

77. A. Binz und K. Schädel: Theorie der Indigo-Küpe¹⁾.

[Aus dem Chemischen Institut der Handels-Hochschule Berlin.]

(Eingeg. am 2. Februar 1912; vorgetr. i. d. Sitz. v. 26. Februar v. A. Binz.)

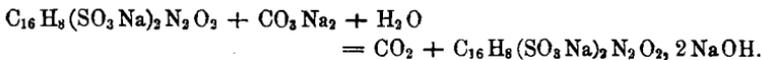
Eine Theorie der Indigoküpe hat die Reduktion des Indigos und seine Fixation auf der Faser zum Gegenstand. Beide Vorgänge galten früher als so einfach, daß sie eines besonderen Studiums nicht zu bedürfen schienen, bis sie sich durch die Arbeiten von A. Binz, die im Jahre 1897 in der Zeugdruckerei und -Färberei von S. Schwabe & Co. in Manchester begonnen wurden, als recht verwickelte herausstellten.

Auf die mannigfachen, rein färbereitechnischen Fragen, die sich im Laufe der Untersuchungen ergaben²⁾, wird im Folgenden nicht näher eingegangen. Es sollen nur diejenigen Punkte erörtert werden, welche zugleich ein allgemein wissenschaftliches Interesse haben.

I. Die Reduktion des Indigos.

Die Reduktion des Indigos in der Küpe pflegte man früher auf die Wirkung von naszierendem Wasserstoff zurückzuführen, der durch Zinkstaub und Kalk oder durch andere alkalische Reduktionsmittel entwickelt wird. Man glaubte, es entstehe hierbei primär Indigweiß, welches sich in der alkalischen Flüssigkeit löse. Diese als selbstverständlich geltende Hypothese ist aber mit einer Reihe von Tatsachen (s. u.) unvereinbar, insbesondere damit, daß Wasserstoff, der elektrolytisch aus alkalischer Lösung entwickelt wird, keine Küpe liefert. Ein Einblick in das Wesen der Verküpfung wurde erst möglich, als sich Anhaltspunkte dafür ergaben, daß die Indigoreduktion überhaupt nicht auf Wasserstoffanlagerung, sondern auf Sauerstoffabgabe seitens eines Indigo-Alkali- oder Erdalkali-Komplexes beruht.

Die Existenz derartiger Verbindungen wurde am Indigcarmin festgestellt³⁾. Kocht man Indigcarminlösung mit Soda, so entweicht auf 1 Mol. Farbstoff genau 1 Mol. Kohlendioxyd entsprechend der Gleichung:



Das Additionsprodukt läßt sich aus alkalischer Indigcarminlösung mit Alkohol ausfällen und gibt bei der Analyse Werte, welche teils einer Ver-

¹⁾ 22. Mitteilung, die 21. s. Binz und Mandowsky, B. 44, 1225 [1911].

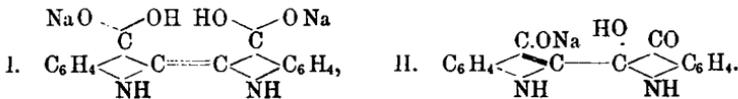
²⁾ Eine Zusammenstellung bis zur 20. Mitteilung s. Z. Ang. 22, 1757 [1909].

³⁾ A. Binz, Bericht über den V. internationalen Kongreß für angewandte Chemie, Berlin, 2, 972 [1903]; A. Binz und A. Walter, Ch. I. 26, 248 [1903].

bindung von 1 Mol. Indigcarmin mit 1 Natronlauge, teils einer solchen mit 2 Natronlauge, teils einem Gemisch beider entsprechen. Ebenso wie Natronlauge wirken auch Ammoniumhydroxyd und Kalkwasser ein, und zwar alle schon bei großer Verdünnung, wie aus dem Umschlag der blauen Farbe in Grün und in Gelb erkenntlich ist. Die Reaktion erfolgt mit einer solchen Leichtigkeit, daß die Annahme gerechtfertigt ist, der analoge Vorgang müsse auch in der Küpe stattfinden, indem sich die Indigoteilchen mit dem Additionsprodukt $C_{16}H_{10}N_2O_2, 2NaOH$ oder $C_{16}H_{10}N_2O_2, Ca(OH)_2$ umkleiden¹⁾.

Daraus folgt weiter, daß diese Verbindungen der Einwirkung der Reduktionsmittel in der Küpe unterliegen, und für den dabei obwaltenden Chemismus ist die Konstitution der Additionsprodukte maßgebend.

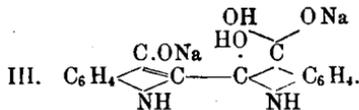
Bei der Konstitutionsbestimmung muß zunächst der Einwand berücksichtigt werden, daß es sich vielleicht gar nicht um Addition von Alkali, sondern um Salzbildung durch die Imidgruppen handle. Letzteres ist indessen nicht der Fall, da *N*-Diäthyl-indigo den gleichen Farbumschlag durch Natronlauge erleidet wie Indigcarmin. Es bleibt also nur die Gruppe $.CO.C:C.CO.$ als Angriffspunkt im Molekül übrig. In ihr kann eine große Beweglichkeit der Carbonylgruppen aus allgemeinen Gründen und auch deshalb angenommen werden, weil Indigo, in siedendem Naphthalin gelöst, vollkommen von Feuchtigkeit befreites Zink direkt zu Indigweißzink addiert²⁾. Binz und Walter gaben darum dem Alkaliadditionsprodukt Formel I.



