

Die Analyse von Reaktivfärbungen auf Cellulosefasern*

Von O. THUMM und J. BENZ

Sandoz AG, Farbendepartement, Basel

I. Allgemeiner Nachweis von Reaktivfärbungen

Der Nachweis von Reaktivfärbungen – unabhängig vom im Einzelfall vorliegenden Reaktivsystem und vom farbgebenden Körper – basiert auf der homöopolaren Bindung der Farbstoffe mit der Cellulosefaser, durch die sich Reaktivfärbungen gegenüber Cellulosefärbungen mit allen anderen Farbstoffklassen unterscheiden¹. Reaktivfärbungen sollten auf Grund dieser Bindung auch durch Lösungsmittel mit großem Farbstofflösevermögen nicht von der Faser abzuziehen sein. Voraussetzung dafür ist, daß der nichtfixierte Farbstoffanteil vollständig ausgewaschen wurde und daß keine Einwirkung des Lösungsmittels auf die Färbung im Sinne einer Hydrolyse stattfindet.

In Anlehnung an frühere Arbeiten auf dem Gebiet der Färbungsanalyse²⁻⁶ wurde das Verhalten von Reaktivfärbungen einerseits und von Färbungen mit den wichtigsten nichtreaktiven Farbstoffklassen andererseits gegenüber Pyridin, Dimethylformamid und den 50prozentigen wässrigen Lösungen dieser beiden Lösungsmittel untersucht. Als Reaktivfarbstoffe zogen wir für unsere Vergleiche Procion-7, Procion-H-8, Cibacron-8, Remazol-9, Drimaren-10, Levafix-11, Levafix-E- und Primazinfarbstoffe¹² mit den verschiedensten farbgebenden Körpern heran. Ihnen wurde eine Anzahl oft gebrauchter Vertreter der Direkt-, Küpen-, Schwefel- und Naphtholfarbstoffe gegenübergestellt.

Die Färbungen mit Reaktivfarbstoffen zeigen gegenüber den beiden obgenannten Lösungsmitteln und deren wässrigen Lösungen unter den gewählten Versuchsbedingungen im allgemeinen die erwartete hohe Resistenz. Die Tatsache, daß ihre überwiegende Mehrzahl nicht oder höchstens in Spuren ausblutet, unterscheidet sie deutlich von Färbungen mit klassischen Farbstoffen. Ausnahmen von dieser Feststellung bilden lediglich die

Färbungen einzelner Türkisblauarken und einiger Vertreter des Levafixsortimentes.

Nicht ohne weiteres erwartet werden durfte die Beständigkeit der relativ alkaliempfindlichen Remazolfärbungen¹³ gegenüber der kochenden wässrigen Pyridinlösung. Die in einer neueren Arbeit⁶ erwähnte Empfindlichkeit der Färbungen von Drimarenorange Y-G gegenüber Dimethylformamid und Dimethylformamid-Wasser (1:1) konnten wir nicht bestätigen; unter den dort angegebenen Versuchsbedingungen kann kein Ausbluten der Färbung festgestellt werden.

Färbungen mit Direktfarbstoffen bluten vor allem in die wässrigen Pyridin- und Dimethylformamidlösungen stark aus. Küpenfärbungen dagegen lassen sich im allgemeinen mit unverdünntem Pyridin und Dimethylformamid teilweise abziehen. Ein zusätzlicher Beweis für das Vorliegen einer Küpenfärbung läßt sich mittels der üblichen Reduktions-Reoxydations-Versuche gewinnen. Die Naphtholfärbungen bluten in die wässrigen Pyridin- und Dimethylformamidlösungen, vor allem aber in die unverdünnten Lösungsmittel stark aus. Die Färbungen mit Schwefelfarbstoffen, welche sich bei der Schwefelwasserstoffprobe zu erkennen geben, verhalten sich unter unseren Prüfbedingungen recht verschieden. Die Festlegung der Klassenzugehörigkeit innerhalb der Färbungen mit klassischen Farbstoffen interessiert in diesem Zusammenhang weniger. Entsprechende Analysemethoden wurden wiederholt beschrieben^{2,3,5,14,15,16}.

Eine Reaktivfärbung oder ein Reaktivdruck läßt sich anhand der obgenannten Lösungsmittelversuche, die gegebenenfalls durch weitere, in der Färbungsanalyse eingeführte Prüfungen ergänzt werden, auch dann einwandfrei nachweisen, wenn – wie dies meistens der Fall ist – Kombinationen aus mehreren Farbstoffen vorliegen. Die Festlegung der Farbstoffklasse ist für den Färber in den meisten Fällen ausreichend. Sie setzt ihn in die Lage, auf Grund seiner Kenntnisse der Handelssortimente eine nuancengleiche Färbung mit denselben Eigenschaften und Echtheiten herzustellen.

Die vollständige Identifizierung der zu einer Kombination verwendeten Einzelfarbstoffe ist im Falle von Reaktivfärbungen oder Reaktivdrucken zumeist schwierig.

Die Eigenschaften von Reaktivfärbungen sind durch das Reaktivsystem einerseits und den farbgebenden

* Eingegangen am 14. April 1964.

¹ H. ZOLLINGER, *Angew. Chem.* 73 (1961) 125.

² HEERMANN-AGSTER, *Färberei- und textilchemische Untersuchungen*, 9. Auflage, Verlag Springer (1956).

³ AATCC, New York Section, *Amer. Dyestuff Rep.* 47 (1958) 9.

⁴ A. BODE, *Melliand Textilber.* 40 (1959) 1304.

⁵ C. H. GILES et al., *J. Soc. Dyers Colourists* 78 (1962) 125.

⁶ F. JORDINSON und R. LOCKWOOD, *J. Soc. Dyers Colourists* 78 (1962) 122.

⁷ O. A. STAMM, H. ZOLLINGER et al., *Helv. Chim. Acta* 44 (1961) 1123.

⁸ Vgl. die Angaben über die Konstitution einiger Cibacron- und Procion-H-Farbstoffe in *Coll. Czech. Chem. Comm.* 25 (1960) 2783.

⁹ Vgl. die Angaben über die Konstitution einiger Remazolfarbstoffe in *Coll. Czech. Chem. Comm.* 27 (1962) 268.

¹⁰ J. BENZ, *Dtsch. Färberkalender* 65 (1961) 168, und H. ACKERMANN und P. DUSSY, *Melliand Textilber.* 42 (1961) 1167.

