

Zur Theorie des Färbe-processes in der Indigoküpe.

Fünfte Mittheilung¹⁾ über Indigosärberei.

Von A. Binz und F. Rung.

Zur Reduction des Indigos bei Gegenwart von Alkali eignet sich eine ganze Reihe von Reagentien²⁾. Nicht alle sind für technische Zwecke billig genug, aber immerhin hat man hier noch die Auswahl zwischen Zinkstaub, Ferrohydroxyd und Natriumhydrosulfat. Diese drei finden in der Baumwollfärberei Verwendung. Dazu kommt noch für den Kattundruck Traubenzucker. Das Küpen erfolgt in einfacher Weise durch Immersion der Stoffe in der Kälte.

Angesichts dieser Mannigfaltigkeit der Methoden und der Leichtigkeit ihrer Handhabung in der Baumwollfärberei ist es auffallend, dass keine von ihnen für das Küpen von Wolle die herrschende ist. Die kalten Baumwollküpen versagen hier, man muss warme Flotten herstellen³⁾. Das gelingt zwar in besonders reinlicher und glatter Weise mit Natriumhydrosulfat⁴⁾, und man sollte darum annehmen, dass dieses ausgezeichnete Verfahren den Färbern genüge. Das ist aber merkwürdiger Weise nicht der Fall. Man zieht ihm vielmehr ein anderes, uraltetes vor, das unleugbare Mängel zeigt und recht wenig zum Rüstzeug der modernen Technik passt: die Gährungsküpe.

Caesar erzählt, dass die Britannier sich mit Waid blau färbten, und diese von den Barbaren der Vorzeit stammende Methode⁵⁾

¹⁾ Im Auszug vorgetragen von A. Binz. — Die früheren Mittheilungen s. diese Zeitschr. 1898, 957; 1899, 515; 1900, 412; 1902, 557.

²⁾ v. Georgievics („Der Indigo“ 1892, S. 146) zählt deren 22 auf, dazu noch die Gährungsmittel.

³⁾ Es ist sehr merkwürdig, dass Wolle warm geküpft werden muss, Baumwolle dagegen nicht. Da Wolle bekanntlich die grösste Verwandtschaft zu Farbstoffen hat, so sollte man voraussetzen, dass ein Färbe-process, der in der Baumwollküpe in der Kälte vor sich geht, für Wolle erst recht nicht durch Erwärmung unterstützt zu werden brauchte. Dass das Umgekehrte der Fall ist, lässt sich vielleicht aus einer Auffassung des Küppprocesses erklären, die wir weiter unten mittheilen wollen.

⁴⁾ Schützenberger und Lalande, Chem. Centralbl. 1873, 735.

⁵⁾ Die heutige Gährungsküpe hat sich aus der Wайдküpe entwickelt. (Vergl. die historischen Notizen im Indigobuch der Badischen Anilin- und Soda-fabrik, Ludwigshafen 1900, S. 125. S. auch O. N. Witt, Chem. Technologie d. Ge-spinstfasern 1888, S. 15 u. 24.) — Herr Geh.-Rath Prof. Dr. Bücheler in Bonn, dem wir vor längerer Zeit (1899) um Auskunft über das Alter der Wайдküpe ersuchten, wies uns auf die betreffende Stelle in Caesar de bello gallico V, 14 hin: Omnes se Britanni vitro inficiunt, quod caeruleum efficit colore, atque hoc horridiores sunt in pugna aspectu.

wendet man heutzutage noch im Princip bei der Gährungsküpe an. Sie wird mit Krapp, Kleie, Waid, Syrup, Kalk und Soda ange-setzt und hat den Vorzug der Billigkeit.

Dem stehen aber grosse Nachtheile gegen-über. Der Chemismus der Gährungsküpe beruht auf Bacterienwirkung und ist natur-gemäss schwer regulirbar. Durch zu weit gehende Gährung kann vollkommene Zer-störung des Farbstoffes eintreten, und das Führen der Küpe erfordert ein besonderes Maass von Aufmerksamkeit und Erfahrung.

Dagegen kennt man das Reduktionsmittel der Hydrosulfatküpe auf das Genaueste. Es ist eine Substanz von analytisch controlirbarem Wirkungswert, welche klare Lösungen von Indigeweissnatrium ohne dessen Zerfalls-producte liefert. In Folge dieser Vorteile wird Baumwolle mit Hydrosulfat in grösstem Maass-stabe geküpft. Für Wolle aber ist die Gährungsküpe unentbehrlich, und frägt man nach dem Grunde, so sind es nicht etwa die ge-ringeren Betriebskosten, sondern es ist die Leichtigkeit, mit der hier tiefe und gleich-mässige Durchfärbung der Faser erfolgt. Im Gegensatz dazu kommen in der Hydrosulfatküpe Störungen vor⁶⁾.

Ferner theilte uns Herr Bücheler damals Fol-gendes mit:

„Ovid in der *ars amandi* 3, 163 nennt nur „Deutsche Kräuter“, mit welchen die (römische) Frau ihre grauen Haare färbe. Solche Färbemittel werden massenhaft erwähnt, zu Martial's Zeit (Ende des 1. Jahrh.) war die *spuma Batava*, sp. *Chattiva*, sp. *Matiaca* — also ein in Hessen und Friesland, zwischen Wiesbaden und Arnheim be-reitetes, resp. dorther über den Rhein exportirtes halbfüssiges Product — für jenen Zweck berühmt, wie zu Plinius' Zeit (eine Generation früher) ein *Sapo Gallicus*, irgend ein Seifenpräparat. Von der *isatis speciell* als germanischem Färbemittel redet Niemand, wohl aber Plinius wie schon die Griechen allgemein von deren Färbekraft und dass die Woll-fabrikanten sich ihrer bedienten. Über die kos-metischen Mittel, in denen das Alterthum sehr er-finderisch, und die betreffenden Farbstoffe finden Sie mehr bei Beckmann, Geschichte der Er-findungen IV, p. 6 ff. Die Stellen aus den Alten giebt Marquardt, *Privatalterthümer* der Römer, p. 764 der 2. Auflage an. Der Ovidische Vers (um Christi Geburt) lautet:

Femina canitiem Germanis inficit herbis.

