

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1898. Heft 42.

Über die Ausnutzung des Indigos in der Küpenfärberei.

Von

A. Binz und F. Rung.

Um bei der Anwendung der Farbstoffe in der Färberei Materialverlust zu vermeiden, ist ein genaues Einhalten derjenigen Arbeitsbedingungen nothwendig, bei welchen möglichst viel von dem in der Flotte enthaltenen Farbstoff auf die Faser aufzieht und dauernd fixirt wird. Diese Bedingungen sind bekanntlich von Fall zu Fall verschieden und hauptsächlich abhängig von der Löslichkeit des Farbstoffes und von seiner Verwandtschaft zur Faser oder zu der auf der Faser befindlichen Beize. Die Ermittlung dieser Bedingungen bietet im Allgemeinen keine Schwierigkeiten. Wollte man z. B. mit wissenschaftlicher Schärfe feststellen, wie sich ein wasserlöslicher Farbstoff auf Flotte und Faser vertheilt, so würde es genügen, den Farbstoff und den gefärbten Stoff abzuwägen und den Farbstoffgehalt des Bades vor und nach dem Färben colorimetrisch zu vergleichen.

Gerade bei einem Färbematerial aber, welches zu den wichtigsten zählt, dem Indigo, ist eine derartige Untersuchung unseres Wissens noch nicht durchgeführt und mit besonderen Schwierigkeiten verknüpft. Während in anderen Fällen der Gehalt der Flotte einfach der abgewogenen Menge des Farbstoffes entspricht, ergibt sich der Gehalt der Indigoküpe nicht immer aus dem Gewicht des zum Küpenansatz verwandten Materiales. Es können Verluste durch Spaltung des Indigeweiss eintreten, wie bei der Waidküpe, oder durch Schlammabildung, wie bei der Kalk-Zinkstaubküpe. Ferner ist die Küpe an ihrer ganzen Oberfläche der oxydirenden Wirkung der Luft unterworfen und wird dadurch geschwächt. Angenommen aber, man ermittelt den Gehalt der Küpe analytisch und bestimmt die für ein gewogenes Quantum Baumwolle oder Wolle nöthige Menge Indigotin durch Abmessen der Anzahl Liter von Indigweisslösung von bekanntem Gehalt, welche beim Durchgang der Waare durch die Küpe von dem Stoff aufgenommen werden, so bleibt noch immer

unbestimmt, wieviel Indigo auf der Faser fixirt und wieviel beim nachherigen Säuern und Waschen wieder abgespült wird.

Inwieweit diese Umstände die öconomische Küpenführung beeinträchtigen, richtet sich in erster Linie nach der Art des Küpenansatzes. Die grosse Anzahl der zu Gebote stehenden Reductionsmittel hat zu einer ganzen Reihe von Verküpenungsverfahren geführt, welche allesamt Verwendung finden und über welche z. Th. schon die Erfahrungen von Jahrzehnten vorliegen. Die Frage nach dem besten Küpenansatz ist aber immer noch eine offene; wie schwer es ist, einen als den besten zu bezeichnen, ergibt sich aus der soeben geschilderten Eigenart der Küpentechnik. Die reinlichste Küpe, d. h. eine solche ohne Schlamm, liefert die Anwendung von Hydrosulfitlösung als Reductionsmittel. Sie ist von v. Georgievics¹⁾ und von der Badischen Anilin- und Sodafabrik²⁾ als die beste bezeichnet worden, gilt aber als kostspielig. Trotzdem wird sie von einer ganzen Reihe von Färbereien angewandt, und zwar nicht nur für Wolle, sondern auch für Baumwolle³⁾, obgleich in letzterem Falle besondere Sparsamkeit geboten ist.

Um die so überaus wichtige Frage nach dem besten Verküpenungsverfahren zu entscheiden, wäre unseres Erachtens in jedem einzelnen Falle analytisch zu ermitteln:

¹⁾ Der Indigo. Leipzig, bei F. Deuticke, 1892.

²⁾ Über die Verwendung des reinen Indigo. Ludwigshafen.