¹¹ KÜHNEL, *SVF-Fachorgan* 16 (1961) 764.

¹² H. SCHWAB und G. BARTS, *Z. ges. Text. Ind.* 64 (1962) 392.

¹³ R. CH. SENN, O. A. STAMM und H. ZOLLINGER, *Melliand Textilber.* 44 (1963) 261.

¹⁴ A. SCHAEFFER, *Handbuch der Färberei*, Band IV: Analytischer Teil (1950), Verlag Kohlhammer.

¹⁵ A. BODE, *Melliand Textilber.* 38 (1957) 289.

¹⁶ G. DIERKES und H. BROCHER, *Melliand Textilber.* 44 (1963) 387.

Körper der eingesetzten Farbstoffe andererseits gegeben. Anhaltspunkte über das Reaktivsystem gibt das Verhalten einer Reaktivfärbung bei Hydrolyseversuchen. Da sich indessen einige Sortimente bei solchen Tests innerhalb der durch ihre Vertreter gegebenen Streuung ähnlich verhalten, ist eine einwandfreie Festlegung des Reaktivsystems auf Grund einfacher Reaktionen vielfach nicht möglich. Dagegen lassen sich über die farbgebenden Körper oft in unkomplizierter Art Aussagen machen. Die nachfolgend mit Färbungen einzelner Farbstoffe beschriebenen Reaktionen vermögen auch Hinweise über die farbgebenden Körper der Komponenten von Kombinationen zu geben.

II. Metallnachweis bei Reaktivfärbungen

Um einen Einblick in die verwendeten farbgebenden Körper zu erhalten, ist es zweckmäßig, die Reaktivfärbungen zuerst auf ihren Metallgehalt zu prüfen. Als in den farbgebenden Körpern von Reaktivfarbstoffen koordinativ gebundene Metallatome kommen Kupfer, Nickel, Chrom und Kobalt in Betracht. Der Nachweis dieser Metalle erfolgt durch die Untersuchung der veraschten Färbung mit den entsprechenden, in der Färbungsanalyse eingeführten Methoden der anorganischen analytischen Chemie^{2,14,17}.

Unter den metallhaltigen Reaktivfarbstoffen stellen die Kupferkomplexe die meisten Vertreter. Einerseits sind u. a. die farbgebenden Körper einiger Rubin, Bordeaux, Violett, Blau und Marineblau von Handels-sortimenten Kupferkomplexe von *o,o'*-Dioxyazofarbstoffen, während andererseits die Türkis- bzw. Brillantblau¹⁸ vielfach als Chromophor Kupferphthalocyanin enthalten. Eine Ausnahme bildet das nickelhaltige Levafixtürkis IGG. 1:2-Chrom- und Kobaltkomplexe wurden bisher ausschließlich für gedeckte Nuancen wie Grau, Schwarz, Marineblau und Braun eingesetzt.

Für den Nachweis von Metallkomplexfarbstoffen in Wollfärbungen wurden Entmetallisierungsversuche mit Äthylendiamintetraessigsäure vorgeschlagen⁵. Die Übertragung dieser Methode auf Reaktivfärbungen vermag in einzelnen Fällen einen Beweis für das Vorliegen einer Metallkomplexfärbung zu liefern, allgemein anwendbar ist sie jedoch nicht. Dieses Vorgehen setzt voraus, daß die entmetallisierte Färbung eine von der entsprechenden Metallkomplexfärbung stark verschiedene Nuance besitzt. Eine Anzahl von Metallkomplexfarbstoffen erfüllt diese Voraussetzung nicht in genügendem Maße. Außerdem ist zu beachten, daß die Nuance vieler entmetallisierter Färbungen stark pH-abhängig ist. Im wei-

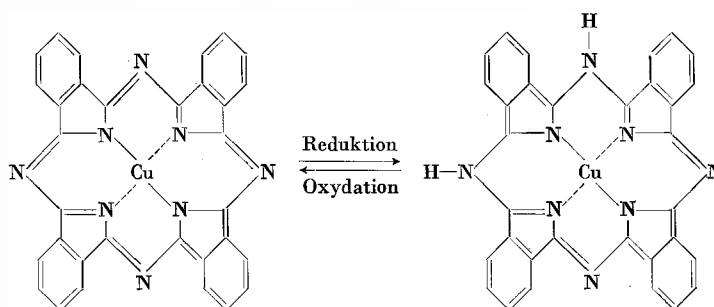
teren ist in vielen Metallkomplexfärbungen das Metallatom so stark gebunden, daß es unter den in Frage kommenden Bedingungen durch die Einwirkung von Äthylendiamintetraessigsäure nicht oder nur teilweise entfernt werden kann. Ein Arbeiten bei erhöhter Temperatur in stark saurem Gebiet ist wegen des Abbaus der Cellulose und den damit verbundenen Reduktionserscheinungen sowie wegen der Hydrolyse der Färbungen ausgeschlossen. Andererseits sind aber einige Kobalt- und vor allem Chromkomplexe und die Kupferphthalocyanine in schwach saurem bis schwach alkalischem Gebiet gegenüber der Einwirkung von Äthylendiamintetraessigsäure sehr stabil.

Diese Methode der Entmetallisierung ist bei einigen *o,o'*-Dioxyazokupferkomplexen anwendbar. Durch Behandeln der entkupferten Färbungen mit einer essigsauren Kupfersulfatlösung lassen sich wieder die Nuancen der ursprünglichen Metallkomplexfärbungen erhalten.

III. Färbungen mit reaktiven Phthalocyanin- und Anthrachinonfarbstoffen

Phthalocyanine und Anthrachinonkörper lassen sich zu Leukoverbindungen reduzieren, welche ihrerseits durch die Einwirkung von Oxydationsmitteln wieder in die ursprünglichen Verbindungen übergeführt werden können.

Der Leukoform der Phthalocyanine liegt wahrscheinlich die folgende Struktur mit zwei sauren Iminowasserstoffatomen¹⁹ zugrunde:



Da einerseits die Leukoverbindungen und die entsprechenden oxydierten Formen verschiedene Nuancen aufweisen und andererseits die Azofarbstoffe einem reversiblen Reduktions-Oxydations-Prozeß im allgemeinen nicht zugänglich sind, läßt sich anhand dieses Verhaltens der Nachweis von Phthalocyaninen und Anthrachinonen führen.