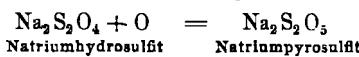
Deutsch *waid* *weid* stellt etymologisch die Wurzel von *warz* dar, zum selben Namen gehört lat. *vit-rum*.“

⁶⁾ „Lose Wolle zeigt in der Hydrosulfatküpe zuweilen sogenannte „Spitzen“. Die Enden der einzelnen Wolllocken — die häufig noch etwas Wollfett enthalten, das besonders bei dem viel verwendeten überseeischen Material schwierig zu entfernen ist — bleiben heller und erscheinen häufig sogar ganz ungefärbt. Dieser Übelstand kommt in der Gährungsküpe seltener vor. Stückware wird in der Hydrosulfatküpe schwieriger durchgefärbt. Für dunkle Töne auf loser Wolle und Stückware findet aus den erwähnten Gründen die Hydrosulfat-

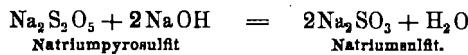
Um ein Chimon zu einem Hydrochinon zu reduciren, greift man als Organiker nicht zu der Waidpflanze und ihren Mikroorganismen. Dass der Indigofärber das thun muss, trotz der fortwährend dabei drohenden Farbstoffverluste, ist ein Missstand. Aber eine Abhülfe kennt man einstweilen nicht; man steht also vor der Thatsache, dass es für einen der schönsten organischen Körper keine Anwendungsform giebt, die mit einem so veralteten Verfahren, wie es die Gährungsküpe ist, aufräumen könnte, obwohl über den Indigo Generationen von Chemikern gearbeitet haben.

Ein Weg des Fortschrittes dürfte hier in dem Studium derjenigen Umstände liegen, die der Einführung der Hydrosulfatküpe entgegenstehen, und dazu will die vorliegende Arbeit beitragen.

Die in ihr beschriebenen Versuche gründen sich auf folgende Betrachtung.
In der Hydrosulfatküpe verwendet man zur Reduction des Indigos Natriumhydrosulfat, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, und zur Auflösung des entstandenen Indigeweiss Natronlauge oder Kalk. Selbstverständlich werden die Mengen dieser Substanzen genau bemessen, und die Zusammensetzung der Küpenlösung wäre demgemäß eine recht einfache, wenn sie nicht in Folge des eigenthümlichen Verhaltens des Natriumhydrosulfats sich in uncontrolirbarer Weise änderte. Diese Substanz wird nämlich, wie Bernthsen⁷⁾ gezeigt hat, durch Oxydation sauer, indem sie pyroschwefligsaures Salz giebt:



und letzteres absorbirt Alkali:

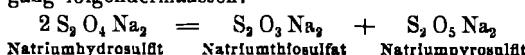


In Folge dessen sinkt durch Eindringen der Luft der Alkaligeinhalt der Küpe, während sich Natriumsulfat entsprechend anreichert. Ferner verändert sich das Reduktionsmittel durch intramolekulare Oxydation, wobei es in Thiosulfat und Pyrosulfat zerfällt⁸⁾. Da alle diese Reactionen stetig fortschreiten, so verschwinden allmählich Natronlauge und Natriumhydrosulfat aus der Flotte, und an ihre Stelle treten Natriumpyrosulfat, Natrium-

küpe nur beschränkte Verwendung und hier hat die Gährungsküpe in vollem Umfange das Feld behauptet.“ (Indigobuch B.A.S.F., S. 146, vergl. daselbst S. 125.)

⁷⁾ Ann. Chem. Pharm. 208, 161 (1881). Vergl. ferner Bernthsen und Bazlen, Ber. Deutsch. Chem. Ges. 33, 130 (1900).

⁸⁾ Bernthsen (a. a. O.) formulirt diesen Vorgang folgendermaassen:



thiosulfat, Natriumsulfat und schliesslich Natriumsulfat. Bei längerem Gebrauch der Küpe, um den es sich fast immer handelt, macht diese Umwandlung ihrer anfänglichen Beschaffenheit stetige Zugaben von Natronlauge und Natriumhydrosulfat erforderlich, da sonst Indigeweiss oder Indigblau ausfallen würden, und darum ist es sehr bald unmöglich, die Mengen der anorganischen Bestandtheile in der Flotte auch nur schätzungsweise anzugeben⁹⁾.

Zwar lassen sich die Schwankungen des Ätznatrongehaltes innerhalb gewisser Grenzen halten, da die Faser Alkali absorbirt, die Concentration desselben also auch bei längerem Färben und dem dadurch bedingten Zugeben von Natronlauge oder von Stammküpe nicht anzuwachsen braucht. Anders dagegen mit den durch Oxydation des Hydrosulfits entstehenden Salzen. Sie häufen sich in der Küpe¹⁰⁾. Es dürfte schwer sein, sie quantitativ neben Indigeweissnatrium zu bestimmen, und eine Methode zur Ermittlung der Alkaliconcentration in der Hydrosulfatküpe giebt es überhaupt nicht¹¹⁾.

Man färbt also in der Hydrosulfatküpe bei Gegenwart unbekannter Alkali- und Salzmengen, und es erhebt sich die Frage, ob darin die Ursache der Schwierigkeiten liegt, die sich dem Erzielen gleichmässiger und tiefer Nuancen entgegenstellen.

Dass ein Übermaass von Alkali das Zustandekommen tiefer Färbungen verhindert, ist qualitativ bekannt¹²⁾. Dagegen ist der Alkalieinfluss quantitativ noch nicht verfolgt

⁹⁾ Es ist für diese Betrachtungen gleichgültig, ob das Hydrosulfat vom Färber selbst aus Natriumbisulfat, Zinkstaub und Kalk oder nach dem D.R.P. 112 483 (s. Bernthsen u. Bazlen a. a. O.) bereitet wird. In ersterem Fall gesellt sich zu den oben erwähnten Salzen meist noch Zinkoxydnatrium.

¹⁰⁾ „Je länger auf der Küpe gefärbt wird, um so grösser wird ihr Gehalt an Salzen durch das fortgesetzte Zugeben von Stammküpe. Ihr Eigengewicht steigt von $\frac{1}{2}$ ° Bé auf etwa 10° Bé, und sie färbt in diesem Zustand etwas streifig.“ (Indigobuch B.A.S.F. S. 84.)

