für Baumwolle auch bei Croceinscharlach 3 B auftritt.

Tabelle VI.

Nr.	Schulz- Lehmann Nr.	Farbstoff	Zahl der Sulfo- Gruppen	Mol- Gew.	Atom- Zahl	ohne Glaubersalz			mit Glaubersalz			Löslichkeit: 100 g Lsg. enthalten
						Aufzieh- vermögen	Abzieh- barkeit	Affinität	Aufzieh- vermögen	Abzieh- barkeit	Affinität	
1	536	A → A → N ^s	1	454	47	—	—	—	—	—	—	0,02 g
2	562	A ^s → A → N	1	454	47	41,5	4	37,5	52	13	39	viskos
3	537	A → A → N ^{ss}	2	556	51	10	5	5	12	5,5	6,5	0,35 g
4	565	A ^s → A → N ^s	2	556	51	3	2	1	11	10	1	> 27 g
5	569	A ^s → A ^s → N	2	556	51	6	2,5	3,5	8	4	4	leicht löslich, konz. Lsg. etwas viskos
6	538	A → A → N ^{sss}	3	658	55	3,5	1,5	2	4,5	2,5	2	8,4 g
7		A ^s → A → N ^{ss}	3	658	55	2,5	1,5	1	7,2	4,2	3	3,55 g
8		A ^s → A ^s → N ^s	3	658	55	3	2	1	5	3	2	ca. 20 g
9		A ^s → A → N ^{sss}	4	760	59	1	1	0	1	1	0	ca. 15 g ¹⁾
10	573	A ^s → A ^s → N ^{ss}	4	760	59	2	2	0	3	3	0	ca. 10 g
11		A ^s → A ^s → N ^{sss}	5	862	63	0,7	0,7	0	1	1	0	ca. 20 g ¹⁾

¹⁾ Es scheint beim Schütteln mit Wasser ein Hydrat zu kristallisieren. Eine Filtration lässt sich nicht ausführen, die höheren Zahlen sind nur Schätzungen.

Man muss nun nach dem Grund für diese Ausnahme fragen; in der Tat halten wir gerade das Studium solcher Ausnahmefälle für nützlich zur Lösung des Problems. Molekulargewicht (454) und Atomzahl (47) kommen hier als Gründe für die starke Adsorption nicht in Betracht, da der Farbstoff mit diesen Werten am unteren Ende der Reihe steht. Da er unter den untersuchten Beispielen die einzige Monosulfosäure ist (die andere Monosulfosäure war viel zu wenig löslich zur Untersuchung), steht hier die Bedeutung der Löslichkeit wieder zur Diskussion. Wir haben daher die Farbstoffe auf ihre Löslichkeit untersucht und die Zahlen, soweit sie sich ermitteln lassen, in der Tabelle VI angegeben.

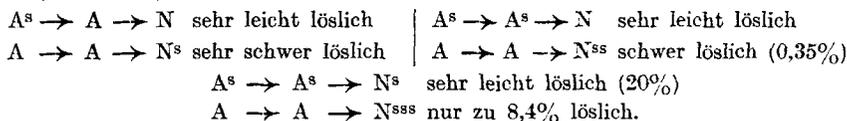
Die Löslichkeit eines Farbstoffs ist nur dann leicht zu bestimmen, wenn eine Trennung der Lösung vom überschüssigen Bodenkörper gut möglich ist. Bei vielen Farbstoffen, insbesondere solchen, welche sich dem kolloiden Gebiet nähern, ist die Bestimmung schwer und oft illusorisch, weil dicke tieffarbige Pasten entstehen, bei denen keine Filtration möglich ist. Auch kann man schwer erkennen, ob solche dickflüssige Lösungen überhaupt klar sind oder suspendierte Teilchen enthalten. So wird beispielsweise die Löslichkeit von Kongorot ausserordentlich verschieden angegeben¹⁾. Auch *L. Pelet-Jolivet*²⁾ weist auf die Unsicherheit solcher Bestimmungen hin.

Wir strebten daher nicht nach grosser Genauigkeit, suchten aber wenigstens gröbere Täuschungen auszuschalten. Wir bestimmten daher die Löslichkeit einfach bei Zimmertemperatur (25°), indem wir überschüssiges Farbstoffpulver mit Wasser eine Stunde auf der Maschine schüttelten, filtrierten und gewogene Mengen Lösung zur Trockne verdampften; Schlusstemperatur 110°. Auf Erwärmen wurde bei der Auflösung verzichtet, weil manche von diesen Farbstoffen schon bei Zimmertemperatur eine sehr grosse Löslichkeit zeigen, und weil es fraglich ist, ob aus heiss dargestellten Lösungen der Überschuss beim Erkalten richtig auskrystallisiert.

So liessen sich die schwerer löslichen unter den genannten Farbstoffen ziemlich genau prüfen, bei den leichter löslichen geht so viel Farbstoff in Lösung, dass dieselbe dickflüssig wird. In einzelnen Fällen konnte man sie wenigstens durch Baumwollfilter saugen, über Nacht stehen lassen und von einem eventuell vorhandenen Bodensatz abpipettieren. In andern Fällen war auch das nicht möglich, bisweilen schienen Hydrate zu krystallisieren; die Zahlen sollen daher nur qualitativ gewertet werden.

Der allgemeine Vergleich ergibt für unsere Beispiele folgende Tatsachen:

Die Stellung der Sulfogruppe ist sehr wesentlich. Vergleicht man Beispiele mit gleicher Zahl an Sulfogruppen, so haben Sulfogruppen in den Anilinkernen (d. h. in der Amino-azobenzol-Komponente) weit grösseren Einfluss auf die Löslichkeit als in der Naphtolkomponente³⁾.