Dieser Nachweis setzt eine vollständige oder doch weitgehend reversible Gestaltung des Reduktions-Oxydations-Vorganges voraus. Dies bedeutet, daß unter dem Einfluß des Reduktionsmittels ein deutlicher Farbum-

¹⁷ E. Merck AG, *Chemische und technische Untersuchungsmethoden der Textilindustrie*, 2. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim 1961.

¹⁸ H. WAGNER und J. PFLUG, *Melliand Textilber.* 44 (1963) 281.

¹⁹ ULLMANN, *Encyklopädie der technischen Chemie*, 3. Auflage, Band 13, S. 702.

schlag eintreten muß, während andererseits nach der Oxydation die Nuance der ursprünglichen Färbung möglichst unverändert wieder vorliegt. Durch geeignete Bedingungen sind sowohl bei der Reduktion als auch bei der anschließenden Oxydation irreversible Nebenreaktionen weitgehend auszuschließen.

Insbesondere die Anthrachinonfarbstoffe sind unter dem Einfluß von Reduktionsmitteln relativ leicht einem Abbau zu Produkten zugänglich, die einer Rückoxydation zu den ursprünglichen Oxokörpern nicht mehr fähig sind.

IV. Färbungen mit reaktiven Azofarbstoffen

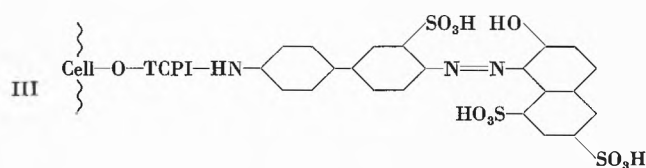
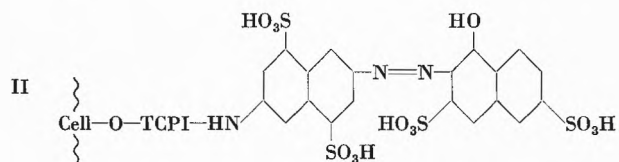
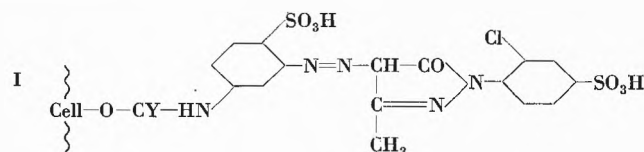
Färbungen mit reaktiven Azofarbstoffen lassen sich grundsätzlich reduktiv zu primären Aminen spalten, wobei die mit dem Reaktivsystem verbundene Komponente an die Faser gebunden bleibt, während das bzw. die anderen Amine ausgewaschen werden können. Vielfach läßt sich die primäre aromatische Aminogruppe der so gewonnenen, mit der Faser verbundenen Verbindungen diazotieren, und die entsprechenden Diazoniumverbindungen lassen sich mit geeigneten Kupplungskomponenten zu neuen Reaktivfärbungen kombinieren. Auf dieser Reaktionsfolge^{16, 20, 21, 22} beruht der Nachweis von reaktiven Azofärbungen.

Dieser Nachweis ist nicht generell auf alle Färbungen mit reaktiven Azofarbstoffen anwendbar. Er setzt u.a. voraus, daß das an die Faser gebundene Amin diazotierbar ist. Eine ganze Anzahl von entsprechenden Spaltstücken aus Färbungen mit Reaktivfarbstoffen des Handels reagieren bei der Einwirkung von salpetriger Säure in anderer Weise als unter Ausbildung einer Diazoniumverbindung. Beispielsweise werden einzelne *o*-Aminonaphthole durch salpetrige Säure zu chinoiden Verbindungen oxydiert, während man aus Aminopyrazolonen die entsprechenden Rubazonsäuren erhält. Solche Reaktionen sind aus Arbeiten über die Konstitutionsaufklärung von Azofarbstoffen bekannt²³.

Wenn die Voraussetzungen für einen solchen Nachweis gegeben sind, so lassen sich nur dann brauchbare Resultate erhalten, wenn für die Reduktion der Färbung, die Diazotierung und die Kupplung geeignete, den Reaktionspartnern angepaßte Bedingungen zur Anwendung gelangen. Diese Bedingungen ergeben sich aus Erkenntnissen bei der Synthese von Azofarbstoffen.

Bereits WEGMANN²⁴ hat auf das unterschiedliche Verhalten von Färbungen mit Azofarbstoffen, welche das Reaktivsystem in der Diazo- bzw. in der Kupplungskomponente tragen, hingewiesen. Ist in einer reaktiven Azofärbung die Diazokomponente über die Reaktivkomponente an die Faser gebunden, so besteht grundsätzlich die Möglichkeit, aus dem nach der Reduktion

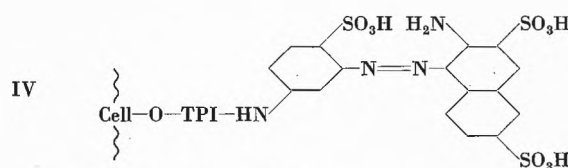
auf der Faser zurückbleibenden Amin die ursprüngliche Färbung wiederherzustellen. Dies gelingt glatt mit den Färbungen der Farbstoffe I bis III, deren Diazokomponenten der Anilin-, β -Naphthylamin- und der Benzidinreihe angehören:



CY = Rest des Cyanurchlorids

TCPI = Rest des Tetrachlorpyrimidins

Die nach der Reduktion der Färbungen mit Natriumdithionit anfallenden Amine werden in salzsäurem Medium diazotiert und die Diazoverbindungen mit den entsprechenden Kupplungskomponenten kombiniert. Auf Grund der relativ großen Kupplungsenergie der entsprechenden Diazoniumverbindung läßt sich auch die Färbung mit dem Farbstoff IV durch eine Kupplung in saurem Medium auf 2-Naphthylamin-3,6-disulfonsäure zurückgewinnen:



TPI = Rest des Trichlorpyrimidins

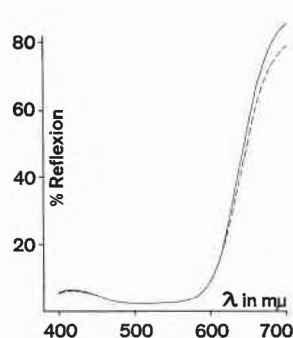


Abb. 1. Farbstoff II

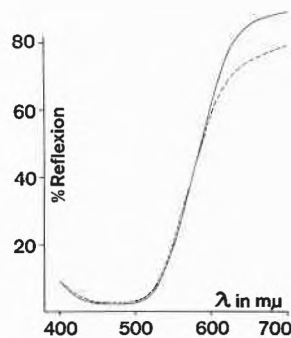


Abb. 2. Farbstoff IV

— ursprüngliche, --- zurückgewonnene Färbung

²⁰ F. SCHLAEPPI, *Amer. Dyestuff Rep.* 47 (1958) 377.