¹¹⁾ Man kann die Alkalität der Hydrosulfatküpe in der Weise controlliren, dass man eine Probe oxydiert, filtrirt und titriert. Selbstverständlich wird dabei ein Theil des Alkalis durch das entstehende Pyrosulfat neutralisiert. Die gefundenen Zahlen geben also nicht den Alkalieinhalt der unoxydierten Küpe, sind aber immerhin zur Controle des Betriebes von Nutzen. Die Titration des Alkalis ohne vorausgegangene Oxydation des Hydrosulfits dürfte schon daran scheitern, dass letztere Substanz die Indicatoren entfärbt. Curcuma ist, wie wir gefunden haben, einige Zeit beständig. — Mit Versuchen zur Bestimmung der Alkalität unoxydierten Hydrosulfatküpen sind wir beschäftigt.

¹²⁾ Siehe das Indigobuch B.A.S.F. S. 83, 149, 151, 153.

worden, und über eine etwaige Wirkung der Salze des Hydrosulfitansatzes weiss man überhaupt nichts. Man könnte höchstens aus einem Patent von Gutbier & Co.¹³⁾ schliessen, dass geringe Mengen von Neutralsalzen in der Küpe ohne Belang sind. In Anbetracht der oben dargelegten Verhältnisse schien aber dennoch ein genaueres Studium der Salzwirkung angezeigt, und es sei voreilig erwähnt, dass dabei ganz andere Resultate erhalten wurden, als man nach der Gutbierschen Patentschrift hätte erwarten sollen.

Im Folgenden sind Versuche mitgetheilt, die zunächst zur Kenntniß der Wirkungsweise des Alkalis in der Küpe weiteres¹⁴⁾ quantitatives Material bringen. Sodann wird die Frage erörtert: Welches ist der Einfluss von Salzen in der Indigoküpe?

I. Arbeitsmethode.

Der Hauptbestandtheil der Hydrosulfatküpe ist Indigewissnatrium. Wir haben deshalb, um die erwähnten Punkte klarzulegen, versucht, möglichst neutrale Lösungen von Indigewissnatrium darzustellen, und dann die Änderung geprüft, welche ihr Färbevermögen durch den Zusatz von Natronlauge und von Salzen erfährt. Die Veränderlichkeit, welcher verdünnte Lösungen von Indigeweiss in Alkali unterworfen sind, gestaltete die Arbeit zu einer recht schwierigen, denn selbstverständlich sinkt durch Luftzutritt der Gehalt an Indigeweiss, indem sich Indigo ausscheidet, und zugleich wird die entsprechende Menge Alkali frei. Es wird später gezeigt werden, dass sehr geringfügige Änderungen im Alkalgehalt von erheblichem Einfluss auf das färberische Resultat sind. Beim Arbeiten mit den verhältnismässig kleinen Laboratoriumsküpen musste also die Luft auf das sorgfältigste ausgeschlossen werden. Nach vielen erfolglosen Versuchen erwies sich schliesslich folgende Methode als die geeignete:

Sechs Liter destillirtes Wasser wurden in einem bis zum Halse gefüllten Kolben zwei Stunden am Rückflusskühler heftig gekocht und so von Luft befreit. Eine frisch entkorkte Flasche, enthaltend ungefähr 100 g 15-proc. Indigeweisspaste B. A. S. F., wurde, an einer Schnur hängend, in das noch heiße Wasser

¹³⁾ D.R.P. No. 66 687 (1891). Patentanspruch: „Verfahren der Küpenfärberei, darin bestehend, dass zur beschleunigten Aufnahme des Indigeweiss durch die Faser und Erzielung eines tieferen Blaus der fertigen Küpe 5 Proc. Chlornatrium oder äquivalenter Mengen eines der folgenden Salze zugesetzt werden, nämlich (folgen 18 Salze) und dass durch späteren Zusatz der betreffenden Salze das specifische Gewicht der Küpenflotte constant erhalten bleibt.“

Die Beschränkung des Patentanspruches auf 5 Proc. Salz (N.B. bezogen auf den Cubinhalt der Küpe, nicht etwa auf das Gewicht der Faser) beweist, dass geringere Salzmengen für gleichgültig gehalten werden.

¹⁴⁾ Siehe unsere III. Mittheilung.

hineingelassen, so dass die Öffnung nach oben zeigte und sich eine mit Natronlauge gefüllte Pipette unter dem Wasserspiegel in die Flasche einführen liess. Die Natronlauge war aus Natriumcarbonat und Kalk frisch bereitete Normallösung. Sie erwies sich bei der Titration als frei von Carbonat¹⁵⁾.

Das Indigeweiss wird vom heissen Wasser reichlich aufgenommen und geht durch Zufluss der Natronlauge vollends in Lösung, soweit die Alkalimenge das zulässt. Letztere wurde so bemessen, dass auf 6 Liter Küpe ungefähr 2,5 g Ätznatron kamen, das Indigeweiss also sich im Überschuss befand.

Nach Einbringung der Natronlauge wurde die Indigeweissflasche mit der Schnur auf den Boden des Kolbens hinabgelassen und letzterer mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen, in dem zwei Glasröhren staken. Durch sie strömte ein kräftiger Strom von sauerstofffreiem Stickstoff¹⁶⁾ und bewirkte Durchmischung des Kolbeninhaltes. Der Stickstoff trat unter Wasserverschluss aus. Nachdem der Kolbeninhalt sich abgekühlt hatte, wurden die auf den Glasröhren sitzenden Schläuche durch Quetschhähne verschlossen und der Kolben vorsichtig umgekehrt, so dass eine nochmalige Durchmischung des Inhaltes stattfand. Nach vollkommenem Absitzen des Indigeweissboden-satzes begannen die Färbeversuche.