¹⁾ Vgl. die Literatur in der Diss. *W. Overbeck*, Göttingen 1926.

²⁾ Die Theorie des Färbeprozesses, Dresden 1910, S. 13.

³⁾ Die von uns benutzte *Schäffer-Säure* ist als Natriumsalz an sich schon als ziemlich schwer löslich bekannt, aber schon das nächste „Sulfohomologe“, die R-Säure, ist leicht löslich. Immerhin ist eine Erweiterung durch Verwendung anderer Naphtolmonosulfosäuren erwünscht.

Was die Anzahl der Sulfogruppen betrifft, so pflegt im allgemeinen mit steigender Zahl die Wasserlöslichkeit zuzunehmen. Diese Erfahrung gilt bei den vorliegenden Beispielen nur in groben Zügen und wird durch einige Beispiele durchbrochen. In der folgenden Aufzählung nimmt z. B. mit steigender Zahl der Sulfogruppen die Löslichkeit ab, was insofern bemerkenswert ist, als Beispiel 8 und 10 neben neuen Sulfogruppen auch die Gruppen von No. 4 unverändert enthalten.

Nr. 4, Disulfosäure $A^s \rightarrow A \rightarrow N^s$, zu 27% löslich

Nr. 8, Trisulfosäure $A^s \rightarrow A^s \rightarrow N^s$, zu 20% löslich

Nr. 10, Tetrasulfosäure $A^s \rightarrow A^s \rightarrow N^{ss}$, zu ca. 10% löslich.

Grosses Gewicht möchten wir indes nicht auf diese Unterschiede legen, da sie auch von der Krystallisationsfähigkeit der Hydrate abhängen dürften.

Fassen wir speziell die Löslichkeit des einzigen substantiven Farbstoffs Nr. 2 ($A^s \rightarrow A \rightarrow N$) ins Auge, so zeichnet er sich durch sehr gute (nicht genau bestimmbar) Löslichkeit aus, wird aber darin von andern (nicht substantiven) Beispielen noch übertroffen. Auch sollte seine Leichtlöslichkeit nach den eingangs angeführten Meinungen eher ein Hindernis für die Substantivität sein. Wir glauben daher, den Löslichkeitszahlen an sich hier keine entscheidende Bedeutung zumessen zu können; der Grund für die gute Adsorption muss vielmehr in der Qualität der Lösung liegen.

In der Tat fällt der Farbstoff schon beim Auflösen durch seine Viskosität auf. Wir führten daher von allen Farbstoffen in entsprechend verdünnter (d. h. einprozentiger) Lösung Bestimmungen der relativen Viskosität aus, bezogen auf Wasser = 1, indem wir die bekannte Formel zugrunde legten

$$\eta_{\text{rel.}} = \frac{t \cdot s}{t_0 \cdot s_0}$$

t = Durchlaufzeit der Farbstofflösung,

t_0 = Durchlaufzeit des Wassers,

s = spez. Gewicht der Farbstofflösung,

s_0 = spez. Gewicht des Wassers bei gleicher Temperatur.

Selbstverständlich wurden die Lösungen unter gleichen Bedingungen hergestellt und die Viskositäten zu gleichen Zeiten nach erfolgter Auflösung bestimmt. Das Ergebnis zeigt Tabelle VII, S. 118.

Die Wiederholung der Bestimmungen nach verschiedenen Zeiten sollte Aufschluss über die Viskositätszunahme mit der Zeit geben. Diese Zunahme ist überall erkennbar, aber relativ klein. Einzelheiten darüber vergl. in der Diss. *A. Zimmermann*, Basel 1931.

Ergebnis: Vergleicht man die Viskosität beispielsweise nach 24 Stunden, so zeigen von den neun Farbstoffen, deren Löslichkeit die Herstellung einprozentiger Lösungen gestattete, acht keine nennenswerte Erhöhung indem ihre relative Viskosität zwischen 1,01 und 1,03 schwankt. Es liegen normale hochdisperse Lösungen vor, was mit ihrer mangelhaften Adsorption an Baumwolle übereinstimmt.

Tabelle VII.

Relative Viskosität der 1-proz. Lösungen bei 23,5°. Durchlaufzeit von Wasser: 80,68 Sek.

Nr.	Farbstoff	Durchlaufzeit in Sek. nach			Rel. Viskosität nach		
		24 Std.	48 Std.	12 Tagen	24 Std.	48 Std.	12 Tagen
2	A ^s → A → N	127	132,5	135,2	1,58	1,65	1,68
4	A ^s → A → N ^s	82,2	83,2	83,8	1,02	1,03	1,04
5	A ^s → A ^s → N	82,6	82,6	83,2	1,03	1,03	1,03
6	A → A → N ^{sss}	82	82,6	82,8	1,02	1,03	1,03
7	A ^s → A → N ^{ss}	82	82,7	86,2	1,02	1,03	1,08
8	A ^s → A ^s → N ^s	81	82	82,4	1,01	1,02	1,02
9	A ^s → A → N ^{sss}	82,4	83	83,4	1,03	1,03	1,04
10	A ^s → A ^s → N ^{ss}	80,8	81,9	82,6	1,01	1,02	1,03
11	A ^s → A ^s → N ^{sss}	82,8	83,4	83,8	1,03	1,04	1,04

Nur der substantive Farbstoff Nr. 2 zeigt mit 1,58 eine wesentliche Erhöhung der relativen Viskosität (Durchlaufzeit 127 Sek. gegen Wasser mit 80,68 Sek.); dies weist auf kolloide Dispersität hin.