²¹ J. WEGMANN, *Melliand Textilber.* 39 (1958) 1006.

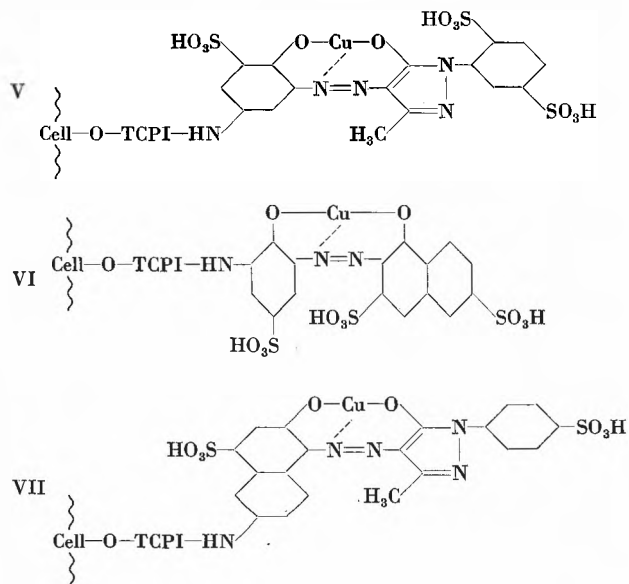
²² B. J. REUBEN und D. M. HALL, *Amer. Dyestuff Rep.* 51 (1962) 811.

²³ A. BRUNNER, *Analyse der Azofarbstoffe*, Verlag Springer, 1929.

²⁴ J. WEGMANN, *J. Soc. Dyers Colourists* 76 (1960) 205.

Die Übereinstimmung der zurückgewonnenen Färbung mit der ursprünglichen in bezug auf Nuance und Stärke wird durch die Reflexionskurven in den Abbildungen 1 und 2 illustriert.

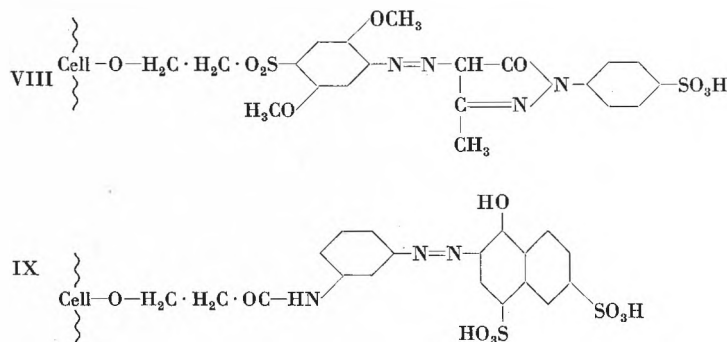
Färbungen mit reaktiven Azofarbstoffen, welche Metallatome komplex gebunden enthalten, sind grundsätzlich diesem Nachweis ebenfalls zugänglich. Bei der Einwirkung von Natriumdithionit auf die Färbungen V bis VII erhält man die Celluloseverbindungen der entsprechenden *o*-Aminophenole bzw. des entsprechenden *o*-Aminonaphthols.



Die beiden isomeren, aus den Färbungen V und VI entstehenden *o*-Aminophenole lassen sich in üblicher Weise in die Diazoniumverbindungen überführen, während die Diazotierung des bei der Reduktion der Färbung VII anfallenden *o*-Aminonaphthols in schwach saurem Medium unter Zusatz von Kupfersulfat^{25, 26} durchgeführt wird. Alle drei Diazoverbindungen besitzen erwartungsgemäß eine relativ geringe Kupplungsenergie. Bei der Zurückgewinnung der Färbungen VI und VII wird die Kupplung mit 1-Naphthol-3,6-disulfosäure bzw. mit 1-(4'-Sulfo)-phenyl-3-methyl-pyrazolon-5 in einem Pyridin-Wasser-Gemisch vorgenommen, während im Falle der Färbung V der Pyridinzusatz bei der Kupplung des entsprechenden diazotierten *o*-Aminophenols mit 1-(2',5'-Disulfo)-phenyl-3-methyl-pyrazolon-5 unterbleiben kann. Nach der Behandlung der Kupplungsprodukte mit einer Kupfersalzlösung erhält man die ursprünglichen Färbungen V bis VII zurück.

Bei den Färbungen I bis VII ist der Farbstoff mit der Cellulose verestert. Diesem Typ entsprechen u.a. die Cibacron- und die Drimarenfärbungen. Auch Färbungen, in welchen der Farbstoff über eine Ätherbrücke an

die Cellulose gebunden ist, sind dieser Reaktionsfolge grundsätzlich zugänglich. Beispiele hierfür bilden die reduktive Spaltung und der anschließende Wiederaufbau der Färbungen VIII und IX mit Remazolgoldgelb G^{27, 28} bzw. mit einem Farbstoff vom Primazintyp¹²:



Aus den nach der Reduktion auf der Faser zurückbleibenden Aminen jener Färbungen mit reaktiven Azofarbstoffen, in denen das Reaktivsystem an die Kupplungskomponente gebunden ist, kann in den meisten Fällen die ursprüngliche Färbung nicht mehr zurückgewonnen werden. Dies gilt insbesondere für Färbungen vom Typus X, XII und XIII. Die entsprechenden Farbstoffe werden durch Kupplung der Diazoverbindung auf ein aromatisches Amin und anschließenden Umsatz des Kupplungsproduktes mit der Reaktivkomponente hergestellt. Dagegen kann hier durch Kupplung der Diazoverbindung, welche aus dem nach der Reduktion auf der Faser zurückbleibenden Amin gewonnen wird, mit einer geeigneten Kupplungskomponente eine vom Ausgangsmaterial verschiedene Färbung hergestellt werden. So wurde die rotstichig gelbe Färbung X durch Reduktion, Diazotierung und anschließende Kupplung mit 1-Naphthol-3,6-disulfosäure in die violette Färbung XI übergeführt.