Es handelte sich bei ihnen darum, innerhalb jeder Serie von Ausfärbungen den Gehalt der Küpe an Indigeweissnatrium constant zu halten, dagegen den Gehalt an Salzen und an Ätznatron einzeln oder zugleich zu variiren. Zu dem Zweck wurden die Zusätze von Salz und von Ätznatron in der stets gleich bleibenden Menge von 75 ccm Wasser gelöst und in einem Mischcyylinder mit Küpenflüssigkeit auf genau 1000 ccm aufgefüllt. Vorher wurde der Mischcyylinder mit Wasser gefüllt und dann das Wasser durch Stickstoff verdrängt. Die Küpenflüssigkeit wurde jedesmal aus der 6-Liter-Küpe durch Stickstoff hinübergedrückt. Darauf erfolgte Schliessen und Umkehren des Mischcyinders. Der Verschluss bestand in einem zweifach durchbohrten Kautschukstopfen, in dem sich Glasröhren befanden, die ihrerseits durch Schläuche und Quetschhähne verschlossen waren. Nach dem Durchmischen wurden 200 ccm Flüssigkeit zur Analyse entnommen unter Verbinden des einen Glasrohres mit der Stickstoffquelle und Hinüberdrücken der Lösung in einen Messkolben, an dessen Boden sich etwas Benzol befand. Die übrigen im Cylinder befindlichen 800 ccm¹⁷⁾ wurden nun zum Färben von 15 g loser, gewaschener Wolle verwandt. Letztere durfte aber

¹⁵⁾ Siehe Petersen, Zeitschr. angew. Chemie 1900, S. 688.

¹⁶⁾ Bereitet nach der Methode von Tichborne (siehe L. Braun, Zeitschr. phys. Chem. 88, 725, 1900). Leuchtgas ist zwar weit bequemer zugänglich, aber weniger sicher, da es so leicht herausdiffundiert.

¹⁷⁾ In einigen Fällen fanden Abweichungen von diesen Zahlen statt, die Arbeitsmethode war aber dann im Prinzip dieselbe.

nicht in den Cylinder eingeführt werden, da dabei Sauerstoff hinzugereten wäre. Die Wolle wurde deshalb in einem zweiten Cylinder, der wie der erste verschlossen war, gleichmässig verheilt; sodann wurde die Luft zuerst durch Leuchtgas, dann vollends durch Stickstoff aus dem zweiten Cylinder verdrängt und jetzt gelangten — wiederum durch den Druck einer mit Stickstoff gefüllten Flasche und nach Verbindung der betreffenden Glasröhren — die gesammelten 800 ccm des Mischcylinders in den Färbcylinder.

Während aller dieser Operationen standen die 3 Gefässe, 6-Liter-Küpe, Mischcylinder und Färbcylinder, in einer grossen Wanne voll Wasser, dessen Temperatur durch einen Thermostaten auf 50° gehalten wurde.

Die Küpenlösung in der 6-Liter-Küpe war stets hellgelb und vollkommen klar. Das Glasrohr, aus welchem der Ausfluss stattfand, tauchte nur so tief ein, dass von dem aus Indigweiss bestehenden Bodensatz nichts mitgerissen werden konnte.

Vor dem Färben mit Alkali- oder Salzzusatz fand bei jeder Versuchsreihe eine Färbung mit salzfreier Küpe statt. Dabei wurden 75 ccm destillirtes Wasser, also dieselbe Menge, die bei den Parallelversuchen zur Lösung der Zusätze diente, im Mischcylinder mit Küpenlösung zu-

enthaltende Indigoküpen nach der Oxydation gekocht werden müssen, anderenfalls läuft der Indigo durchs Filter.

Sollte nach dem Färben der Alkali- und Salzgehalt der Küpe bestimmt werden, so wurden die Filtrate mit den Waschwässern vereinigt auf 300 ccm aufgefüllt und dann in 100 ccm nach dem Ansäuern mit Salpetersäure das Kochsalz¹⁸⁾ nach Volhard titriert, in 200 ccm nach dem Ansäuern mit Salzsäure und Eindampfen das Chlornatrium gewogen. Die Differenz ergab den Ätznatrongehalt. In den Küpen, die kein Kochsalz enthielten, wurde das Alkali als Sulfat bestimmt. Titrationen des Alkalis erwiesen sich wegen der grossen Verdünnung als für den vorliegenden Zweck nicht hinreichend genau.

Ausser reinen Indigweissnatriumlösungen wurden auch hydrosulfithaltige, nach der üblichen Methode dargestellte, zur Untersuchung verwandt. Die Versuchsanordnung blieb in solchen Fällen dieselbe. Die Alkalität der Küpe konnte aber dann aus den oben mitgetheilten Gründen nicht bestimmt werden.

II. Wirkungsweise des Alkalis in der Wollküpe.

Der Einfluss von Natronlauge auf das Küpen der Wolle ergibt sich aus Tabelle I.

Tabelle I.

No. des Ver- suches	Woll- gewicht g	Vol. der Färbe- küpe ccm	In 100 ccm Küpe ¹⁹⁾ befinden sich:				Aussehen der gefärbten Wolle	Mit Eisessig extrahirte Wolle g	Abge- zogener Indigo g	Indigo berechnet in Proc. des Woll- gewichtes				
			Indigweiss		Ätznatron									
			vor dem Färben g	nach dem Färben g	vor dem Färben g	nach dem Färben g								
1	30,0	1800	0,1324		0,0187 ¹⁹⁾		mittelblau	14,965	0,2247	1,5				
2	30,0	1800	0,1351		0,1707 ¹⁹⁾		hellblau	16,402	0,1087	0,66				
3	15,0	800	0,0554	0,0432	0,0337	0,0304	hellblau	14,678	0,0270					
4	15,1	800	0,0521	0,0450	0,1290	0,1179	sehr blau blau	15,060	0,0581					

sammengebracht. Der Indigweissgehalt blieb also bei den zu vergleichenden Färbungen derselbe.

Nach beendigtem Färben wurden 200 ccm der Küpe aus dem Färbcylinder behufs Analyse durch Blasen an dem einen in den Cylinder führenden Glasrohr in einen Messkolben gedrückt. Da der Anfangsgehalt der Küpe analysirt worden war, so ergab sich daraus und aus der zweiten Analyse der Grad der Erschöpfung der Küpe. Der Rest der Küpe gelangte auf die gleiche Weise zum Ausfluss, so dass die Wolle allmälich von oben her Luftzufluss empfing. Die Wolle wurde dann dem Gefäß entnommen und nach halbstündigem Vergrünen in einer bei jedem Versuche gleichbleibenden Menge Wasser gewaschen. Die an der Luft getrocknete Faser wurde zur Indigobestimmung mit Eisessig extrahirt. Die zu vergleichenden Färbepröben kamen rasch hintereinander, also bei gleicher Luftfeuchtigkeit zur Wägung, da der Wassergehalt der Wolle mit der Luftfeuchtigkeit schwankt.