Um dies weiter zu bestätigen, wurde noch die Diffusion durch 1-proz. Gelatinegallerte gemessen. Zum Vergleich sind auch hier die Werte der Standardfarbstoffe Methylviolett (hochdispers) und Kongorot (kolloid) angegeben. Vgl. Tabelle VIII.

Tabelle VIII.

Nr.	Farbstoff	Diffusionsweg in mm nach		
		5 Std.	24 Std.	48 Std.
	Methylviolett	10	19	22
	Kongorot	1,5	4	5
2	A ^s → A → N	0	0	0,5
3	A → A → N ^{ss}	6	11	19
4	A ^s → A → N ^s	5,5	17	20
5	A ^s → A ^s → N	6	13	17
6	A → A → N ^{sss}	8	16	26
7	A ^s → A → N ^{ss}	6,5	17	23
8	A ^s → A ^s → N ^s	8	12	17
9	A ^s → A → N ^{sss}	8	17	26
10	A ^s → A ^s → N ^{ss}	8	17	22
11	A ^s → A ^s → N ^{sss}	9	17	26

Ergebnis: Nach 24 Stunden beispielsweise betragen für die meisten Farbstoffe die Diffusionsstrecken 11 bis 17 mm, liegen also in dem für hochdisperse Farbstoffe üblichen Gebiet. Nur der substantive Farbstoff Nr. 2 fällt als Kolloid wieder aus der Reihe heraus, indem seine Diffusion praktisch gleich Null ist.

Wenn wir zum Schluss im Sinne unserer Problemstellung eine Erklärung versuchen, warum gerade der Farbstoff $A^s \rightarrow A \rightarrow N$ zur kolloiden Dispersion neigt, so kann dies auf Grund des vorliegenden Materials nur mit Vorsicht geschehen. Kolloider Charakter kann beruhen

1. auf Anwesenheit von Makromolekeln oder Eukolloiden im Sinne von *H. Staudinger*. In der Biebricher Scharlach-Gruppe sind die Molekeln aber viel zu klein, so dass diese Möglichkeit hier wegfällt.

2. auf Hydratation,

3. auf Assoziation kleinerer Molekeln zu grösseren Komplexen.

Die beiden letzteren Argumente können in Betracht kommen. Hydratation ist wohl bei den meisten wasserlöslichen Substanzen¹⁾ anzunehmen; sie dürfte bei Farbstoffen in der Regel eine Eigenschaft der Sulfogruppe sein. Dann sollte sie aber bei Poly-sulfosäuren erst recht eintreten und scheint in der Tat auch einzutreten, doch sind diese hier, wie auch in gewissen andern Fällen, nicht kolloid, so dass dieses Argument im vorliegenden Falle nicht das Wesentliche trifft²⁾.

Eher können wir die Assoziation der Einzelmolekeln, wie sie z. B. *E. Abderhalden* und *J. Heumann*³⁾ bei relativ kleinen Polypeptiden nachgewiesen haben, als wesentlich betrachten. Die vereinzelte Sulfogruppe am Ende der Molekel könnte ein stärkeres Dipolmoment⁴⁾ und damit vielleicht die Assoziation oder Hintereinanderschaltung zu Ketten von kolloiden Dimensionen begünstigen. Sulfosäuren sind in diesem Sinne anscheinend noch nicht physikalisch untersucht, doch hat die Sulfogruppe bekanntlich manche Ähnlichkeit mit der Nitrogruppe, die nach *P. Debye*⁵⁾ besonders starke Dipolmomente hervorruft. Auch ist bekannt, dass Dipole zur Assoziation neigen und sich vielfach

¹⁾ Es gibt allerdings auch Ausnahmen, wie Tetra-methyl-ammonium-chlorid.

²⁾ Auch aus einer kürzlich erschienen Arbeit von *H. Staudinger* und *R. Nodzu* geht hervor, dass der Einfluss der Hydratation z. B. auf die Viskosität keineswegs so gross ist, wie man bisher annahm. *Helv.* **13**, 1350 (1930).

³⁾ *B.* **63**, 1945 (1930).

⁴⁾ *O. Weigel* zeigte bereits an Zeolithen, dass Stoffe ohne grösseres Dipolmoment nicht adsorbiert werden; zitiert nach *G. Wiegner* und *K. W. Müller*, *Ztschr. f. Pflanzenernährung [A]* **14**, 335 (1929).

⁵⁾ Polare Molekeln, Leipzig 1929, besonders S. 58ff. Auch *Wo. Ostwald* hat das Dipolmoment einer Diskussion unterzogen und weist auch auf die bisherige Literatur hin; vgl. *Koll. Z.* **45**, 56, 114, 331 (1928).

durch Adsorbierbarkeit von den nicht polaren oder weniger polaren Molekeln unterscheiden.

Diese Anschauungen gedenken wir nun an weiterem Material nachzuprüfen und möchten sie vorläufig nur als Arbeitshypothese betrachten. Sie dürfte auch nur für bestimmte Fälle von der Art des vorliegenden in Betracht kommen; auf andere Fälle, wie z. B. die Benzidinfarbstoffe, erscheint sie zunächst nicht ohne weiteres übertragbar. Wahrscheinlich gibt es eben mehrere Faktoren, die auf die Assoziationsfähigkeit eines Stoffes von Einfluss sind. Vielleicht ist das ganze Problem von ähnlicher Kompliziertheit wie die vielfach untersuchten Beziehungen zwischen Konstitution und physiologischer Wirkung, bei denen man auch nur auf begrenzten Gebieten Erfolge erzielt hat.