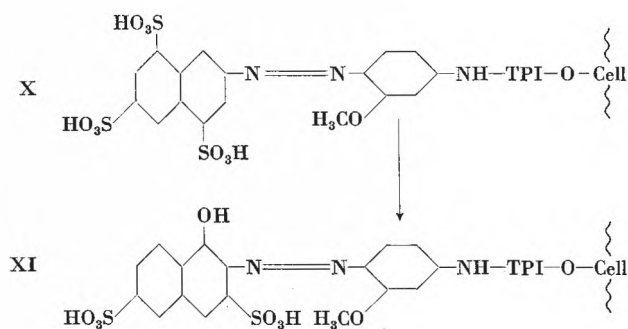


Abb. 3 zeigt einerseits die Reflexionsspektren der Färbungen XI, die nach der angegebenen Reaktionsfolge aus zwei verschiedenen tiefen Färbungen X erhalten wurden, und andererseits das Reflexionsspektrum einer Färbung XI, die man durch Fixierung des in Substanz synthetisierten Farbstoffes erhielt:

²⁵ K. HOLZACH, *Die aromatischen Diazoverbindungen*, Verlag Enke, 1947, S. 30.

²⁶ K. H. SAUNDERS, *The Aromatic Diazo-Compounds and their Technical Applications*, 2. Auflage, Verlag Arnold, 1949, S. 30.

²⁷ E. BOHNERT, *Melliand Textilber.* 42 (1961) 1156.

²⁸ O. A. STAMM, *Helv. Chim. Acta* 46 (1963) 3008.

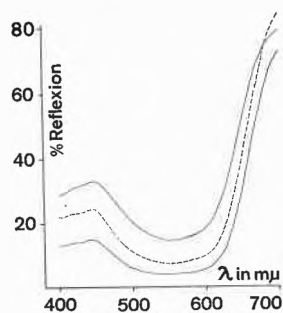
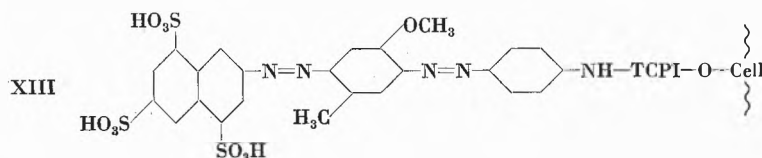
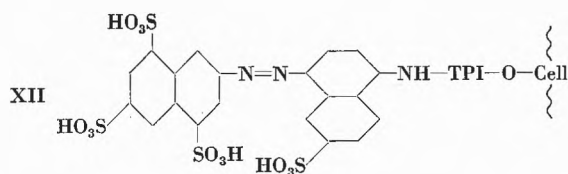
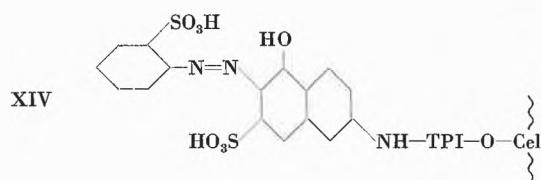


Abb. 3. — Färbungen XI durch Umwandlung einer 0,25- bzw. 1 prozentigen Färbung X, - - - - - 0,6 prozentige Färbung XI mit dem synthetisierten Farbstoff

Auch Färbungen dieses Typs, welche unter Verwendung eines α -Naphthylaminderivates als Kupplungskomponente aufgebaut wurden, wie beispielsweise die orange Färbung XII und Färbungen vom Typus der braun-orangen Färbung XIII mit Disazofarbstoffen, sind dieser Reaktionsfolge zugänglich. Als Kupplungskomponente für die aus diesen beiden Beispielen erhaltenen Diazoverbindungen wurde die für ihre große Kupplungsenergie bekannte 1-Amino-8-naphthol-2,4-disulfonsäure verwendet, wobei eine marineblaue bzw. violette Färbung anfiel.



An Reaktivfärbungen mit Azofarbstoffen, welche das Reaktivsystem an der Aminogruppe des als Kupplungskomponente verwendeten Aminonaphthols tragen und bei denen die Diazoverbindung in *o*-Stellung zur Hydroxylgruppe koppelt, kann die oben aufgeführte Reaktionsfolge vielfach deshalb nicht durchgeführt werden, weil sich das bei der Reduktion anfallende *o*-Aminonaphthol nicht diazotieren läßt^{23, 29}. Typische Beispiele hierfür sind Färbungen mit alkalisch gekuppelten J-Säurefarbstoffen, in welchen die Aminogruppe mit der Reaktivkomponente acyliert ist. Dieser Typus liegt in der Färbung XIV vor.



Die Diazotierung einiger durch Reduktion entsprechender Reaktivfärbungen entstandener *o*-Aminonaphthol-derivate ist jedoch, zumeist unter Anwendung spezieller Methoden, möglich. Ein Beispiel hierfür bildet die Diazotierung des durch Reduktion der Färbung VII hergestellten *o*-Aminonaphthols. Beim Aufbau der neuen Färbungen ist in diesen Fällen der geringen Kupplungsenergie der Diazoverbindungen durch die Wahl der Kupplungsbedingungen und einer geeigneten Kupplungskomponente Rechnung zu tragen.

²⁹ HANS MAYER, Diss. ETH Zürich, 1926.