An ihre Stelle setzte später P. Friedländer³⁾ auf Grund der bei der alkalischen Spaltung erhaltenen Produkte die Formel II.

Erstere entspricht der Aufnahme von 2 Mol. Alkali, letztere der von 1 Mol. durch 1 Mol. Indigo.

Sehr wahrscheinlich sind beide Verbindungen existenzfähig, wie sich aus den Analysen von Natron-Indigcarmin und Natron-Indigo ergibt⁴⁾ Schüttelt man Indigo viele Tage lang mit Natronlauge bei Gegenwart von Alkohol, so werden genau 2 Mol. Alkali addiert. Bei kürzerer Einwirkungsdauer dagegen addiert sich 1 Mol. Unter Annahme der Friedländerschen Formulierung für die Aufnahme des ersten Moleküls wird man für die des zweiten die ursprüngliche Annahme von Binz und Walter betreffs der einen der Carbonylgruppen beibehalten und der Verbindung die Formel III geben müssen.

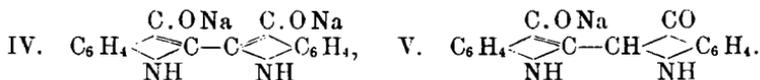


¹⁾ Binz, Kongreßbericht; Binz und Walter, C. 1904, I, 101.

²⁾ A. Binz, J. pr. [2] 63, 497 [1901]. ³⁾ B. 41, 1035 [1908].

⁴⁾ Binz und Walter, Ch. I. 26, 248 [1903]; Binz, Z. Ang. 19, 1415 [1906].

Welche von diesen Formeln man auch bevorzugen mag, für die Theorie der Verküpfung sagen sie alle gleichermaßen aus, daß die Reduktion des Farbstoffes nicht auf Anlagerung von Wasserstoff, sondern auf Entziehung von Sauerstoff beruht. Denkt man sich nämlich aus I und III je 1 Atom Sauerstoff und 1 Mol. Wasser abgespalten, so ist man beim neutralen Indigweißnatrium IV, während II durch



Abgabe von 1 Atom Sauerstoff in saures Indigweißnatrium übergeht, das man sich in der Ketoform V oder in der entsprechenden Enolform vorstellen kann. Beide Salze bilden sich in der Küpe. Das saure ist, wie Binz und Rung gefunden haben¹⁾, das leichter lösliche und für das Färben wertvollere.

Wenn nun die Verküpfung auf Sauerstoffentziehung beruht, dann werden folgende Tatsachen verständlich, die sich nach der früheren Auffassung nicht erklären ließen.

1. Verküpend wirken bei Gegenwart von Alkali oder Erdalkali Zinkstaub, Ferrohydroxyd, Hydrosulfit, Eisenpulver, Traubenzucker, Zinnoxidul, Schwefelarsen, Schwefelantimon, Arsenik, Gallussäure, Manganosulfat und andere Substanzen, welche typische Desoxydationsmittel sind. Dagegen bekommt man keine Küpe mit Wasserstoff, der mit Natriumamalgam oder elektrolytisch an Zink, platiniertem Platin oder an anderem Kathodenmaterial entwickelt wird. Zwar kann naszierender Wasserstoff auch als Desoxydationsmittel wirken, er hat aber diese Eigentümlichkeit in viel weniger ausgeprägtem Maße als die zuerst genannten Verküpfungsmittel. Ferner gibt es auch beim Indigo einen Fall, wo die Reduktion nicht auf Desoxydation beruht und nicht durch die Alkaliverbindung hindurchgeht. Er tritt ein, wenn Indigo mit Bisulfit und Zinkstaub behandelt wird. Indessen berührt das die Theorie der Küpe nicht, denn hier lagert sich sehr wahrscheinlich hydroschweflige Säure an die Carbonylgruppen an.

2. Indigo ist an einer Zinkanode in Natroulauge verküpfbar unter Ausschaltung jeglicher Wasserstoffwirkung durch Verlegung der Wasserstoffentwicklung in einen besonderen Kathodenraum, in dem sich kein Indigo befindet. Man erhält bei dieser Versuchsanordnung im Anodenraum eine Küpe, obgleich dort Sauerstoff auftritt. Dieser wird vom Zink aufgenommen, während unabhängig davon andere Teile des Zinks den Natron-Indigo reduzieren. Es geht darum, wie

¹⁾ Z. Ang. 1902, 627

quantitativ festgestellt wurde, mehr Zink in Lösung, als dem Faradayschen Gesetz entspricht¹⁾.

3. Die Verküpfung vermittelt Zinkstaub und Natronlauge wird durch Alkohol außerordentlich beschleunigt²⁾, obgleich alkoholisches Natron für sich allein ganz ohne Wirkung ist. Die Beschleunigung rührt vielmehr daher, daß Alkohol durch Zurückdrängung der Hydrolyse die Bildung von Natron-Indigo erleichtert.