Einen andern Standpunkt, der uns allerdings weniger einleuchtend erscheint, wollen wir nur kurz skizzieren; er greift wieder mehr auf die Löslichkeitsfrage zurück. Man kann von der Tatsache ausgehen, dass die höheren Sulfosäuren unserer Tabelle die Affinität Null haben, und dass von den Monosulfosäuren die eine ($A \rightarrow A \rightarrow N^s$) sehr schwerlöslich ist, während die andere ($A^s \rightarrow A \rightarrow N$) etwa tausendmal leichter, aber kolloid löslich ist. Man könnte nun sagen: beide Monosulfosäuren sind im Prinzip schwerlöslich, die eine hat aber ein grosses Zerteilungsvermögen und dispergiert sich zu Kolloidteilchen, ohne echt gelöst zu werden. Diese Auffassung würde also die Kolloidlöslichkeit in Parallele zur Schwerlöslichkeit bringen, doch bestehen erhebliche Bedenken gegen eine solche Auffassung.

Die substantiven Farbstoffe der Technik scheinen im Durchschnitt eher den niederen Sulfonierungsstufen anzugehören, doch ergab eine statistische Berechnung der Sulfonierungsgrade von typischen Baumwollfarbstoffen noch kein durchwegs überzeugendes Bild. Die technischen Angaben sind auch nur cum grano salis theoretisch verwertbar, da sie sich nur auf salzhaltige Farbflotten beziehen. Im salzfreien Bade ist aber die Adsorbierbarkeit sehr verschieden; manche technische substantive Baumwollfarbstoffe wie Diaminblau 2 B ziehen ohne Salz fast gar nicht auf.

Anhang: Die Farbreaktion der Biebricher Scharlach-Gruppe mit konz. Schwefelsäure.

Schon R. Nietzki¹⁾ beobachtete, dass sich die Stellung der Sulfogruppe in den verschiedenen Arten des Biebricher Scharlach durch charakteristische Färbungen in konz. Schwefelsäure äussert. Wir konnten an unseren sämtlichen Beispielen die Ergebnisse in der Form bestätigen, wie sie Möhlau und Bucherer²⁾ angeben:

1. Sulfogruppen im Naphtolkern bewirken violette Lösung in konz. Schwefelsäure,
2. Sulfogruppen in der Amino-azobenzol-Komponente bewirken grüne Lösung,
3. Sulfogruppen im Naphtol und Amino-azobenzol bewirken blaue Lösung.

Wahrscheinlich beruhen derartige Färbungen auf Salzbildung bzw. Addition der Schwefelsäure an bestimmte Gruppen. D. Vorländer³⁾ hat in anderem Zusammenhang

¹⁾ B. 13, 800 (1880).

²⁾ Farbenchemisches Praktikum, 3. Aufl., S. 164.

³⁾ D. Vorländer, W. Zeh und H. Enderlein, B. 60, 852 (1927).

darauf hingewiesen, dass Produkte mit der Gruppe $-N=N-Ar$ in konz. Schwefelsäure blaue Lösungen, solche mit der Gruppe $=N-NH-Ar$ hingegen grüne Lösungen bilden. Wenn wir annehmen, dass die Schwefelsäure ihren Einfluss auf den nicht sulfonierten Teil der Molekel erstreckt, könnte man im Fall 2 auf Bildung der Hydrazonform am Naphtol schliessen, derart dass die Schwefelsäure die Bildung dieser stärker basischen Form begünstigt. Bemerket sei noch, dass der Farbstoff ohne Sulfogruppen ebenfalls eine Grünfärbung gibt, also nach Fall 2 reagiert. Demnach sind die Sulfogruppen wahrscheinlich gar nicht direkt an der Färbung beteiligt, sondern sind — in abtossendem Sinn — nur massgebend für den Ort, an dem die Schwefelsäure angreift.

Der Direktion der *Gesellschaft für chemische Industrie* in Basel sagen wir für die freundliche Überlassung von Ausgangsmaterial unsern besten Dank.

Experimenteller Teil.

A. Präparative Darstellung der Farbstoffe.

Alle Farbstoffe wurden als Natriumsalze isoliert. Im folgenden sind nur einzelne Beispiele näher ausgeführt; die vollständigen Angaben finden sich in der Diss. A. Zimmermann, Basel, 1931.

Farbstoff aus Amino-azobenzol-p-sulfosäure und γ -Säure.

0,1 Mol freie Amino-azobenzol-p-sulfosäure (Formel II) bzw. 33,4 g eines 84-proz. Produkts wurden in 500 cm³ Wasser und 4,2 g Natriumhydroxyd warm gelöst und nach erfolgter Kühlung mit Eis, bei der das Natriumsalz teilweise krystallisierte, mit 7,5 g Natriumnitrit versetzt. Unter gutem Rühren gab man 10-proz. Salzsäure in kleinen Anteilen bis zur kongosauren Reaktion hinzu, wobei sich die Diazoverbindung ausschied. Nach dreistündigem Rühren bei 0° wurde diese abgesaugt und in 250 cm³ Wasser suspendiert.