Experimenteller Teil

Allgemeiner Nachweis von Reaktivfärbungen

Färbungen auf merc. Baumwolle in Richttyptiefe der nachfolgend aufgeführten Farbstoffe wurden bei einem Flottenverhältnis von 1 : 200 während 5 min in kochendem

1	Pyridin	Kp. 113°C
2	Pyridin-Wasser 1 : 1	Kp. 94°C
3	Dimethylformamid	Kp. 151°C
4	Dimethylformamid-Wasser 1 : 1	Kp. 101°C

behandelt und anschließend die Intensität der Anfärbung dieser Flotten qualitativ bestimmt:

Reaktivfärbungen

	Ausbluten in die Flotte				Ausbluten in die Flotte		
	nicht oder in Spuren	wenig	stark		nicht oder in Spuren	wenig	stark
Procion-				Remazol-			
brillantgelb 6G	1-4	-	-	gelb G	1-4	-	-
gelb R	1-4	-	-	brillantorange RR	1-4	-	-
brillantorange G	1-4	-	-	rot B	1-4	-	-
brillantrot 2B	123	4	-	rotviolett R	1-4	-	-
rubin B	1-4	-	-	marineblau RD	1-4	-	-
rotbraun 4R	1-4	-	-	brillantblau R	1-4	-	-
brillantblau R	1-4	-	-	türkisblau G	1-4	-	-

	Ausbluten in die Flotte				Ausbluten in die Flotte		
	nicht oder in Spuren	wenig	stark		nicht oder in Spuren	wenig	stark
<i>Procion-</i>				<i>Cibacron-</i>			
brillantgelb H4G	1-4	—	—	brillantgelb 3G	1-4	—	—
brillantororange HGR	1-4	—	—	gelb R	1-4	—	—
brillantrot H3BN	1-4	—	—	brillantrot B	1-4	—	—
brillantpurpur H3R	1-4	—	—	violett 2R	1-4	—	—
rotbraun H4R	1-4	—	—	schwarz BG	1-4	—	—
blau HB	1-4	—	—	brillantblau BR	1-4	—	—
brillantblau H5G	1	—	2-4	brillantblau C4CP	1-4	—	—
<i>Drimaren-</i>				<i>Levafix-</i>			
gelb Z-RL	1-4	—	—	gelb I4G	1-4	—	—
orange Z-2GL	1-4	—	—	goldgelb IR	1-4	—	—
rot Z-2B	1-4	—	—	gelbbraun I3G	1	2-4	—
marineblau X-BL	1-4	—	—	rot G	123	4	—
grau Z-GL	1-4	—	—	brillantblau RRN	123	4	—
blau Z-RL	1-4	—	—	brillantblau I3G	124	—	3
türkis Z-G	1 3	2 4	—	türkis IGG	1	2-4	—
<i>Levafix-E-</i>				<i>Primazin-</i>			
brillantgelb E-3G	1-4	—	—	gelb 3GL	1-4	—	—
gelb E-RL	1-4	—	—	brillantororange R	1-4	—	—
goldgelb E-G	1-4	—	—	scharlach GGL	1-4	—	—
brillantrot E-2B	1-4	—	—	rot R	1-4	—	—
brillantrot E-4B	1-4	—	—	brillantrosa 3B	1-4	—	—
rubin E-FB	1-4	—	—	brillantblau BL	124	3	—
brillantblau E-B	1-4	—	—	türkis G	1-4	—	—

Färbungen mit nichtreaktiven Baumwollfarbstoffen

<i>Direktfarbstoffe</i>	Ausbluten in die Flotte			<i>Küpfenfarbstoffe</i>	Ausbluten in die Flotte		
	nicht oder in Spuren	wenig	stark		nicht oder in Spuren	wenig	stark
<i>Solar-</i>				<i>Sandothren-</i>			
gelb 2GL	1	—	2-4	gelb NGC	2 4	3	1
orange 2GL	1	—	2-4	goldorange F-N3G	124	3	—
rot 2BL	1	—	2-4	rot F-NF 2B	2 4	1	3
violett BL	1 3	—	2 4	blau F-NGR	1-4	—	—
blau 3G	1	—	2-4	brillantgrün F-NBF	4	2	1 3
grün BL	1	—	2-4	braun F-NBR	124	3	—
braun PL	1	—	2-4	grau F-NBG	124	3	—
<i>Schwefelfarbstoffe</i>				<i>Naphthol-Kombinationen</i>			
<i>Thional-</i>	Ausbluten in die Flotte			<i>Naphthol-</i>	Ausbluten in die Flotte		
	nicht oder in Spuren	wenig	stark		nicht oder in Spuren	wenig	stark
tiefschwarz D konz.	1-4	—	—	AS/Echtrot 3GL	—	2 4	1 3
dunkelblau RL	1	2-4	—	AS-SW/Echtrot KB	—	2 4	1 3
braun 2G	1-4	—	—	AS-LB/Echtrot B	—	124	3
carbon F-CLN	2 4	1 3	—	AS-SG/Echtrot B	4	2	1 3
Sandonblau R	—	1	2-4	AS/Variaminblau B	—	—	1-4
				AS-RL/Echtrot RL	—	4	1-3
				AS-ITR/Echtrot ITR	—	4	1-3

Nachweis von Metallkomplexen

Ungefähr 0,5 g der Färbungen auf merc. Baumwolle in Richttyptiefe werden im Porzellantiegel trocken verascht. Die durch Zugabe von 2,5 bis 3 cm³ 30prozentiger Essigsäure erhaltenen Lösungen werden direkt für den Nachweis von Kupfer, Nickel und Kobalt verwendet.

Kupfernachweis

0,5 cm³ der essigsauren Lösung werden mit dem gleichen Volumen 10prozentiger Ammonrhodanidlösung und einigen Tropfen Pyridin versetzt. Bei der Anwesenheit von Kupfer bildet sich der gelbgrüne, in Chloroform lösliche Kupfer/Pyridin/Rhodanid-Komplex.

Eine zweite Probe von 0,5 cm³ der essigsauren Lösung wird mit einem deutlichen Überschuß an Ammoniak versetzt, worauf einige Tropfen einer 1prozentigen wässrigen Lösung von Natriumdiäthyl-dithiocarbamat zugegeben werden. Ein brauner Niederschlag zeigt die Anwesenheit von Kupfer an.

Nickelnachweis

0,5 cm³ der essigsauren Lösung werden ammoniakalisch gestellt und mit einigen Tropfen einer 1prozentigen wässrigen Lösung des Dinatriumsalzes von Dimethylglyoxim versetzt. In Gegenwart von Nickel bildet sich ein roter Niederschlag.

Kobaltnachweis

Zu 0,5 cm³ einer gesättigten wässrigen Ammonrhodanidlösung werden 0,5 cm³ der essigsauren Prüflösung gegeben. Bei Gegenwart von Kobalt bildet sich blaues Kobaltrhodanid, das in ein Gemisch aus gleichen Volumina Äther und Amylalkohol ausgeschüttelt wird. Eventuell vorhandenes Eisen wird durch die Zugabe von wenig Natriumfluorid maskiert.

Der Kobaltnachweis kann auch so geführt werden, daß man zu 0,5 cm³ einer gesättigten acetonischen Lösung von Ammonrhodanid 0,5 cm³ der zu untersuchenden essigsauren Lösung gibt. Eine tiefblaue Färbung zeigt Kobalt an.