4. Beim Kochen von Indigkarminlösung mit Soda unter Luftausschluß entsteht eine Indigkarminküpe unter gleichzeitiger Zerstörung eines Teiles der Substanz³⁾. Die Indigkarmin-Natronmoleküle geben also zum Teil Sauerstoff ab und gehen dadurch in indigweißdisulfosaures Natrium über. Ein anderer Teil nimmt den Sauerstoff auf und wird dadurch unter Vernichtung des Chromophors oxydiert.

Die Theorie der Küpe, wie sie sich aus dem Vorstehenden ergibt, ist insofern nicht lückenlos, als die Addition von Alkali oder Erdalkali an Indigo bei der geringen, in der Küpe obwaltenden Konzentration nur bei den Tetrahalogen-indigotinen (s. u.), nicht aber bei Indigo nachgewiesen werden konnte. Es liegt das an der großen Verdünnung. Zwar läßt sich die von Binz und Walter an löslichen Indigofarbstoffen gefundene Reaktion auf den unlöslichen Indigo übertragen, indem man ihn mit konzentrierter Natronlauge, Natriumalkoholat oder alkoholischer Barytlösung verrührt⁴⁾. In der Küpe aber bilden sich jedenfalls nur Spuren von Additionsprodukten, die zwar, wie man annehmen muß, nach erfolgter Reduktion sofort wieder neu entstehen und auf diese Weise die Umsetzung des Indigos bewirken, selber aber nicht faßbar sind.

Bei dieser partiellen Unsicherheit der Theorie haben wir versucht, sie weiter dadurch zu stützen, daß wir die Geschwindigkeit verglichen, mit der sich aus einem Gemisch von Indigo und Natronlauge einerseits, aus fertig gebildetem Natron-Indigo andererseits eine Küpe darstellen läßt. Wenn wirklich in der Küpe die

¹⁾ Die experimentellen Einzelheiten zu 1 und 2 s. A. Binz, Z. El. Ch. 5, 5 103 [1898] und Z. Ang. 1898, Nr. 21 und 22. Die elektrolytischen Versuche wurden im Institut von R. Lorenz-Zürich unter dessen Mitwirkung durchgeführt. S. ferner Binz und A. Hagenbach, Z. El. Ch. 1899, Nr. 18.

²⁾ A. Binz, Z. Ang. 19, 1415 [1906]. In der Praxis wird Alkohol nicht angewendet, außer in den Gärungsküpen südchinesischer Färbereien, wo man empirisch die Beförderung der Verküpfung durch Reisschnaps herausgefunden hat (Privatmitteilung von Dr. Stiegelmann, B. A. S. F.).

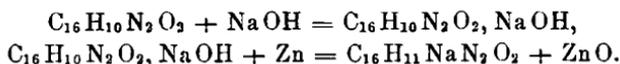
³⁾ Binz, Kongreßbericht; Binz und Walter, a. a. O.

⁴⁾ D. R.-P. 158 625 [1903]. Badische Anilin- und Soda-Fabrik.

Addition von Alkali oder Erdalkali der Reduktion vorausgeht, so mußte die Vorwegnahme jener ersten Reaktionsphase eine Beschleunigung des Gesamtvorganges verursachen.

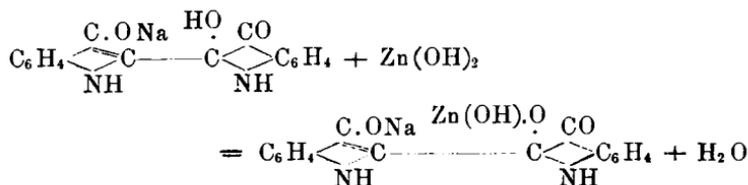
Das ist nun tatsächlich der Fall, wie sich bei der Reduktion mit Zinkstaub und mit Eisenpulver, sowie noch prägnanter bei derjenigen ergibt, die mit dem langsamer wirkenden und bisher für Küpversuche noch nicht verwandten Magnesium angestellt wurden. Es zeigte sich, daß diese Reduktionsmittel viel rascher auf Natron-Indigo resp. Natriumalkoholat-Indigo einwirken als auf Indigo bei Gegenwart der gleichen Menge noch nicht an den Farbstoff gebundenen Alkalis. Hiermit erfährt die Theorie die erwartete Bestätigung.

Die Verküpfung beruht demnach nicht auf Hydrogenisation¹⁾ des Indigblaus zu Indigweiß, sondern auf Desoxydation des Natron-Indigos oder Kalk-Indigos und verläuft in zwei Phasen:



An Stelle des Zinks können die anderen bekannten Reduktionsmittel treten, an Stelle von 1 Molekül Natriumhydroxyd ein zweites oder Calciumhydroxyd.

Es wurde weiter versucht, die Bildung des grünen, in der Zinkstaub- und in der Ferrosulfat-Küpe auftretenden Schlammes, in welchem Indigo wahrscheinlich chemisch in unverküpfbarer Form gebunden ist²⁾, aus einer Umsetzung in dem Sinne:



zu erklären. Zu dem Zwecke fand tagelanges Verrühren von Natronindigo mit Metallhydroxyden statt in der Hoffnung, es werde dabei ein obiger Formel entsprechendes, an seiner Nichtverküpfbarkeit er-

¹⁾ Schützenberger (Traité mat. color. II, 521 [1867]) glaubte von der Verküpfung sagen zu müssen: »phénomène d'hydrogenisation, improprement appellé réduction«. Tatsächlich ist also das Umgekehrte richtig. Es findet wirklich eine Reduktion statt.