Die Suspension gab man bei 0° unter gutem Rühren innerhalb 30 Min. portionenweise zur Kupplungslösung, die durch Auflösen von 0,1 Mol γ -Säure (2-Amino-8-naphtol-6-sulfosäure) oder 29,9 g eines 80-proz. Präparates in 350 cm³ Wasser und 15 g wasserfreiem Natriumcarbonat bereitet war. Es schied sich der violettblaue Farbstoff aus. Nach weiterem einstündigem Rühren und Stehen über Nacht wurde die gesamte Flüssigkeit in einer Porzellanschale unter Zusatz von 800 cm³ heissem Wasser bei 80° gelöst und mit 1200 cm³ heisser gesättigter Kochsalzlösung ausgesalzen.

Nach Erkalten wurde der Farbstoff abgesaugt, der Filterkuchen in einem Liter heissem dest. Wasser gelöst und nach Zusatz von 600 cm³ kochendem Alkohol rasch durch ein Faltenfilter gegossen. Durch Einstellen in heisses Wasser wurde die Abkühlung verlangsamt. Nach dem Erkalten wurde der gut krystallisierte Farbstoff abgesaugt und ein zweites Mal in gleicher Weise mit weniger Lösungsmittel umkrystallisiert. Er wurde auf dem Wasserbad getrocknet, pulverisiert und bei 110° zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Titration mit Titantrichlorid ergab einen Reingehalt von 94,8%.

Das dunkelblaue Pulver löst sich in Wasser mit roter Farbe; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rein blau, nach Eingiessen in Wasser gelb.

Analoge Farbstoffe.

Der Farbstoff aus Amino-azobenzol-p-sulfosäure und S-Säure (1-Amino-8-naphtol-4-sulfosäure) wurde analog mit je 0,1 Mol der Ausgangsmaterialien dargestellt. Zur ersten Umkrystallisation wurden 2 l Wasser und 1,8 l Alkohol gebraucht, zur zweiten 300 cm³ Wasser und 500 cm³ Alkohol. Beim Erkalten entstand ein gut filtrierbarer Krystallbrei, der nach dem Trocknen auf Grund der Titration mit Titantrichlorid einen Reingehalt von 94,8% zeigte. Dunkles, metallisch glänzendes Pulver, das in Wasser mit rotvioletter Farbe löslich ist. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grünlich blau, beim Eingiessen in Wasser blautichig rot.

Der analoge Farbstoff mit J-Säure (2-Amino-5-naphtol-7-sulfosäure) konnte nicht in gleicher Weise umkrystallisiert werden. Der Filterkuchen wurde daher in warmem Wasser gelöst und mit Ammoniumcarbonat ausgesalzen, worauf diese Reinigung nochmals wiederholt wurde. Durch Erhitzen auf 110° wurde das Ammoniumcarbonat vollständig vertrieben. Der Reingehalt betrug 92,8%. Dunkles Pulver, in Wasser rotviolett löslich. Die Lösung in Schwefelsäure ist grünstichig blau, nach Eingiessen in Wasser violett.

Der Farbstoff mit M-Säure (1-Amino-5-naphtol-7-sulfosäure) konnte aus Wasser-Alkohol umkrystallisiert werden; er war 92,3 proz. Dunkles Pulver, in Wasser violett löslich, in konz. Schwefelsäure rein blau, nach Eingiessen in Wasser gelb.

Der analoge Farbstoff mit B-Säure (6-Amino-2-naphtol-4-sulfosäure) ist bereits beschrieben¹⁾.

Farbstoff aus Benzidin und 2 Mol S-Säure (1-Amino-8-naphtol-4-sulfosäure).

0,05 Mol Benzidin wurden tetrazotiert²⁾ und bei 0° innerhalb 20 Min. unter gutem Rühren in eine Lösung von 0,1 Mol S-Säure in 350 cm³ Wasser und 30 g calc. Natriumcarbonat eingetragen. Der entstehende violette Farbstoff blieb grösstenteils in Lösung. Er wurde noch drei Stunden weiter gerührt, über Nacht stehen gelassen und bei 80° mit dem gleichen Volum gesättigter Kochsalzlösung ausgesalzen. Nach dem Erkalten war der Farbstoff vollständig ausgefallen und gut filtrierbar. Da er aus wässrigem Alkohol nicht krystallisierte, wurde er mit Ammoniumcarbonat ausgesalzen und diese Reinigung wiederholt. Nach dem Trocknen bei 110° zeigte er einen Reingehalt von 97,7%.

Dunkles Pulver, in Wasser blau löslich; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rein blau, nach Eingiessen in Wasser blautichig violett.

Analoge Farbstoffe.

Der Farbstoff mit γ -Säure (Diaminschwarz RO) fiel bei der Kupplung aus und konnte direkt abgesaugt werden. Nach zweimaligem Umfällen mit Ammoniumcarbonat und Trocknen zeigte er den Reingehalt von 93,7%.

Der Farbstoff mit M-Säure schied sich bei der Kupplung fast vollständig ab. Er liess sich aus Wasser-Alkohol umkrystallisieren und war 86,7-proz. Messingglänzendes dunkles Pulver, in Wasser violett löslich; in Schwefelsäure rein blau, nach Eingiessen in Wasser rotstichig violett.

Der Farbstoff mit J-Säure (Oxaminviolett) schied sich ebenfalls direkt ohne Salzzusatz ab; er wurde 85,5-proz. erhalten.

Der Farbstoff mit B-Säure ist schon beschrieben³⁾.

Farbstoff aus Dehydro-thio-toluidin-sulfosäure und S-Säure.