³⁾ Diese Thatsache muss gegenüber den Angaben von Herrn Camille Kurz (Rev. génér. mat. color. II. 90, 1898) hervorgehoben werden. Er vergleicht die Hydrosulfitküpe mit der Kalkzinkstaubküpe und schliesst: „qu'il est absolument impossible à un fabricant économe de teindre en indigo en employant l'hydrosulfite comme réducteur.“ Dies Urtheil gründet sich auf eine Kostenberechnung, bei welcher die Hauptsache, der Indigo, weggelassen und stillschweigend vorausgesetzt wird, dass in beiden Fällen die zum Färben eines bestimmten Quantum Baumwolle nöthige Menge Indigo gleich gross ist. Auf diese Weise bleibt die Frage, wieviel im Schlamm der Zinkkalkküpe zurückbleibt, wieviel daraus regenerirt werden kann und was das Regenerationsverfahren kostet, unberücksichtigt. Inwieweit diese Factoren ins Gewicht fallen, wird experimentell zu entscheiden sein. Eine nur auf dem Papier durchgeführte Vergleichung der Hydrosulfit- und der Zinkkalkküpe, wie Herr Kurz sie mittheilt, hat keine Beweiskraft.

1. Wieviel des zum Küpenansatz verwandten Indigotins geht in löslicher Form in die Stammk pe über?

2. Wieviel wird durch „ berreduction“⁴⁾ zerstört?

3. Wieviel bleibt im Schlamm der Stamm- und der Färbeküpe?

4. Wieviel lässt sich aus dem K penschlamm wiedergewinnen, und welches sind die Kosten des Regenerationsverfahrens?

5. Wieviel wird auf der Faser fixirt?

6. Wieviel wird beim Säuern und Waschen von der Faser entfernt?

Diesen Fragen wird der Färber sofort einige andere entgegenstellen: Ist es möglich, die genannten Punkte mit einer mehr als annähernden Richtigkeit festzustellen? Ist nicht der Gang einer Küpe in manchen Einzelheiten so schwer zu controliren, dass von einer derartigen Untersuchung ein brauchbares Resultat zu erwarten ist? Muss nicht z. B. die Thatsache, dass der Farbstoffgehalt der Färbeküpe nur Bruchtheile von Procenten und das Indigotin auf der gefärbten Faser nur 2 bis 3 Proc. ihres Gewichtes beträgt, die Ausführung der Untersuchung unmöglich machen, da in jenen Ziffern Schwankungen zu erwarten sind, welche an sich sehr klein, doch für das Durchschnittsresultat der Analysen einen erheblichen Fehler bedeuten?

Hauptsächlich um diese Gegenfragen zu erledigen, wurde die vorliegende Arbeit in Angriff genommen. Es handelte sich also darum, festzustellen: Mit welcher analytischen Genauigkeit lässt sich der Process der Indigof rberet in seinen einzelnen Phasen controliren?

Als zur Untersuchung am einfachsten und deshalb am geeignetsten wurde die Hydrosulfitküpe mit „Indigo rein B.A.S.F.“ gewählt. Bei ihr ist die Schlammbildung, welche eine so hervortretende Eigenschaft der Ferrosulfat-Kalk- und der Zink-Kalkk pe bildet, so gut wie ausgeschlossen. Höchstens in der Färbeküpe war Indigotin als Bodensatz zu vermuthen, im Falle das Hydrosulfit nicht ausreichte, die oxydirende Wirkung der Luft auszugleichen. Zur Beantwortung blieben also Frage 1, 2, 5 und 6. Falls ihre Untersuchung sich mit Exactheit durchführen liess, so musste die

⁴⁾ Diese in der Praxis vielfach gebräuchliche Bezeichnung für die über das Indigoweiss hinausgehende Veränderung des Indigotinmolec les wird der Kürze halber hier beibehalten, obgleich der Ausdruck wissenschaftlich anfechtbar ist, da man die Art jener Veränderung nicht genau kennt (s. Ullgren, Ann. Chem. Pharm. 136, 1865. Baeyer, Berichte I, 17, 1868).

Summe des auf den Geweben und des in den Abwässern analytisch nachweisbaren Indigotins gleich sein dem Quantum des der Küpe zugeführten Indigotins.

Das zu färbende Material war gebleichtes Baumwollgewebe. Die Küpe hatte die bekannte Einrichtung des Roulettebetriebes.

I. Darstellung und Analyse der Stammk pe. Zum Ansatz der Stammk pe wurden verwendet:

300 l Natriumbisulfit 38° B .

500 l Wasser

35 k Zinkstaub (75 Proc. met. Zink)

22 k gebr. Kalk.