²⁾ Binz und Marx, Z. Ang. **21**, 529 [1908].

kennbares Kondensationsprodukt resultieren. Die Versuche ergaben aber keine eindeutigen Resultate. Unsere Auffassung vom Wesen des Kùpenschlammes bleibt also einstweilen hypothetisch.

Schließlich sei erwàhnt, daß die Verkùpfung von Indigo mit Zinkstaub und Natronlauge schon durch kleine Mengen Formaldehyd stark verzögert wird. Auch hier vermuteten wir eine Kondensation mit Natron-Indigo als Ursache, ohne aber eine solche auffinden zu können.

Experimentelles.

In Ergänzung der früheren Analysen von Natron-Indigo¹⁾ wurden folgende Versuche ausgeführt:

Zur Darstellung der Verbindung aus 1 Mol. Indigo und 1 Mol. Alkali wurden zweimal je 10 g Indigo mit einer Lösung von je 3.3 g Natrium in 80 ccm Alkohol 10 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt, dann noch $\frac{1}{2}$ Stunde geschüttelt, abgesaugt, mit 50 ccm Alkohol auf der Nutsche gewaschen und auf Ton abgepreßt. Grüne Substanz. Die Hydrolyse eines aliquoten Teiles, Wägung des Indigos auf tariertem Filter und Titration des Filtrates ergab:

I. 0.5087 g Indigo. 1.9 ccm $\frac{1}{1}$ -Salzsäure. — II. 0.4534 g Indigo. 2.0 ccm $\frac{1}{1}$ -Salzsäure.

$C_{16}H_{10}N_2O_2$, NaOH. Ber. Mol. NaOH 100. Gef. 0.98, 1.16.

Der regenerierte Indigo erwies sich bei der Sulfurierung und Titration mit Permanganat mit reinem Indigo als Urmaß²⁾ als scheinbar 103-prozentig. Es hatten sich also geringe Mengen von Zerstörungsprodukten gebildet, welche Permanganat reduzierten.

Halogen-indigotine addieren noch leichter Alkali, wie aus der rascheren Farbveränderung zu schließen ist. Von diesen Verbindungen zerfallen aber die des Mono- und Dibrom-indigos durch das Waschen mit Alkohol gegen Erwarten leichter als Natron-Indigo:

14 g Monobrom-indigo wurden wie oben mit einer Lösung 3.3 g Natrium in 80 ccm Alkohol behandelt und mit Alkohol gewaschen. Die Hydrolyse und Aufarbeitung eines aliquoten Teiles wie oben ergab:

12.71 g $C_{16}H_9BrN_2O_2$. 17.2 ccm $\frac{1}{1}$ -Salzsäure.

$C_{16}H_9BrN_2O_2$, NaOH. Ber. Mol. NaOH 100. Gef. 0.46.

Ein entsprechender Versuch mit 16 g Dibrom-indigo lieferte:

11.437 g $C_{16}H_8Br_2N_2O_2$. 23.8 ccm $\frac{1}{1}$ -Salzsäure.

$C_{16}H_8Br_2N_2O_2$, NaOH. Ber. Mol. NaOH 100. Gef. 0.87.

Im Gegensatz zu Mono- und Dibromindigo zeigen die Tetrahalogen-indigotine diejenige größere Haftenergie gegenüber Alkali, die theoretisch zu erwarten ist: beim Oxydieren der entsprechenden

¹⁾ A. Binz, Z. Ang. 19, 1415 [1906].

²⁾ Vorschrift Badische Anilin- und Soda-Fabrik s. die Indigo-Broschüre.

Küpenlösungen scheiden sich die Alkaliverbindungen aus, nicht die freien Indigotine¹⁾.

Die Messung der Verküpfungsgeschwindigkeit von Natron-Indigo resp. Natriumalkoholat-Indigo im Vergleich mit der von Indigo erfordert bei Anwendung von Zinkstaub eine besondere Versuchsanordnung, bei welcher die Einwirkung des Reduktionsmittels gegenüber dem technischen Verfahren verlangsamt und zeitig abgebrochen wird, da sich sonst die Unterschiede verwischen.

6 g Indigo wurde mit 1 ccm Alkohol (zur Erleichterung des Anteigens), 20 g Kalkmilch, enthaltend 5 g Calciumoxyd, und dann mit 9 ccm Natronlauge 48° Bé. ohne Erwärmen angeteigt. Hierbei bilden sich keine sichtbaren Mengen Natron-Indigo. Die pastenförmige Masse wurde mit 2 g Zinkstaub gründlich verrührt und in ein Wäggläschen gestrichen, so daß die der Luft ausgesetzte Oberfläche gering war. Die Masse wurde sodann 1/2 Stunde bei 110° im Trockenkasten erwärmt und in 500 ccm Wasser eingetragen, welches vorher zur Desoxydation mit wenig Indigkarmin gefärbt und tropfenweise mit Hydrosulfittlösung entfärbt worden war. Dunkelblauer Schlamm, wie er für eine sehr schwache Küpe charakteristisch ist. 50 ccm der klaren Lösung ergaben nach der Oxydation nur 0.088 g Indigo.