16,85 g (0,05 Mol) umkrystallisiertes Ammoniumsalz der DTS wurden unter Zusatz von 2,5 g Natriumhydroxyd in 200 cm³ Wasser gelöst und unter Rückfluss bis zum Verschwinden des Ammoniaks gekocht. Nach Erkalten wurde mit verdünnter Salzsäure neutralisiert, auf 0° gekühlt und mit 50 cm³ 10-proz. Salzsäure angesäuert, wobei die freie DTS ausfiel. Sie wurde mit 4 g Natriumnitrit in 30 cm³ Wasser innerhalb von zwei Stunden zwischen 0 und 12° diazotiert, die Diazoverbindung abgesaugt und in 200 cm³ Eiswasser suspendiert. Die eiskalte Suspension wurde in 30 Min. in eine Kupplungslösung aus 18,7 g 64-proz. S-Säure (0,05 Mol), 30 g calc. Soda und 300 cm³ Wasser eingetragen. Es fiel ein violetter Farbstoff aus, der noch eine Stunde gerührt und über Nacht stehen gelassen wurde.

¹⁾ Helv. 13, 761 (1930).

²⁾ H. E. Fierz, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 3. Aufl., S. 119.

³⁾ Helv. 13, 762 (1930).

Da der Farbstoff schwer filtrierbar war, wurde er auf 80° erwärmt und mit dem gleichen Volum heisser Kochsalzlösung versetzt, worauf er sich beim Erkalten in gut filtrierbarer Form ausschied. Er wurde nach dem Absaugen in warmem Wasser gelöst, filtriert, mit Ammoniumcarbonat ausgesalzen und diese Reinigung wiederholt.

Dunkles, metallisch glänzendes Pulver, in Wasser bordeaux-rot löslich, in Schwefelsäure braunrot, nach Eingiessen in Wasser braun.

Analoge Farbstoffe.

Der Farbstoff aus DTS und γ -Säure war direkt abfiltrierbar; er wurde in 400 cm³ heissem Wasser gelöst, mit 400 cm³ kochendem Alkohol versetzt und durch ein Faltenfilter gegossen; bei langsamem Erkalten krystallisierte der Farbstoff aus. Nach Wiederholung des Umkrystallisierens und Trocknen bei 110° war er 81-proz.

Dunkel rotbraunes Pulver, in Wasser braunrot löslich; die Lösung in Schwefelsäure ist bordeaux, nach Eingiessen in Wasser orangerot.

Der Farbstoff aus DTS und J-Säure verhielt sich genau wie der vorige; er zeigte einen Reingehalt von 93,7%. Dunkel rotbraunes Pulver, wässrige Lösung orange, Lösung in Schwefelsäure bordeaux, nach Eingiessen in Wasser orange.

Der Farbstoff aus DTS und M-Säure liess sich ebenfalls nach der gleichen Methode reinigen; er war 96,8-proz. Dunkles Pulver, wässrige Lösung braunstichig rot; die Lösung in Schwefelsäure ist bordeaux, nach Eingiessen in Wasser orange.

Der Farbstoff aus DTS und B-Säure ist schon veröffentlicht¹⁾.

Disazofarbstoff α -Naphthylamin \rightarrow J-Säure \rightarrow J-Säure.

14,3 g (0,1 Mol) α -Naphthylamin wurden nach *H. E. Fierz*²⁾ diazotiert und innerhalb 20 Min. bei 0° in eine Kupplungslösung eingetragen, die aus 26 g J-Säure, 20 g calc. Soda und 300 cm³ Wasser bereitet war. Hierbei schied sich der rote Mono-azofarbstoff Naphthylamin \rightarrow J-Säure aus. Er wurde noch drei Stunden bei 0° bis 20° gerührt und dann auf 60° erwärmt, wobei er wieder in Lösung ging. Nach Zusatz von 500 cm³ heisser Kochsalzlösung krystallisierte der Farbstoff beim Erkalten schön aus und liess sich gut absaugen. Er wurde in einem Liter kochendem Wasser gelöst und mit 500 cm³ Kochsalzlösung ausgesalzen; die Ausbeute an trockenem Präparat betrug 25 g. Der Mono-azofarbstoff färbt Baumwolle in einem stumpfen blaustichigen Rot, wird aber durch heisses Wasser stark abgezogen.

Zur Verwandlung in den Disazo-farbstoff wurden 20,75 g dieses Farbstoffs (0,05 Mol) in 400 cm³ kochendem Wasser gelöst und nach dem Abkühlen mit 55 cm³ 10-proz. Salzsäure versetzt, wobei die braunviolette Farbsäure ausfiel. Sie wurde mit 3,5 g Natriumnitrit innerhalb zwei Stunden bei 0° diazotiert und mit einer eiskalten Lösung von 13 g 92-proz. J-Säure (0,05 Mol) in 150 cm³ Wasser und 15 g wasserfreiem Natriumcarbonat gekuppelt. Der violette Disazofarbstoff fiel aus. Nach längerem Rühren wurde auf 60° erwärmt und erkalten gelassen, worauf sich der Farbstoff ohne weiteres absaugen liess. Er wurde zweimal aus Wasser + Alkohol umkrystallisiert und zeigte einen Reingehalt von 93%.

Schwarzes Pulver, in Wasser rotstichig violett löslich; die Lösung in Schwefelsäure ist grünlich blau, nach Eingiessen in Wasser violett. Der Farbstoff ist substantiv und färbt Baumwolle blauviolett.

Disazofarbstoff aus Dehydro-thio-toluidin \rightarrow J-Säure \rightarrow J-Säure.

24 g aus Eisessig umkrystallisiertes Dehydro-thio-toluidin (0,1 Mol) wurden fein pulverisiert und diazotiert³⁾. Die Diazolösung wurde bei 0° innerhalb 5 Minuten in eine

¹⁾ Helv. 13, 761 (1930).