Die daraus gewonnene klare Hydrosulfitlösung wurde mit

120 k Indigoteig (Indigo rein B.A.S.F. 20 Proc.)

70 l Natronlauge 40° B .

während 1/2 Stunde bis 45° erwärmt und das Ganze auf 1330 l aufgefüllt.

Die Küpe war vollkommen klar und ganz ohne Schlamm und enthielt der Rechnung gemäss 18 g Indigotin im Liter. Zwei Analysen ergaben:

in 10 cc 0,1816 g

in 10 - 0,1823 -

also ein Geringes mehr, als berechnet, was auf eine kleine, bei der betriebsm ssigen Handhabung der Indigopaste nicht immer zu vermeidende Ungenauigkeit schliessen lässt. Immerhin ist die Übereinstimmung eine solche, dass sich als Antwort auf Frage 1 und 2 ergibt:

Das mit Hydrosulfit verk pte Indigotin geht quantitativ als Indigoweiss in Lösung. Verluste durch  berreduction finden nicht statt⁵⁾.

Dies Resultat war vorausszusehen und bestätigt nur die von den Färbern schon gemachten Erfahrungen. Es verdiente aber exact bewiesen und betont zu werden, weil es im Vergleich mit der Ferrosulfat-Kalk- und der Zink-Kalkk pe von Wichtigkeit ist, bei welchen bekanntlich die quantitative Überführung des Indigotins in wasserlösliches Indigoweisscalcium auf Schwierigkeiten eigener Art stösst. Wir hoffen in einer späteren Untersuchung hierüber weitere Mittheilung machen zu können.

II. Die Färbeküpe. In diese führte ein Rohr aus der Stammk pe. Der Zufluss wurde entsprechend der Menge Flüssigkeit geregelt, welche die Baumwolle bei ihrem Durchgange absorbirte.

⁵⁾ Mit der aus der Indigoanalyse bekannten Thatsache, dass Hydrosulfitlösung eine geringe  berreduction veranlassen kann, steht dieser Satz nicht in Widerspruch, da bei der Analyse meist eine höhere Temperatur und concentrirteres Hydrosulfit angewandt wird.

Nachstehende Tabelle enthält die Resultate einer mehrtägigen analytischen Controle der Färbeküpe:

Tageszeit	g Indigotin in 50 cc	Anzahl der gefärbten Stücke von je 6,4 k	
Morgens	0,1716 0,1697	Vormittags 36 Nachmittags 34	1. Tag
Mittags	0 1584 0,1566		
Abends	0,1423 0,1418		
Die Küpe ruht 36 Stunden			2. Tag
Morgens	0,1528 0,1533	Vormittags 30	3. Tag
Mittags	0,1464		
Die Küpe ruht 48 Stunden			4. u. 5. Tag
Morgens	0,1460 0,1469	Vormittags 36 Nachmittags 34	6. Tag
Mittags	0,1466 0,1462		
Abends	0,1076 0,1080		

Die in der zweiten Spalte enthaltenen Doppelanalysen⁶⁾ ergeben, dass sich der Gehalt der Küpe trotz ihrer geringen Concentration mit aller Schärfe bestimmen lässt.

Die Zahlen zeigen einen stetigen Abfall des Indigoweissgehaltes im Laufe des Arbeitstages. Es fällt also etwas Indigotin aus. Zu einer Schlamm Bildung führt dies zunächst aber nicht, denn bei ruhigem Stehen wird das Ausgefallene vom überschüssig anwesenden Hydrosulfit wieder in Lösung gebracht. Das ergibt sich daraus, dass am Morgen des dritten Tages der Küpengehalt stärker war als am Abend des ersten, trotzdem in der Zwischenzeit keinerlei Zugabe von Hydrosulfit oder Stammansatz stattgefunden hatte. Diese auffrischende Kraft des Reductionsmittels nimmt aber im Laufe der Zeit ab und thatsächlich war am Abend des sechsten Tages die Küpe mit einer sehr feinen blaugrünen Suspension erfüllt; nach deren Absitzen wurde die klare Lösung analysirt und zeigte den in den letzten Zahlen zum Ausdruck kommenden Abfall des Farbstoffgehaltes. Mittlerweile war die Stammküpe leergelaufen und ein neuer Ansatz

⁶⁾ Die Methode war folgende: Von der in Literflaschen der Küpe entnommenen Flüssigkeit wurden 50 cc mit der für oxydable Lösungen vorzüglich geeigneten Pipette von Knudsen (Chemzg. 1897, 637) abgehoben, unter Leuchtgas abgelassen, durch Umschwenken oxydirt, auf gewogenem Filter filtrirt, gewaschen, angesäuert und wieder gewaschen.

wurde nöthig. Sobald aus ihm das zur Fortführung des Betriebes nöthige Quantum in die Färbeküpe eingeflossen war, verschwand jene Suspension bis auf den letzten Rest.