Betreffs der Analyse der Küpenlösungen ist zu erwähnen, dass sehr verdünnte, kein Salz

Die Zeit des Färbens betrug 30 Minuten, die Temperatur 50°. Die Bestimmung der

¹⁸⁾ Die meisten Versuche wurden aus einem später anzuführenden Grunde mit Chlornatrium ange stellt.

¹⁹⁾ Ansatz der Stammküpen: für Versuch 1 und 2 ca. 25 g Indigweiss B. A. S. F. (in Form von Paste), 75 ccm Natriumhydrosulfatlösung (bereitet nach Indigobuch B.A.S.F. S. 76), 17,5 ccm Natronlauge 25° Bé. Die Verdünnung bei Ansatz der Färbeküpe wurde so gewählt, dass die Menge des Alkalizusatzes 0,0187 g in 100 ccm betrug. Der wirkliche Alkaligehalt entspricht dem nicht, da dieser aus den oben erwähnten Gründen in einer Hydrosulfatküpe nicht bestimmbar ist.

Küpe 3 und 4 enthielten kein Hydrosulfat. Die aufgeführte Ätznatronmenge entspricht also dem wirklichen Gehalt der Küpe, wie er nach deren Oxydation ermittelt wurde. Vor der Oxydation war ein Theil davon an Indigweiss gebunden. Der Gehalt an freiem Alkali in der unoxydierten Küpe ergibt sich aus der nach der Oxydation gefundenen Zahl abzüglich der dem Indigweiss äquivalenten Menge. Der Überschuss berechnet sich für Küpe 3 zu 0,0174 g in 100 ccm.

Indigeweissmengen vor dem Färben zeigt bei je zwei zu vergleichenden Küpen denselben Gehalt. Die Abweichungen liegen innerhalb der Grenzen der zulässigen analytischen Fehler.

Durch Zugabe von Natronlauge zu Küpe 1 entstand 2, ebenso 4 aus 3. Das Resultat zeigte sich unzweideutig bei der Betrachtung der Ausfärbungen. Die Tiefe der Nuance hatte in beiden Fällen durch Alkalizusatz erheblich abgenommen.

Zur zahlenmässigen Belegung dieses Ergebnisses wurde die geküpfte Wolle mit Eisessig extrahirt. Dabei ergaben aber nur Wollproben 1 und 2 hinreichend grosse Mengen, um einen Schluss zuzulassen, bei dem die Fehler der Eisessigmethode²⁰⁾ nicht zu sehr ins Gewicht fielen. Gestützt auf diese Analysen kann man sagen:

Bei einem Ätznatronzusatz von 0,17 g²¹⁾ auf 100 ccm Hydrosulfitküpe nahm Wolle in diesem besonderen Falle nur rund die Hälfte²²⁾ derjenigen Indigeweissmenge auf, die sie einer

Küpe von 0,018 g Alkaliüberschuss in 100 ccm entzieht. Bei einem früheren Versuch²³⁾ hatte sich ergeben, dass der gleiche Effect beim Küpen von Baumwolle erst durch Zusatz von 0,45 g Ätznatron zu 100 ccm neutraler Indigeweisscalciumlösung erreicht wird. Die Alkaliwirkung tritt also in der Wollküpe stärker hervor als in der Baumwollküpe. Das war qualitativ bereits bekannt²⁴⁾. Ein quantitatives Verhältniss ergibt sich aus den mitgetheilten Zahlen; indessen bedeuten diese keineswegs Constante. Es wird sich weiter unten²⁵⁾ zeigen, dass die Alkaliwirkung in der Hydrosulfitküpe aus Gründen, die man bisher nicht kannte, eine durchaus schwankende ist.

III. Vorversuche über die Wirkungsweise von Salzen in der Küpe.

Die in Tabelle II niedergelegten Versuche sollten darthun, ob Salze überhaupt in der Küpe wirksam sein können. Das Ergebniss war ein positives.

Tabelle II.

No. des Ver- suches	Faser- stoff	Salzzusatz auf 100 ccm Küpe	In 100 ccm einer Küpe von 800 cem Gesamtinhalt waren				Aussehen der gefärberten Faser	Mit Eisessig extrah. Faser	Abge- zogener Indigo	Indigo ber. in Proc. des Faser- stoffes				
			Indigeweiss		Natriumhydroxyd									
			vor dem Färben	nach d. Fär. g	vor d. Fär. g	nach d. Fär. g								
5 ²⁶⁾	15,5 Baumwolle	—	nicht analysirt	1,138 1,127	nicht	hellblau	14,145	0,2505	1,77					
6	15,5 Baumwolle	6,2 Glaubersalz	nicht analysirt, identisch mit 5	1,089 1,092	analysirt	mittelblau	15,184	0,3316	2,10					
7 ²⁷⁾	15,5 Wolle	—	0,0542	nicht ana- lysirt	0,061 0,051	schr helles Blau	15,484	0,0511	0,33					
8	15,5 Wolle	1,0 Koch- salz	0,0510	0,061	—	wesentlich dunkler	15,350	0,1120	0,73					

²⁰⁾ Über die Fehler der Eisessigmethode beim Analysiren geküppter Wolle haben wir unlängst berichtet (s. d. Zeitschr. 1902, S. 557). Wie unzuverlässig die Methode ist, zeigte Versuch 3. Er ergab nämlich für den abgezogenen Indigo einen viel zu geringen Werth, der mit dem Aussehen der Farbe-proben in offenbarem Widerspruch stand. Da sehr sorgfältig gearbeitet wurde, so glauben wir nicht, dass ein analytisches Versehen vorliegt. Dagegen musste natürlich bei so geringen Mengen Farbstoff, wie sie die Wolle von Versuch 3 enthielt, die Un-genauigkeit der Methode schwer ins Gewicht fallen, und wahrscheinlich röhrt daher die Abweichung von dem zu erwartenden Resultat.

²¹⁾ Ein Zusatz von dieser Höhe liegt außerhalb des Bereiches des technisch Zulässigen, da bei einer derartigen Alkaliconcentration die Wolle angegriffen wird. Bei obigen Versuchen wurden diese Verhältnisse gewählt, um möglichst grosse und mit Sicherheit analytisch feststellbare Unterschiede zu erhalten.