Chromnachweis

Der Ascherückstand der Färbung wird mit der 4–5fachen Menge eines Gemisches aus gleichen Teilen Soda und Salpeter vermennt und das Ganze einer Schmelze unterworfen. Eine Gelbfärbung der Schmelze deutet auf das Vorhandensein von Chrom. Die Schmelze wird in 2,5 bis 3 cm³ 30prozentiger Essigsäure aufgenommen und die Lösung mit einigen Tropfen einer 10prozentigen Bleiacetatlösung versetzt. Beim Vorhandensein von Chrom entsteht ein gelber Niederschlag von Bleichromat.

Nach diesen Methoden wurden Färbungen einer größeren Anzahl von Reaktivfarbstoffen geprüft und wie folgt identifiziert:

	Kupferkomplex	Chromkomplex	Kobaltkomplex	Nickelkomplex
Procion-	rubin B	rotbraun 4 R		
Remazol-	gelb RT rot 3 B rotviolett R brillantviolett 5 R blau 3 R türkisblau G	marineblau RD		
Procion-H-	rubin HB brillantpurpur H 3 R marineblau H 3 R brillantblau H 7 G brillantblau H 5 G	rotbraun H 4 R dunkelbraun HB		
Cibacron-	rubin R violett 2 R blau 2 R brillantblau C 4 GP türkisblau GF türkisblau G		schwarz BG (Mischung)	
Drimaren-	violett Z-RL bordeaux Z-BL marineblau X-BL marineblau Z-2 RL marineblau Z-BGL braun Z-3 GL türkis Z-G	marineblau Z-2 GL grau Z-GL	braun Z-3 RL schwarz Z-BL (Mischung)	
Levafix-	brillantblau I 3 G brillantblau I 4 G brillantgrün IB			türkis IGG
Levafix-E-	rubin E-FB rotviolett E-2 BL			
Primazin-	türkis G			

Entmetallisierungsversuche mit Äthylendiamintetraessigsäure (EDTA)

1. Die Färbungen in Richttyptiefe auf merc. Baumwolle werden bei einem Flottenverhältnis von 1 : 100 während 20 min in einer 80°C warmen 5prozentigen wässrigen Lösung von EDTA bewegt, deren pH-Wert durch Sodazugabe auf 7,8 bis 8,2 gestellt wurde.
2. Dieselben Färbungen werden bei einem Flottenverhältnis von 1 : 100 während 20 min mit einer 4prozentigen Lösung des Dinatriumsalzes der Äthylendiamintetraessigsäure in Glycerin bei 140 bis 160°C behandelt.

Die nachstehend aufgeführten Kupferkomplexfarbstoffe ändern bei diesen beiden Behandlungen, an die sich ein Spülen mit dest. Wasser anschließt, ihren Farbton wie folgt:

Procionrubin B	braun
Procionbrillantpurpur H3R	blauviolett
Procionmarineblau H3R	violett
Remazolrot 3B	blauviolett
Cibacronrubin R	rotbraun
Drimarenbordeaux Z-BL	violett
Levafixrubin E-FB	braun

Werden die entmetallisierten Färbungen mit einer 70 bis 80°C warmen essigsäuren Kupfersulfatlösung behandelt, so kehrt der ursprüngliche Farbton zurück.

Die Türkisfärbungen aller untersuchten Reaktivsortimente zeigen bei diesen Tests keine wesentlichen Nuancenänderungen. Dasselbe gilt für die chromhaltigen Remazolmarineblau RD, Drimarenmarineblau Z-2GL und Procionrotbraun H4R.

Nachweis von reaktiven Phthalocyanin- und Anthrachinonfärbungen

Die Färbungen werden bei Raumtemperatur während 30 sec mit einer Lösung von 20 g Natriumdithionit und 2,5 g Natriumhydroxyd pro Liter behandelt und die Nuancenänderung im Vergleich zu einer sich in Wasser befindlichen identischen Färbung beurteilt. Nach der Reduktion werden die Färbungen je 2 min kalt, heiß und nochmals kalt gespült. Um eine lediglich durch das Alkali in der Reduktionslösung hervorgerufene reversible Nuancenänderung zu erkennen, wird gleichzeitig ein Teil der zu untersuchenden Färbung in 0,25prozentige Natronlauge gebracht.

Die Färbungen in Richttyptiefe der folgenden Phthalocyaninfarbstoffe wurden auf diese Weise geprüft:

	Nuance nach 30 sec in der Blindküpe
Procionbrillantblau H5G	rotstichig blau
Procionbrillantblau H7G	rotstichig blau
Remazoltürkisblau G	rotstichig blau
Cibacronbrillantblau C4GP	rotstichig blau
Cibacrontürkisblau G	rotstichig blau
Cibacrontürkisblau GF	rotstichig blau
Drimarentürkis Z-G	rotstichig blau
Levafixbrillantblau I3G	blau
Levafixbrillantblau I4G	rotstichig blau
Levafixtürkis IGG	blau
Primazintürkis G	rotstichig blau

Nach dem Spülen zeigen die Färbungen wieder ihre ursprüngliche Nuance. Bei der Behandlung in der 0,25prozentigen Natronlauge werden Remazoltürkisblau G und Levafixtürkis IGG etwas grüner, während die anderen Färbungen unverändert bleiben.

Die Färbungen in Richttyptiefe der folgenden Anthrachinonfarbstoffe wurden nach der oben angegebenen Methode getestet:

	Nuance nach 30 sec in der Blindküpe
Procionbrillantblau R	braun
Procionblau 3G	orangebraun
Remazolbrillantblau R	orangebraun
Remazolbrillantblau B	orangebraun
Procionblau HB	braun
Cibacronbrillantblau BR	braun
Drimarenblau Z-RL	orangebraun
Drimarenblau Z-GL	orangebraun
Levafixbrillantblau E-B	orangebraun
Primazinbrillantblau BL	orangebraun

Nach dem Spülen kehrt der ursprüngliche Farbton dieser Anthrachinonfärbungen nicht sofort zurück. Dies kann durch eine Reoxydation der reduzierten Färbungen mit 3prozentigem Wasserstoffsuperoxyd bei 90 bis 95°C während 2½ min bewirkt werden. Durch die Behandlung mit 0,25prozentiger Natronlauge werden Remazolbrillantblau B eine Spur röter, Procionblau 3G etwas grüner, die anderen Färbungen bleiben praktisch unverändert.