Aus alldem folgt: die Färbeküpe bleibt im Durchschnitt in ihrem Indigoweissgehalt constant und von Schlamm frei, wenn der Stammansatz und mit ihm die Hydrosulfitlösung genügend oft erneuert wird.

Die oben quantitativ zum Ausdruck gebrachten Thatsachen sind qualitativ schon lange bekannt und vielen Färbern mit Recht die Veranlassung, die Waare in zwei Zügen zu färben und beim zweiten Durchgang dasjenige Stück als erstes zu nehmen, welches beim ersten Zug das letzte war. Infolgedessen zeigt die fertige Waare überall die gleiche Tiefe des Tones. Nach dieser bewährten Methode wurden die im folgenden Abschnitt besprochenen Färberesultate erhalten.

III. Das Verhältniss des verküpften zum fixirten Indigotin. Das Material zur Untersuchung bot die Betriebsarbeit eines längeren Zeitraumes. Gefärbt wurden 7759 Stück gebleichten Baumwollgewebes verschiedenster Qualitäten im Gesamtgewicht von 46527 k. Davon erhielten 4240 Stück (25500 k) Dunkelfärbung, 3519 Stück (21027 k) Mittel- und Helfärbung.

Die hierzu nöthige Indigomenge betrug 3204 k Paste, Indigo rein B. A. S. F. 20 proc. = 640,8 k reines Indigotin. Um zu ermitteln, wieviel hiervon dauernd auf die Faser übergegangen war, wurde nach dem Färben, Säuern, Waschen und Trocknen auf jeder der verschiedenen Waarensorten der Indigotinhalt nach der Eisessigmethode⁷⁾ bestimmt und aus den gefundenen Procentzahlen und den Gewichtszahlen der zugehörigen Baumwollstücke die Gesamtmenge des fixirten Indigotins berechnet.

Die Resultate finden sich in umstehender Tabelle. Für den Wassergehalt der Baumwolle sind die Durchschnittswerthe aus mehreren Bestimmungen angegeben.

Diese Zahlen ergeben, dass auf 46527 k Baumwolle sich im Ganzen 563,22 k Indigotin befanden. Die verküpte Menge des Indigotins betrug 640,8 k. Es wurden also beim Färben mit „Indigo rein B. A. S. F.“ (Hydrosulfitküpe) 87,89 Proc. des Farbstoffes auf der Faser fixirt.

Die neuerdings vielfach discutirte Behauptung, synthetisches Indigotin ohne Indigo-roth, Indigoleim oder sonstige angeblich als Beizen wirkende Beimengungen könne nicht

⁷⁾ Brylinski, Rev. mat. color. II. 52, 1898. Binz und Rung, diese Zeitschr.

Nummer der Waarensorte	Gewicht der luft- trockenen Baumwolle vor dem Färben k	Wasser- gehalt der luft- trockenen Baumwolle vor dem Färben Proc.	Bei 110° getrocknete, analysirte Probe der gefärbten Baumwolle g	Gefundenes Indigotin g	Indigotinge- halt, berechnet auf ungefärbte, bei 110° getrocknete Baumwolle Proc.	Mittelwerth des Indigotingehal- tes, berechnet auf ungefärbte luft- trockene Baum- wolle Proc.	Gesamt- gewicht des fixirten Indigotins k
Dunkelfärbung:							
1.	9371	6,25	9,257 10,628	0,172 0,203	1,89 1,95	1,81	169,34
2.	4527	5,98	10,102 10,800	0,158 0,1733	1,59 1,62	1,50	67,90
3.	2768	5,82	13,106 12,408	0,2450 0,2421	1,90 1,99	1,83	50,65
4.	4325	5,41	9,356 9,712	0,1700 0,1675	1,85 1,75	1,71	73,91
5.	4362	5,75	9,044 7,734	0,173 0,143	1,95 1,88	1,81	79,17
6.	147	4,83	16,406 19,706	0,478 0,5297	3,00 2,76	2,75	4,04
Mittelfärbung:							
3.	674	5,82	19,450	0,1915	0,99	0,94	6,33
6.	552	5,56	24,272	0,2300	0,96	0,91	5,00
7.	3299	6,17	26,718	0,2455	0,92	0,87	28,70
Hellfärbung:							
1.	1240	6,25	32,353	0,1825	0,57	0,54	6,62
2.	1650	5,85	38,250	0,157	0,41	0,39	6,39
3.	7351	5,82	31,335	0,138	0,44	0,42	30,73
5.	3028	5,75	30,928	0,1875	0,61	0,58	17,46
8.	313	6,39	24,038	0,140	0,58	0,55	1,71
9.	2920	4,4	35,955	0,1957	0,55	0,52	15,27
Summe:	46 527						563,22