²²⁾ Der von der Wolle abgezogene Indigo wurde nach der Methode B.A.S.F. (Indigobuch S. 28) sulfuriert und titriert. Es ergab sich bei Versuch 1 ein Reingehalt von 88,6 und bei Versuch 2 ein solcher von 89,5 Proc. Das Vergleichsresultat wird dadurch nicht geändert.

Aussehen und Analysen der gefärbten Fasermaterialien, ferner bei der Baumwollküpe die grössere Erschöpfung von 6, die durch Doppelanalysen belegt ist, alles das beweist, dass Wolle sowohl, wie Baumwolle sich bei Gegenwart von Neutralsalzen tiefer anfärben können als ohne dieselben.

Die Menge des zur Wollküpe (8) gegebenen Salzes betrug nur 1 Proc. der Flotte, also $\frac{1}{5}$ derjenigen Menge, die Gutbier in der citirten Patentschrift als wirksam angiebt. Da beim Hydrosulfitansatz mit derartigen Salzconcentrationen gerechnet werden muss,

²³⁾ Siehe unsere Mittheilung in dieser Zeitschr. 1900, S. 414, Versuch 5.

²⁴⁾ Indigobuch B.A.S.F. S. 42.

²⁵⁾ Siehe Anm. 48.

²⁶⁾ Zinkstaub-Ätznatronküpe. Dauer des Färbens bei 5 und 6 17 Stunden, Temperatur ungefähr 17°.

²⁷⁾ Indigeweissnatriumküpe ohne Hydrosulfit. Dauer des Färbens bei 7 und 8 30 Minuten, Temperatur 50°.

so folgt, dass hier das Natriumhydrosulfit und die aus ihm entstehenden Salze die Intensität der Färbung beeinflussen können, falls sie gerade so wirken wie Chlornatrium. Wir werden später sehen, dass das der Fall ist.

Bevor zu einem weiteren Studium dieser Erscheinung geschritten wurde, war ein Punkt zu erledigen, dessen Nichtbeachtung leicht den Werth der ganzen mühevollen Arbeit hätte beeinträchtigen können.

Einer Untersuchung von Knecht zufolge nimmt nämlich Wolle beim Kochen mit verdünnten Chlornatriumlösungen merkbare Mengen des Salzes auf²⁸⁾, und auf Grund dessen könnte man sich die Salzwirkung in der Küpe folgendermaassen denken: In und auf der Wollfaser bildet sich eine stärkere Salzconcentration als in der Flotte, und dadurch findet eine Aussalzung des Indigeweissnatriums auf der Wolle und ein tieferes Anfärben derselben statt. Um einen derartigen Zusammenhang zwischen Salz- und Farbstoffaufnahme darzuthun, hätten bei weiteren Versuchen die beim Färben adsorbierten Salzmengen bestimmt werden müssen; es war deshalb angezeigt, zuvor festzustellen, ob eine Salzaufnahme, wie Knecht sie in der Siedehitze fand, bei der Temperatur der Wollküpe (50°) ebenfalls stattfindet.

IV. Verhalten der Wolle gegen Chlornatrium.

Die Versuche bestanden darin, dass gewaschene lose Wolle²⁹⁾ mit warmer Kochsalzlösung, theils bei Gegenwart von Natronlauge, behandelt wurde, und dass vor- und nachher eine Bestimmung der Salzconcentration stattfand.

Das Chlornatrium war hier wie bei allen übrigen in dieser Arbeit mitgetheilten Versuchen chemisch reine Substanz. Sie wurde

gewonnen durch Einleiten von Salzsäuregas in eine concentrirte Lösung von Speisesalz und Waschen und Trocknen des ausgeschiedenen Krystallbreis.

Die Wolle enthielt die für gereinigte lose Wolle normale Menge anorganischer Substanz: 7,6706 g verascht gaben 0,0615 g Rückstand = 0,8 Proc. Bei einstündiger Behandlung mit siedendem Wasser gaben 15 g Wolle Spuren eines gelblichen Körpers an das Wasser ab, der mit Silbernitrat bei Gegenwart von Salpetersäure einen braunen flockigen Niederschlag erzeugte. Es war aber sehr wenig und wurde bei den Chlorsilberfällungen nach Behandeln der Wolle mit Salzlösungen vernachlässigt.

Die Versuche gaben folgende Resultate:

Tabelle III.

Nr. der Versuche	Gew. d. Wolle	Volumen der Flotte	Dauer der Versuche	Temperatur	Chlornatriumgehalt ³⁰⁾ von 100 ccm d. Flotte		Aus d. Gesamt-flotte adsorbiertes Kochsalz g
					Vor Einbringen d. Wolle g	Nach Einbringen d. Wolle g	
9	4,951	500	60	60	0,1946	0,1916	0,015
10	15,338 ³⁰⁾	900	30	60	0,2034	0,2050	—
11	15,383 ³¹⁾	900	60	60	0,2039	0,2036	0,003

Die in der Tabelle verzeichneten scheinbaren Differenzen der Kochsalzconcentrationen vor und nach der Immersion der Wolle sind äusserst gering und verschwinden so gut wie ganz, wenn die Wolle gründlich gereinigt wird (s. die Fussnoten 30 und 31). Es wird also unter den hier gewählten Versuchsbedingungen kein Chlornatrium aufgenommen.

Um den Verhältnissen in der Küpe Rechnung zu tragen, wurde weiter untersucht, wie sich Wolle gegen Kochsalz verhält, wenn außer diesem auch noch Natronlauge zugegen ist. Die Resultate sind folgende:

Tabelle IV.

No. der Vers.	Wollgewicht	Vol. d. Flotte	Dauer d. Vers.	Temp.	100 ccm der Flotte enthalten:			Corrigierte Zahlen (s. unten)
					NaOH vor dem Einbringen der Wolle g	NaCl vor dem Einbringen der Wolle g	NaCl nach dem Einbringen der Wolle (uncorrectirt) g	
12	15,099	900	30	60	0,0432	0,2032	0,2067	0,2045
13	15,087	900	30	60	0,0432	0,3068	0,3088	0,3066
14	15,312	900	30	60	0,0432	0,2039	0,2046	0,2024
15	5,019	500	60	60	0,0710	0,1952	0,1953	0,1931

²⁸⁾ Chem.-Ztg. 12, 1171, 1888. Die aufgenommenen Mengen sind:

bei 0,048 NaCl in 100 ccm 0,29 Proc. des Wollgew.