Bei einem zweiten Versuch mit denselben Mengen wurde zuerst die Natronlauge auf dem Wasserbad mit dem Indigo verrührt, so daß Grünfärbung und Bildung von Natron-Indigo stattfand. Dann erst folgte die Zugabe der Kalkmilch und des Übrigen wie oben. Hellgrüner Schlamm, wie er für eine starke Küpe charakteristisch ist. 50 ccm klare Lösung ergaben 0.2206 g Indigo. Die Verküpfung war also 2 1/2-mal so rasch erfolgt, als ohne vorausgegangene Bildung von Natron-Indigo.

Unter etwas anderen Bedingungen fand folgender Doppelversuch statt: 6 g Indigo wurden mit 9 ccm Natronlauge von 48° Bé. und mit 9 ccm Wasser versetzt, so daß keine sichtbare Alkaliaddition eintrat, und dann 15 Minuten bei 45° mit 1.5 g Zinkstaub verrührt. Beim Eingeben in 600 ccm Kalkmilch, enthaltend 15 g Ätzkalk, zeigte sich eine nur schwache Küpe mit blauem Schlamm und 0.0241 g Indigo in 50 ccm der klaren, oxydierten Lösung. Ein Parallelversuch, bei welchem die 9 ccm Wasser weggelassen und der Indigo durch Erwärmen mit der Lauge in Natron-Indigo verwandelt worden war, ergab eine starke Küpe mit grünem Schlamm und 0.1781 g reduziertem Farbstoff in 50 ccm Lösung, also eine 7.3-mal so rasche Verküpfung.

Man könnte einwenden, die Verküpfung verlaufe nach Addition von Alkali an den Indigo deshalb rascher, weil durch Zugabe von Wasser oder Kalkmilch Hydrolyse des Natron-Indigos und dadurch eine sehr feine Verteilung des Farbstoffes stattfindet. Dieser Einwand läßt sich aber dadurch vollkommen ausschalten, daß man die hydrolysierenden Flüssigkeiten wegläßt und Natronlauge von einer Stärke anwendet, bei welcher keine Hydrolyse eintritt. Dabei muß man an Stelle

¹⁾ D. R.-P. 219732 [1908]. Badische Anilin- und Soda-Fabrik.

des Ziukstaubs Magnesium- oder Eisenpulver setzen, weil sonst die Einwirkung zu heftig wird:

2 g Indigo wurden 1½ Stunde bei 85° mit 40 ccm 15-prozentiger Natronlauge und 2 g Magnesiumpulver in einem kleinen, bis zum Hals gefüllten Kolben mit aufgesetztem Steigrohr erwärmt. Keine Spur einer Küpe. Dagegen ergab sich eine deutliche Küpe nach vorheriger Umwandlung des Farbstoffs in Natriumalkoholat-Indigo. Durch Eingießen der Küpe in 100 ccm desoxydiertes Wasser und Filtrieren wurden aus dem reoxydierten Filtrat 0.0614 g Indigo gewonnen. Das Magnesium zeigte die für die Verküpfung charakteristische Grünfärbung, während es im ersteren Fall blank blieb.

Ein analoger Doppelversuch ergab: mit Kali-Indigo 0.05 g reoxydierten Farbstoff aus der filtrierten Küpe, mit Indigo ohne vorherige Bindung desselben an Kaliumhydroxyd gar keine Küpe.

Ebenso fand bei halbstündigem Erhitzen von 3 g Indigo mit 15 g Eisenpulver in 15-prozentiger Natronlauge eine so schwache Küpenbildung statt, daß aus dem Filtrat keine wägbare Menge gewonnen werden konnte. Dagegen lieferte die äquivalente Menge Natriumalkoholat-Indigo eine deutliche Küpe mit 0.2 g reoxydiertem Farbstoff im Filtrat.

II. Die Fixation des Indigos auf der Faser.

Die Fixation des Indigos erfolgt in zwei Phasen: erstens der Aufnahme des Indigweiß aus sehr schwach alkalischer Lösung durch die Faser und zweitens seiner Oxydation in derselben.

Die erste Phase kann man, wie R. Pummerer und K. Brass neuerdings ausgeführt haben¹⁾, mit der Aufnahme substantiver Baumwollfarben vergleichen. Diese Parallele läßt sich aber nur zum Teile durchführen. Ein Hauptkennzeichen der substantiven Baumwollfarben besteht in der Beförderung des Färbeprozesses durch Neutralsalze. Diese kann, wie Binz und Rung gezeigt haben²⁾, in der Indigoküpe auch stattfinden, aber nur bei Gegenwart einer abnorm hohen, für das Küpen hinderlichen Alkalimenge. Dagegen verursachen Salze bei einer gut angesetzten Küpe, welche nur soviel Natronlauge enthält wie notwendig, auch nicht die Spur einer Farbvertiefung.

Ein zweiter großer Unterschied zwischen substantiven Baumwollfarben und Indigo besteht darin, daß sich für erstere die These begründen läßt: »Farbstoffcharakter eine Funktion des Kolloidzustandes«³⁾, während diese These beim Indigo zum mindesten zweifelhaft ist, weil kolloider Indigo gar nicht färbt.