²⁾ Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 3. Aufl., S. 118.

³⁾ Analog den Literaturangaben über die Diazotierung des Dehydro-thio-xylidins, Frdl. 3, 762.

Kupplungslösung aus 26 g 92-proz. J-Säure, 20 g calc. Natriumcarbonat und 300 cm³ Wasser eingegossen, wobei sich der rote Mono-azofarbstoff DT→J-Säure abschied. Er liess sich ohne weiteres absaugen und aus 750 cm³ heissem Wasser und 750 cm³ kochendem Alkohol umkrystallisieren; Ausbeute 38,5 g. Rotbraunes Pulver, dessen rote wässrige Lösung Baumwolle scharlachrot anfärbt.

Zur Verwandlung in den Disazofarbstoff wurden 24,4 g in 400 cm³ 50-proz. Alkohol heiss gelöst, auf 0° abgekühlt und mit 55 cm³ 10-proz. Salzsäure versetzt, wobei die dunkelbraune Farbsäure ausfiel. Sie wurde durch Zugabe von 3,5 g Natriumnitrit in 20 cm³ Wasser in drei Stunden bei 0° diazotiert und in eine Lösung von 13 g 92-proz. J-Säure in 200 cm³ Wasser und 20 g calc. Natriumcarbonat eingetragen. Der rotbraune Disazofarbstoff schied sich aus und konnte direkt abgesaugt werden. Er wurde zweimal aus Wasser + Alkohol umkrystallisiert.

Dunkles Pulver, dessen rotbraune Lösung Baumwolle substantiv in einem rötlichen Braun anfärbt. Die Lösung in Schwefelsäure ist blautichig violett, nach Eingiessen in Wasser bordeauxrot.

Farbstoffe der Biebricher Scharlach-Reihe.

Farbstoffe aus Amino-azobenzol. 11,65 g Amino-azobenzol-chlorhydrat (0,05 Mol) wurden fein pulverisiert, mit 4 g Natriumnitrit in 30 cm³ Wasser zu einem feinen Schlamm verrieben und in einen Stutzen gespült. Nach Abkühlen auf 0° wurden hierzu 7,5 cm³ konz. Salzsäure langsam unter Rühren zugetropft. Innerhalb drei Stunden wurde dabei die Temperatur bis auf 25° gesteigert. Nach beendiger Diazotierung wurde in eine Kupplungslösung aus 18 g 68,3-proz. *Schäffer*-Säure (0,05 Mol) und 16 g calc. Soda in 100 cm³ Wasser eingetragen, wobei sich der schwerlösliche Farbstoff ausschied. Er wurde abgesaugt und direkt aus 1200 cm³ 50-proz. Alkohol umkrystallisiert. Nach nochmaligem Umkrystallisieren wurden die schönen Krystalle bei 110° getrocknet; sie waren 86,4-proz.

Der analoge Farbstoff mit R-Säure wurde in 500 cm³ warmem Wasser gelöst, mit 500 cm³ kochendem Alkohol versetzt, filtriert und krystallisieren gelassen. Die Krystallisation wurde wiederholt; das Produkt war dann 97-proz.

Der Farbstoff mit 2-Naphtol-3,6,8-trisulfosäure wurde ebenfalls aus Wasser + Alkohol umkrystallisiert und war 97-proz.

Farbstoffe aus Amino-azobenzol-p-sulfosäure. Die Diazoverbindung aus 0,1 Mol Substanz wurde mit einer Lösung von 16 g β -Naphtol in 100 cm³ Alkohol, 400 cm³ Wasser und 20 g calc. Natriumsulfat gekuppelt. Der Farbstoff wurde zweimal aus Wasser + Alkohol umkrystallisiert und war 91,5-proz.

Die andern Farbstoffe wurden analog, aber unter Weglassung des Alkohols bei der Kupplung dargestellt. Das Kupplungsprodukt mit *Schäffer*-Säure war nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Wasser + Alkohol 92-proz., dasjenige mit R-Säure 94-proz. Das Produkt mit Naphtol-trisulfosäure ergab bei der Titration mit Titan-trichlorid anormale Zahlen; der Verlauf der Reduktion muss daher für diesen Fall noch näher untersucht werden.

Farbstoffe mit Amino-azobenzol-disulfosäure. 0,1 Mol wurden in 250 cm³ warmem Wasser unter Zusatz von 6 g calc. Soda gelöst und nach Köhlen auf 0° mit 30 cm³ konz. Salzsäure versetzt, wodurch die Säure in fein verteilter Form ausgefällt wurde. Sie wurde in 20 Min. mit 7 g Natriumnitrit diazotiert und weitere zwei Stunden gerührt. Dann wurde die Suspension der Diazoverbindung in eine Lösung von 16 g β -Naphtol in 100 cm³ Alkohol, 150 cm³ Wasser und 25 g calc. Soda eingetragen. Der Farbstoff wurde ohne Salzzusatz abgesaugt. Da er leicht löslich ist, wurde er zweimal aus warmem Wasser mit Ammoniumcarbonat ausgesalzen und bei 110° getrocknet. Er war 93-proz.

Bei den Farbstoffen mit andern Komponenten wurde der Alkohol bei der Kupplung weggelassen. Der Farbstoff mit *Schäffer*-Säure musste mit 60 g Kochsalz ausgesalzen werden, liess sich dann aber gut aus Wasser + Alkohol umkrystallisieren; er war 90-proz. Der Farbstoff mit R-Säure wurde direkt abfiltriert und zweimal aus Wasser + Alkohol

umkrystallisiert; er war 96-proz. Der Farbstoff mit Naphtholtrisulfosäure konnte ebenfalls direkt abgesaugt und aus wenig Wasser + Alkohol umkrystallisiert werden; er war 93-prozentig.