- 0,485 - - - 0,23 - - -

- 0,970 - - - 0,77 - - -

In Löwenthal's Handbuch der Färberei, II. Aufl., S. 138, heisst es, dass Wolle beim Kochen nur Spuren Chlornatrium aufnimmt. Diese „Spuren“ betragen ungefähr soviel wie die Farbstoffmengen bei einer mittelstarken Küpenfärbung, ein Einfluss

des adsorbierten Salzes beim Küpenprocess konnte also bei vorliegender Arbeit nicht als ausgeschlossen gelten.

²⁹⁾ Von der Badischen Anilin- u. Soda-Fabrik freundlichst zur Verfügung gestellt.

³⁰⁾ Die Wolle wurde vor dem Versuch im Soxhlet 3 Stunden mit Äther extrahiert.

³¹⁾ Die Wolle wurde vor dem Versuch 2 Stunden mit Wasser ausgekocht.

³²⁾ Als Chlorsilber gefällt.

Bei dieser Tabelle fällt es auf, dass die Zahlen für das Chlornatrium nach der Immersion der Wolle höher sind als vorher. Da beim Behandeln von Wolle mit Natronlauge Wollsubstanz unter Bildung von Lanuginsäure³³⁾ in Lösung geht, so war zu vermuten, dass bei der Fällung mit Silbernitrat neben dem Chlorsilber auch lanuginsaures Silber ausfiel, und dass darum die Resultate zu hoch erschienen. Zur Prüfung dessen wurde Wolle mit Natronlauge erwärmt, dann die von der Wolle abfiltrirte Lösung mit Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitrat versetzt. Es fiel ein brauner Niederschlag aus, der auf einem Filter von bekanntem Gewicht bei 100° getrocknet wurde. Es ergab sich Folgendes:

Salzes auf die Tiefe der Küpenfärbung kann also nicht darauf beruhen, dass die Concentration des Salzes und seine den Farbstoff ausfällende Wirkung in oder auf der Faser grösser ist als in den übrigen Theilen der Küpe.

V. Färbeversuche unter Zusatz von Chlornatrium.

Im Anschluss an die vorigen Versuche wurde auch bei den folgenden Chlornatrium verwandt. Die Einzelheiten der Arbeitsmethode sind bereits in Abschnitt I beschrieben. Die Resultate ergeben sich aus Tabelle VI.

In Tabelle VI befinden sich zwei Serien von Versuchen. Die erste (20—35) betrifft Lösungen von Indigweiss in Natronlauge, die

Tabelle V.

No. der Versuche	Wollgewicht g	Volumen der Flotte ccm	Darin Ätnatron g	Dauer der Versuche Min.	Temp. °C.	Nach dem Versuch mit Ag NO ₃ gefällt ccm	Darin Niederschlag g	Niederschlag ber. auf 100 ccm g
16	14,93	1000	0,432	30	60	200	0,0106	0,0053
17	15,14	1000	0,432	30	60	400	0,0204	0,0051
18	15,19	1000	0,432	30	60	800	0,0455	0,0057
19	14,99	900	0,432	30	60	800	0,0459	0,0057

Es geht also eine Menge Wollsubstanz in Lösung, die bei einer gewissen Natronlaugeconcentration eine ganz constant bleibende Menge des Silberniederschlages liefert. Derselbe beträgt im Mittel 0,0054 g für 100 ccm und ist von den Chlorsilberzahlen, die der Tabelle IV zu Grunde liegen, abzuziehen. Man erhält dann die in der letzten Columnne von Tabelle IV verzeichneten „corrigirten Zahlen“³⁴⁾. Ihre Abweichungen von den Kochsalzconcentrationen vor Einbringung der Wolle sind sehr gering und röhren von den unvermeidlichen analytischen Ungenauigkeiten her.

Da in der Patentschrift von Gutbier die Hypothese aufgestellt wird, dass Indigweiss mit Neutralsalzen Doppelsalze bildet, welche auf die Faser ziehen, so haben wir schliesslich noch geprüft, ob Wolle bei Gegenwart von Indigweissnatrium entsprechende Mengen Chlornatrium aufnimmt. Auch das ist nicht der Fall³⁵⁾. Man kann also sagen:

Bei den für die Indigoküpe gelgenden Bedingungen wird Chlornatrium seiner Lösung durch Wolle auch nicht in Spuren entzogen. Der Einfluss des

zweite (36—42) solche bei gleichzeitiger Anwesenheit von Natriumhydrosulfit. Beide Serien sind nach steigenden Salzzusätzen geordnet.

In jedem Fall betrug die Dauer des Färbens 30 Minuten, die Temperatur 50°. Vergrünen und Waschen geschah stets in vollkommen gleichmässiger Weise.

Durch die in Abschnitt I beschriebenen Cautelen wurde es erreicht, dass der Anfangsgehalt an Indigweiss bei den zu vergleichenden Küpen stets derselbe war. Das kommt in den Analysen der fünften Verticalspalte zum Ausdruck.

Die Wirkung des Salzes zeigte sich an dem Aussehen der gefärbten Wolle nach dem Waschen und Trocknen (s. die letzte Verticalspalte). Bei 0,073 g Chlornatrium in 100 ccm Küpe findet schon eine bemerkbare Vertiefung der Nuance statt (20 und 21). Dieselbe nimmt mit steigender Salzconcentration zu und liess sich bei 1,8 Proc. Kochsalz auf etwa das Doppelte der ursprünglichen Farbstärke schätzen (Versuche 22—27).

Wird die Wirkung des Salzes durch die Stärke der Natronlauge beeinflusst? Diese Frage findet in Versuchen 28—42 ihre Beantwortung. Die betreffenden Küpen entsprechen in den Salzmengen den vorhergehenden. Der Alkaligehalt dagegen ist bei 28—31 rund der dreifache, bei 32—35 etwa der zehnfache wie in 20—27. Das Resultat ist folgendes: Bei mässiger Alkalisteigerung

³³⁾ Knecht, Ber. Deutsch. chem. Ges. 22, 1120.