Kolloider Indigo ist von R. Möhlau und M. R. Zimmermann durch Zusatz von Lysalbinsäure und Protalbinsäure zur Küpe,

¹⁾ B. 44, 1651 [1911]. ²⁾ Z. Ang. 1902, 616.

³⁾ W. Biltz und A. v. Vegesack, Ph. Ch. 68, 371 [1909].

nachfolgende Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd und Eindampfen erhalten worden¹⁾. Ein derartiges Präparat enthält also die aus dem Eiweiß gewonnenen Säuren, und, obgleich seine tinktorielle Unbrauchbarkeit bekannt ist, so war doch noch festzustellen, ob das Ausbleiben des Färbvorganges nicht vielleicht durch die Protalbinsäure und Lysalbinsäure verursacht wird, so daß diese Eiweißstoffe nicht nur die Aufnahme von Indigblau, sondern auch die von Indigweiß verhindern. Wir haben darum das färberische Verhalten von kolloidem Indigblau mit dem von Indigweiß unter denselben Umständen, nämlich beiderseits bei Gegenwart jener Eiweißstoffe, mit einander verglichen.

2.6 g Indigo wurden durch Erwärmen mit 4 g Hydrosulfitpulver der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik und 10 ccm 15-prozentiger Natronlauge in 300 ccm Wasser verküpt. Dazu flossen nach der Möhlauschen Versuchsanordnung aus einem vorher luftdicht aufgesetzten Tropftrichter, also ohne Luftzutritt, 4 g Lysalbinsäure, gelöst in 50 ccm Wasser und 2 ccm Normalnatronlauge. Die Lysalbinsäure war nach Paal²⁾ aus Eialbumin dargestellt worden. Wenn man eine derartige Küpe mit Wasserstoffsperoxyd versetzt, so bleibt der Indigo zwar zum großen Teil, aber nicht vollkommen kolloidal gelöst. Es wurden darum zur Herstellung genau vergleichbarer Lösungen von Indigblau und Indigweiß 50 ccm der Küpe mit der Knudsen'schen Pipette³⁾ unter Leuchtgas aufgesogen und in 10 ccm 3-prozentiges Wasserstoffsperoxyd filtriert. Es hinterließ ein geringer Rückstand. Das tiefblaue Filtrat enthielt die unter diesen Versuchsbedingungen erreichbare Maximalmenge kolloiden Indigos. Diese wurde jetzt noch einmal unter schwachem Erwärmen mit 4 ccm 15-prozentiger Natronlauge und 0.4 g Hydrosulfitpulver verküpt und darauf zur Hälfte mit desoxydiertem Wasser auf 100 ccm aufgefüllt, also im Zustand der Küpe belassen. Die andere Hälfte wurde unter Zugabe von 10 ccm Wasserstoffsperoxyd ebenfalls auf 100 ccm gebracht und enthielt die der Küpe entsprechende Menge kolloiden Indigos, nämlich in jedem Falle etwa 0.18 % wie in einer mittelstarken, technischen Küpe. Jetzt wurden in beide Lösungen gleich große Kattunstücke getaucht und 10 Minuten darin belassen. Nachdem darauf die Färbeproben in üblicher Weise der Luft ausgesetzt und gründlich mit heißer Seifenlösung und fließendem Wasser gewaschen worden waren, ergab sich Folgendes:

Die mit kolloidalem Indigo behandelte Faser war fast rein weiß, die mit der Küpe behandelte dagegen intensiv blau. Da auch in letzterem Falle Lysalbinsäure zugegen gewesen war, so hindert diese das Färben nicht. Es ist also eine spezifische Eigenschaft des kolloidal gelösten Indigos, nicht zu färben.

¹⁾ C. 1903, I, 640. ²⁾ B. 35, 2195 [1902].

³⁾ Ch. Z. 1897, 637.

Der Rückschluß liegt nahe, daß die Aufnahme von Küpenlösung nicht wohl auf Bildung eines Kolloidkomplexes mit der Faser beruhen kann, denn letzterer Vorgang wäre auch beim Indigblau zu erwarten, wenn er wirklich beim Indigweiß stattfände.

Allerdings ist dieser Rückschluß nicht bindend. Es könnte nämlich sein, daß die Kolloidteilchen des gelösten Indigos zu groß sind, um noch von der Faser angezogen zu werden, wie das bei manchen anorganischen Kolloiden der Fall zu sein scheint¹⁾. Wir haben darum versucht, kolloidale Lösungen von Indigweiß herzustellen, um hierbei vielleicht auch ein vermindertes Färbevermögen zu finden. Leider aber gelang es uns trotz mannigfacher Behandlung von Küpenlösung und Indigweiß mit Protalbinsäure und Lysalbinsäure nicht, kolloide Indigweißlösungen zu erhalten.

Somit läßt sich die Möglichkeit nicht vollkommen ausschalten, daß in der Küpe Adsorption stattfindet, ebensowenig aber lassen sich Gründe dafür anführen.