Die Mehrzahl der von uns untersuchten Färbungen mit reaktiven Azofarbstoffen ändern bei obigem Test ihre Nuance in der Blindküpe nicht oder nur wenig. Ausnahmen bilden alkaliempfindliche Färbungen, die sowohl in der Blindküpe als auch in 0,25prozentiger Natronlauge starke Nuancenänderungen zeigen, wie z.B. Primazinbrillantrosa 3B und Primazinrot R, die beide nach Orange umschlagen. Diese Nuancenänderung ist reversibel. Gleichfalls wird die Mehrzahl der von uns geprüften Färbungen von Azofarbstoffen bei obgenanntem Test in blinder Küpe nicht oder nur wenig angegriffen, und dementsprechend zeigen die Färbungen nach dem Spülen keinen oder nur einen geringen Unterschied gegenüber den Originalfärbungen. Keine Nuancenänderung läßt sich beispielsweise bei den Färbungen von Prociongelb 6G, Remazolgelb G und Cibacrongelb R beobachten, während Färbungen von Drimarenorange Z-2GL, Primazinbrillantrosa 3B, Cibacronblau 2R, Cibacronschwarz BG und Drimarengrau Z-GL ihre Nuance nur wenig ändern bzw. aufgehellt werden. Die Färbungen einzelner Farbstoffe, wie Cibacronbrillantrot B und Remazolbrillantorange RR, werden dagegen stark angegriffen und entsprechend abgebaut.

Nachweis von Azofärbungen

Die Farbstoffe I bis IX und XII bis XIV werden ungefähr in Richttyptiefe auf merc. Baumwolle fixiert. Vom Farbstoff X wird eine 0,25prozentige und eine 1prozentige, vom Farbstoff XI eine 0,6prozentige Färbung auf demselben Substrat hergestellt.

Die Reduktion der metallfreien Azofärbungen erfolgt in einer 20 g/l Natriumdithionit enthaltenden wässrigen Lösung während 10 min bei 80°C. Die kupferhaltigen Metallkomplexfärbungen V, VI und VII werden nach einer 20minütigen Behandlung in einer 80°C warmen, schwach alkalischen 5prozentigen wässrigen Lösung von Äthylendiamintetraessigsäure in gleicher Weise reduziert. Die aus den Färbungen entstehenden, an die Faser gebundenen primären Amine sind nur in einzelnen Fällen rein weiß, meist jedoch leicht gelbbraun gefärbt.

Die reduzierten und gespülten Färbungen werden während 15 sec bei 0 bis 5°C in einer Lösung von 4 g/l Natriumnitrit und 12 cm³/l 30prozentiger Salzsäure diazotiert. Eine Ausnahme bildet die reduzierte Färbung VII, deren Diazotierung in einer Lösung von 6 g/l Natriumnitrit unter Zusatz von 1 g/l Kupfersulfat bei pH 5 während 4 min bei 25°C durchgeführt wurde.

Die diazotierten Gewebe werden – sofern nachstehend keine anderen Angaben gemacht sind – während 15 min bei Raum-

temperatur in wässrigen Lösungen umgezogen, welche neben der in Form ihrer Natriumsalze verwendeten Kupplungskomponenten 40 g/l Soda enthalten. Bei der Zurückgewinnung der Färbung IV wird mit einem Kupplungsbad gearbeitet, das einen Essigsäure/Natriumacetat-Puffer enthält.

Die folgenden Kupplungsbäder werden verwendet:

I	20 g/l	1-(2'-Chlor-, 4'-sulfo)-phenyl-3-methyl-pyrazolon-5
II	20 g/l	1-Naphthol-3,6-disulfonsäure
III	50 g/l	2-Naphthol-6,8-disulfonsäure
IV	50 g/l	2-Naphthylamin-3,6-disulfonsäure
V	50 g/l	1-(2',5'-Disulfo)-phenyl-3-methyl-pyrazolon-5 30 min, 25 °C
VI	100 g/l	1-Naphthol-3,6-disulfonsäure in 50prozentigem Pyridin, 2 h, 60 °C
VII	100 g/l	1-(4'-Sulfo)-phenyl-3-methyl-pyrazolon-5 in 20prozentigem Pyridin, 30 min, 40 °C
VIII	50 g/l	1-(4'Sulfo)-phenyl-3-methyl-pyrazolon-5
IX	100 g/l	1-Naphthol-4,6-disulfonsäure, 15 min, 40 °C
X	50 g/l	1-Naphthol-3,6-disulfonsäure, 30 min, 25 °C
XII	50 g/l	1-Amino-8-naphthol-2,4-disulfonsäure
XIII	20 g/l	1-Amino-8-naphthol-2,4-disulfonsäure

Zur Zurückgewinnung der Färbungen V, VI und VII werden die entsprechenden Kupplungsprodukte mit einer Lösung, welche je 10 g/l Kupfersulfat, Eisessig und Natriumacetat enthält, während 20 min bei 70 bis 75 °C nachbehandelt.

Versuche, das nach der Reduktion der Färbung XIV an die Faser gebundene o-Aminonaphthol unter verschiedenen Bedingungen in eine zur Kupplung befähigte Diazoverbindung überzuführen, verliefen erfolglos.

Die von uns untersuchten Färbungen mit reaktiven Anthrachinon- und Phthalocyaninfarbstoffen werden bei der Reduktion nach der oben angegebenen Methode zum großen Teil irreversibel abgebaut. Färbungen mit Anthrachinonfarbstoffen, wie beispielsweise mit Procionbrillantblau R, Levafixbrillantblau E-B und Cibacronbrillantblau BR, zeigen nach der Behandlung mit Natriumdithionit bei 80 °C und dem Spülen eine braune Nuance. Bei der anschließenden Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd, gemäß der Prüfmethode für reaktive Anthrachinonfärbungen, tritt ein nochmaliger Farbumschlag ein. Die ursprüngliche Nuance läßt sich jedoch nicht zurückgewinnen. Die auf dieselbe Weise reduzierten und gespülten Färbungen mit Phthalocyaninfarbstoffen, wie z.B. mit Procionbrillantblau H5G, Drimarentürkis Z-G und Remazoltürkisblau G, weisen eine irreversible Farbänderung nach Graugrün auf.