B. Untersuchungsmethoden.

1. Färberische, titrimetrische und kolorimetrische Versuche.

Zur Gehaltsbestimmung der Farbstoffe wurden 0,75 g trockenes Pulver in heissem dest. Wasser gelöst und nach Erkalten im Messkolben auf 500 cm³ aufgefüllt. Hiervon wurden 20 oder 50 cm³ in einer *Volhard*-Vorlage mit 5 cm³ reiner konz. Salzsäure versetzt und kochend im Kohlendioxydstrom mit einer Titantrichloridlösung bis zur Entfärbung titriert. Die Titanlösung war gegen 0,1-n. Ferri-ammonium-sulfat (*Merck*) eingestellt, wobei wir die Heisstitation ohne Indikator bevorzugten¹⁾. Da die meisten Farbstoffe nach völliger Entfärbung etwas übertitriert waren, wurde der Überschuss an Titantrichlorid mit einer ebenfalls gegen Titanlösung eingestellten Methylenblaulösung bestimmt.

Für die Färbeversuche wurden grössere Portionen Farbstofflösung angesetzt, die 0,15 g 100-proz. Farbstoff in 100 cm³ enthielten. War der Farbstoff nach seiner Gehaltsbestimmung weniger als 100-proz., so wurde eine entsprechend grössere Menge abgewogen. Von der Lösung wurden je 100 cm³ in sieben Färbebecher aus Porzellan abpipettiert und die Becher im elektrisch geheizten Glycerinbad zum Kochen erwärmt. Zur Verhütung des Eindampfens war eine Serie von Rundkolben aufgesetzt, die von kaltem Wasser durchströmt wurden.

Von den sieben Parallelversuchen wurden drei als Blindversuche ohne weiteren Zusatz belassen. In zwei Becher wurde je 5,00 g Baumwollgarn in Strangform trocken eingeführt und zwecks guter Benetzung in jeder der ersten fünf Minuten 10 Sekunden mit dem Glasstab umgerührt. Der Strang wurde dann mit einem kleinen Glasstab beschwert, damit er völlig untertauchte. In weiteren zwei Versuchen wurde kurz vor dem Einbringen der Baumwolle 1 g wasserfreies Natriumsulfat zugesetzt. Selbstverständlich wurde das Rühren, bei dem eine geringe Verdunstung eintreten konnte, auch bei den Blindversuchen in gleicher Weise ausgeführt.

Nach einstündigem Kochen wurden 50 cm³ aus allen sieben Bechern mit der Pipette entnommen und in der obengenannten Weise mit Titantrichlorid titriert. Der Verbrauch wurde auf den Mittelwert der drei Blindversuche (= 100%) bezogen, die untereinander gut übereinstimmten. So fand man, wieviel Prozent des

¹⁾ Vgl. *P. Ruggli*, Praktikum der Färberei und Farbstoffanalyse. München 1925, S. 188. — *A. Fischli*, Diss. Basel 1925.

Farbstoffs noch in Lösung war; die Differenz von 100 gab den Aufziehungswert in Prozenten.

Die Stränge wurden nach Beendigung des Versuchs möglichst gut ausgerungen, zur Entfernung mechanisch anhaftender Farbstofflösung in 50 cm³ kaltem dest. Wasser eine Minute gespült, wieder ausgerungen und für die Abziehprobe in 100 cm³ kochend heisses dest. Wasser eingelegt. Der Becher wurde mit einem Uhrglas bedeckt. In dem erkaltenden Wasser blieben die Stränge 24 Stunden liegen, dann wurde der abgezogene Anteil bestimmt. Wegen der geringen in Lösung befindlichen Farbstoffmenge konnte hier die Titration nicht gut angewendet werden; die Abziehflotte wurde daher kolorimetrisch mit einer entsprechend verdünnten Stammlösung verglichen, die aus den Blindversuchen hergestellt war. Als Kolorimeter wurde ein Präzisionsinstrument von *Bausch und Lomb* verwendet, das auf dem Prinzip von *Dubosq* beruht.

Es wurden auch Färbeversuche auf Wolle, diesmal mit äquivalenten Mengen Farbstoff, ausgeführt. Die Ergebnisse sind in der Diss. von *A. Zimmermann* (Basel 1931) wiedergegeben.

2. Bestimmung der Viskosität.

Je 1 g 100-proz. Farbstoff (bei niederem Gehalt entsprechend umgerechnet) wurden in 100 cm³ kaltem dest. Wasser umgeschwenkt und auf dem Wasserbad auf 90° erwärmt (eine Viertelstunde), heiss filtriert, eine Stunde erkalten gelassen und dann in den Thermostaten gestellt, der aus einer grossen Glaswanne mit Wasser von bestimmter Temperatur bestand. In diesem Behälter war neben einem Thermometer das Viskosistalagmometer nach *Fr. V. v. Hahn* genau senkrecht befestigt. Die genaueren Angaben über die Messungen befinden sich in der Diss. *A. Zimmermann* (Basel 1931). Nach wiederholter Eichung mit Wasser wurden die Farbstofflösungen 24 Stunden nach erfolgter Auflösung mindestens zehn Mal hintereinander gemessen. Weitere Messungen wurden nach 48 Stunden und nach 12 Tagen wiederholt; sie zeigten unter sich gute Übereinstimmung.

Basel, Anstalt für Organische Chemie.