auf der Faser fixirt werden⁸⁾, erwies sich also bei den oben beschriebenen Arbeitsbedingungen⁹⁾ als durchaus nicht zutreffend. Der Verlust von 12,11 Proc., welcher nach dem Färben durch das Säuern und Waschen verursacht wurde, ist als ein normaler zu bezeichnen¹⁰⁾.

IV. Die Abwässer. Nach dem Färben erfolgte das Säuern und Waschen der Waare in gewohnter Weise. Die daher rührenden Abwässer wurden in drei grossen Bottichen gesammelt und nach dem Absitzen des Indigotins die überstehende klare Flüssigkeit abgelassen. Der auf diese Weise allmählich

angereicherte Indigoschlamm enthielt am Schluss der Untersuchung die aus der folgenden Tabelle ersichtlichen Mengen Farbstoff (Analyse nach der Hydrosulfitmethode).

	Volumen des Schlammes l	Indigotin in 50 cc des Schlammes g	Indigotin im Bottich k
1. Bottich	1500	0,762 0,759	22,81
2. Bottich	1900	0,727	27,63
3. Bottich	2300	0,465 0,475	21,62
Summe:			72,06

Als Gesamtergebnis der Untersuchung ergibt sich also folgende Vertheilung des Indigotins:

Verküpft	640,8 k
Auf der Faser	563,22 - = 87,89 Proc.
In den Abwässern	72,06 - = 11,24 -
Summe	635,28 k = 99,13 Proc.

Wie hieraus hervorgeht, hatte sich trotz der bekannten Schwierigkeiten der Küpenfärbung und trotz der eingangs hervorgehobenen Fehlerquellen der Verbleib des Indigos bis auf 99,13 Proc. analytisch nachweisen lassen. Es ist darum zu hoffen, dass auf diesem Wege die Frage nach dem rationellsten Verküpfungsverfahren ihre endgültige Lösung finden wird.

Bonn, Chemisches Institut der Universität, und Siegfeld, Rolfs & Co.

⁸⁾ S. Lang, Chemzg. 1897, 961. J. Rhodes, Journ. Soc. Dyers and Colour., April 1898. Siehe dagegen: Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Synthetischer und Pflanzenindigo. O. N. Witt, Zeitschr. Chem. Industrie 1898, 149. L. Marchlewski, J. Soc. Chem. Ind. 31. Mai 1898. C. Bucher, Chemzg. 1. Dec. 1897.

⁹⁾ Seine Resultate mit der Kalk-Zinkstaubküpe schildert Camille Kurz (a. a. O.) mit den Worten: „Les pièces se teignaient très bien, très foncées, mais de toutes ces belles qualités il ne restait pas trace une fois la marchandise lavée et séchée. Une trop grande quantité d'indigo partait au passage en acide et au lavage.“ Es ist nicht einzusehen, weshalb die Kalk-Zinkküpe ein weniger gutes Resultat ergeben sollte als die Hydrosulfitküpe, es bleibt also abzuwarten, ob die Angaben von Herrn Kurz von anderen Färbern bestätigt werden.

¹⁰⁾ Dépierre, Traité de la teinture et de l'impression. 1893. III. 312. „En lavant les pièces après la teinture on recueille „d'eaux bleues“ qui représentent comme valeur une quantité d'indigo pouvant aller de 10 à 15 perc. de la consommation.“