Zieht man die chemische Theorie des Färbens in Betracht, so ist folgender Versuch nicht ohne Belang:

Wenn man aus einer Zink-Natron-Küpe das Indigweiß mit Salzsäure ausfällt und es unter allmählicher Zugabe einer bestimmten, nicht zu großen Menge Benzaldehyd schüttelt, so entsteht ein grünes, mit Petroläther spaltbares Additionsprodukt²⁾. Es ist die einzige bekannte Additionsreaktion des Indigweiß. Sie tritt aber mit einer solchen Leichtigkeit ein, daß die Möglichkeit einer additionellen, auf chemischer Reaktion beruhenden Aufnahme des Indigweiß durch pflanzliche oder tierische Faser nicht von der Hand zu weisen ist.

Damit stimmt eine bemerkenswerte Tatsache überein, welche Pummerer und Brass³⁾ festgestellt haben: Leuko-Indanthren-sulfosäure wird aus Sodalösung von Baumwolle aufgenommen, die un-reduzierte Sulfosäure dagegen unter sonst gleichen Umständen nicht. Es zeigt sich also auch hier, ebenso wie beim Indigo, nur beim Leukofarbstoff Affinität zur Faser.

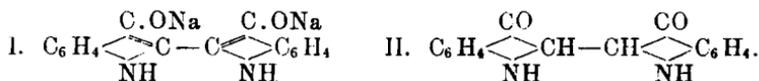
Es ist demnach, wie es scheint, ein generelles Merkmal der Küpenfarbstoffe, nicht nur ihre Löslichkeit, sondern auch ihre Verwandtschaft zur Faser erst durch die Umwandlung in die Leukostufe zu erhalten.

¹⁾ W. Biltz, Nachrichten der Kgl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen 1904, S. 7, 15. W. Biltz und H. Steiner, Ztschr. für Chemie und Industrie der Kolloide 7, 122 [1910].

²⁾ Binz, J. pr. [2] 63, 497 [1901]. B. 44, 1228 [1911].

³⁾ a. a. O.

Man wird dadurch auf dasselbe konstitutive Moment geführt, dessen Bedeutung für Färbvorgänge A. Binz und G. Schroeter erkannt und experimentell dargetan haben¹⁾: die chinoide Desmotropie; *o*- und *p*-Amidoazokörper, welche jene strukturelle Eigentümlichkeit zeigen, ziehen auf die Faser; *m*-Amidoazokörper dagegen, denen die chinoide Desmotropie und die damit verbundene Reaktionsfähigkeit bekanntlich fehlt, färben nicht. Vergleicht man nun von diesem Gesichtspunkt aus Indigweiß und Indigblau mit einander, so hat man für ersteres die beiden Formeln I und II:



I entspricht der Phenol-Natur des Indigweiß, II zeigt die Carbonylgruppen, deren Vorhandensein aus der intensiv gelben Farbe von Küpenlösung gefolgert werden kann. Beide Formeln sind also experimentell begründet und zeigen den desmotropen Bindungswechsel, welcher nach Binz und Schroeter eine wesentliche Ursache für die Bindung zwischen Farb- und Faserstoffen sein kann. Indigblau dagegen ist strukturell nur in der einen bekannten Form denkbar. Für die Annahme einer zweiten, etwa auf Wanderung der Imidwasserstoffe beruhenden, gibt es keine experimentelle Begründung.

Aus alle dem glauben wir folgern zu können, daß die Annahme einer chemischen Bindung von Farbstoff und Faser in der Küpe nicht unbegründet ist, obgleich der volle Beweis noch aussteht.

Die zweite Phase der Indigo-Fixation vollzieht sich während des Luftganges der geküpften Ware. Man hat bisher angenommen, es finde hierbei eine rein mechanische Ablagerung des Farbstoffes statt. Diese Auffassung ist aber nicht mehr haltbar, nachdem von Binz und Mandowsky Folgendes festgestellt worden ist²⁾: Indigo reagiert auf der Faser anders als in Substanz, insofern die sonst so leicht eintretende Addition von Natriumalkoholat auf geküpfte Faser vollkommen ausbleibt. Dagegen tritt diese Reaktion sofort ein, wenn Indigo ohne Verküpfungsmittel aufgedruckt worden ist, wie es bei dem »Indigograu-Verfahren« von Elbers geschieht. In den Zustand der Reaktionsfähigkeit gegen Natriumalkoholat können geküpfte Färbungen durch längeres Dämpfen versetzt werden. Der Indigo befindet sich also in einer innigen Bindung mit dem Fasermaterial, welche erst durch andauerndes Behandeln

¹⁾ B. 35, 4225 [1902]; 36, 3008 [1903]; 37, 727 [1904]. Ztschr. für Farbenindustrie 5, 421 [1906].

²⁾ B. 44, 1225 [1911].

mit Wasserdampf gespalten wird. Die alte Annahme der rein mechanischen Einlagerung ist unrichtig.

Ähnliche Beobachtungen wie Binz und Mandowsky haben seit her R. Scholl¹⁾ und K. Gebhard²⁾ aus dem Anthrachinon-Gebiet mitgeteilt. Scholl nimmt Adsorptionsbindung mit der Faser an, Gebhard dagegen chemische, auf Partialvalenzen beruhende Bindung.

Obgleich das letzte Wort auch in dieser Frage noch nicht gesprochen sein dürfte, kann man doch ein Argument zugunsten der chemischen Färbetheorie vorbringen: Falls sich gemäß obiger Argumentation in der Küpe eine chemische Bindung zwischen Indigoweiß und der Faser einstellt, so ist es sehr wohl denkbar, daß sie bei der Oxydation erhalten bleibt. Die Resistenz gegen Natriumalkoholat wäre damit erklärt, während die Kolloidtheorie auch hier wieder auf den Einwand stößt, daß kolloider Indigo nicht färbt.

Welcher Theorie man aber auch den Vorzug geben mag, jedenfalls muß man auf Grund der mitgeteilten Versuche die Indigofärbungen ganz anders betrachten als bisher. An Stelle der alten Auffassung ist eine neue zu setzen, die zugleich die bisher nur empirisch beobachteten Einzelheiten der technischen Küpe bis zu einem gewissen Grade folgendermaßen zu erklären gestattet:

Indigo geht in der Küpe und beim Luftgang außerhalb der Küpe eine innige Bindung mit Textilstoffen ein. Wollfärbungen müssen warm hergestellt werden, vermutlich weil zum Eintreten der Bindung eine stärkere Hydrolyse des Indigoweißnatriums erforderlich ist als bei Baumwolle, welche man bekanntlich kalt kúpen kann. Die mit Wolle entstehende Verbindung ist die beständigere; aus diesem Grunde ist Indigo auf Wolle echter als auf Baumwolle. Der verschiedene Ausfall technischer Ausfärbungen in Bezug auf Reibechtheit rührt daher, daß nicht jede Faserart und jeder Küpenansatz dem Zustandekommen der Bindung gleich günstig ist. Je nach den Umständen wird nur ein Teil des Farbstoffes fest gebunden. Ein anderer bleibt mechanisch eingelagert und verursacht Reibunechtheit. Das läßt sich auch mikroskopisch verfolgen³⁾. Die Faser erscheint mitunter selbst bei starker Vergrößerung homogen durchgefärbt, ohne daß etwas von »mechanisch eingelagerten Indigo-Partikelchen« zu sehen wäre, wie es nach der alten Auffassung der Fall sein müßte. In anderen Fällen dagegen zeigen sich homogen durchfärbte Teile neben Indigo-Körnchen. Fär-

¹⁾ B. 44, 1452 [1911]. ²⁾ J. pr. [2] 84, 632 [1911].

³⁾ Derartige mikroskopische Untersuchungen hat W. Minajeff angestellt, ohne im übrigen zur Färbetheorie Stellung zu nehmen. S. Zeitschrift für Farbenindustrie 9, Heft 19 und 20 [1910].

bungen letzterer Art sind offenbar übersättigt. Der Übersättigungszustand stellt sich aber nicht immer ein, sondern nur bei unzureichender Küpenführung. Daraus erklärt es sich, daß die Reibunechtheit von Küpenfärbungen in wechselnder Intensität je nach der Art der Küpenführung auftritt.

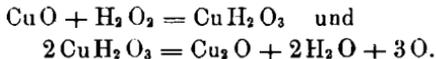
Man kann darum den Zustand des Indigo in den Faserstoffen mit dem des Kohlenstoffs im Roheisen vergleichen. Ähnlich wie in letzterem der Kohlenstoff bis zu einer bestimmten Sättigungsgrenze an das Eisen gebunden ist, so ist es auch der Indigo in der Faser. Oberhalb dieser Grenze scheidet sich der Kohlenstoff als Graphit, der Indigo als mechanisch eingelagertes, reibunechtes Pigment aus. Dagegen ist die alte Auffassung, nach welcher die Fixation lediglich auf mechanischer Einlagerung beruht, nicht mehr haltbar.

78. Paul Jannasch und Oskar Routala:

Über die quantitative Trennung des Kupfers von Arsen, Aluminium, Zink, Wolfram und Zinn in natron-alkalischer Rohrzucker-Lösung durch Wasserstoffperoxyd. (Vorl. Mitteilung.)

(Eingegangen am 19. Februar 1912.)

Versetzt man eine Kupfervitriollösung mit soviel Rohrzucker, daß danach überschüssiges Natron keine Fällung mehr von Kupferhydroxyd hervorruft, so erzeugt jetzt Wasserstoffperoxyd eine prachtvoll smaragdgrüne Färbung, welche beim Erwärmen wieder in Blau zurückgeht und alsdann unter Entfärbung einen gelben, allmählich rot werdenden Niederschlag von Kupferoxydul ausscheidet¹⁾. Offenbar beruht diese Reaktion auf der anfänglichen Bildung von Kupferhyperoxyd und dessen nachträglichem Zerfall in Kupferoxydul gemäß den Gleichungen:



Ob hierbei auch der vorhandene Rohrzucker eine chemische Veränderung erfährt, können erst besondere Versuche entscheiden.

Da das nach dem Abfiltrieren des Niederschlags erhaltene Filtrat, durch Essigsäure angesäuert, mit Ferrocyankalium nicht die Spur einer rötlichen Färbung gab, das Kupfer also quantitativ ausgefallen war, so entschlossen wir uns zur Ausführung einiger quantitativen

¹⁾ Siehe Jannasch über das Verhalten von Kupferlösungen gegen Wasserstoffsperoxyd, B. 26, 2330 [1893].