³⁴⁾ Der Versuch, die Correctur so auszuführen, dass vor Fällung des Salzes die vom Alkali aufgelöste Wollsubstanz mit Äther ausgeschüttelt wurde, gelang nicht. Ebensowenig kann man sie quantitativ mit Kupferacetat ausfällen.

³⁵⁾ Die Resultate finden sich in Anm. 37 zu Tabelle VI.

(Versuch 28—31) vertieft sich durch Salzzusatz die Farbnuance etwa in demselben Maasse wie vorher, bei weiterem Alkalizusatz dagegen (32—35) schwächt sich die Salzwirkung merkwürdiger Weise ab. Thatsächlich waren Ausfärbungen 33 und 34 nur sehr wenig von 32 verschieden, obgleich sie bei Gegenwart von Salzmengen entstanden waren, die sich bei 23, 25, 26, 29 und 30 von erheblichem Einfluss gezeigt hatten. Nur bei 35 war eine deutliche Änderung gegen die Anfangsfärbung zu bemerken.

auf 0,0057 Proc. beschränkt werden, was beim Auflösen von Indigeweiss in sehr verdünnter Natronlauge nicht gelungen war. Dabei fiel es auf, dass 0,073 und 1,8 Proc. Salz bei 38 und 39 keine so grosse Vertiefung der Nuance mit sich brachten als bei 41 und 42.

Wir werden später zeigen, dass das in der geringen Concentration des Alkalis seinen Grund hatte. Die Wirkung des Salzes ist also an einen bestimmten Alkal Gehalt der Küpe gebunden, ober-

Tabelle VI.

No. der Vers.	Welle	Vol. der Färbeküpe	Zusatz v. Chlor-natrium zu 100 ccm Färbeküpe ³⁶⁾	100 ccm Färbeküpe ³⁶⁾ enthalten:				Aus der Gesamtküpe aufgenommener Indigo	Verhältniss der aufgenommenen Mengen	Indigo auf der Wollein Proc. des Wollgewichtes	Aussehen der gefärbten Wolle				
				Indigeweiss		Natriumhydroxyd ³⁶⁾									
				Vor dem Färben	Nach d. Färben	Vor dem Färben	Nach d. Färben								
		g	ccm	g	g	g	g	g							
20	15,8	800	—	0,1193		0,0470	0,0438			0,90	mittelblau				
21	15,8	800	0,073	0,1117			0,0460			1,00	etwas dunkler				
22	15,8	800	0,148	0,1178		0,0475	0,0437			1,20	noch dunkler				
23	15,8	800	0,211	0,1217		0,0538	0,0451			1,30	noch dunkler				
24	15,0	790	—	0,0755	0,0597	0,0343	0,0314	0,1248	100	0,54	hellblau				
25	15,0	790	0,256	0,0712	0,0525			0,1477	118	0,78	dunkler				
26	15,0	790	0,762	0,0732	0,0467			0,2093	167	0,92	noch dunkler				
27	15,0	790	1,800	0,0738	0,0472			0,2101	168	1,10	noch dunkler				
28 ³⁸⁾	15,1	800	—	0,0521	0,0450	0,1290	0,1179	0,0568	100	0,38	hellblau				
29	15,1	800	0,244	0,0603	0,0459			0,1152	202	0,48	dunkler				
30	15,1	800	0,722	0,0535	0,0385			0,1200	211	0,67	noch dunkler				
31	15,1	800	1,705	0,0609	0,0398			0,1688	297	0,95	noch dunkler				
32	15,0	800	—	0,2069	0,1878	0,337		0,1528	100	1,05	mittelblau				
33	15,0	800	0,256	0,2069	0,1822			0,1976	129	1,25	kaum dunkler				
34	15,0	800	0,758	0,2112	0,1712			0,3200	209	1,45	etwas dunkler				
35	15,0	800	1,807	0,2110	0,1506			0,4832	306	2,12	dunkler und streifig				
36	30,0	1800	—	0,1070		0,0057 ³⁶⁾				0,59	hellblau				
37	29,9	1800	0,032	0,1074						0,56	hellblau				
38	30,1	1800	0,073							0,54	hellblau				
39	30,0	1800	1,800	0,1063						0,78	etwas dunkler, streifig				
40	30,0	1800	—	0,1324		0,0187 ³⁶⁾				1,50	mittelblau				
41	29,9	1800	0,073	0,1322						1,66	etwas dunkler				
42	29,9	1800	1,800	0,1334						2,66	erheblich dunkler				

In Versuchen 36—42 wurde der Einfluss von Kochsalz auf Hydrosulfatküpe geprüft, und zwar konnte hier der Alkal Gehalt bis

halb sowohl wie unterhalb desselben schwächt sie sich ab.

Die analytische Controle der besprochenen Ergebnisse geschah zunächst durch Analysiren der Küpen nach dem Färben. Daraus berechnen sich die Mengen des „aus der Gesamtküpe aufgenommenen Indigos“ und in der darauf folgenden Columne ihre Verhältnisswerthe. Die betreffenden Zahlen zeigen ein stetiges Ansteigen mit Zunahme des Salzes und der Natronlauge. Das Nachlassen der Salzwirkung bei einer gewissen Höhe der Alkaliconcentration (Versuche 32—35) ist hier nicht zu bemerken. Da dennoch die Ausfärbungen in diesen Fällen mit steigendem Salzgehalt sich nur wenig vertieften, so folgt daraus, dass ein entsprechender Theil beim Waschen von der Faser wieder abfiel.

³⁶⁾ Küpen 20—35 enthielten nur Indigeweiss-natrium ohne Hydrosulfat, 36—42 waren Hydrosulfatküpen. Ansatz der letzteren siehe Anm. 19. Die für 36—42 aufgeföhrten Alkalimengen geben nur den zugesetzten Überschuss an, der wirkliche Atznatronengehalt war wegen der Gegenwart des Hydrosulfits nicht bestimmbar. Bei den übrigen Küpen schliessen die aufgeföhrten Alkalimengen das an Indigeweiss gebundene Natriumhydroxyd ein.

³⁷⁾ Bei Versuchen 29, 30, 31, 33, 34, 35 wurde auch nach dem Färben der Salzgehalt bestimmt. Es fanden sich successive: 0,250; 0,732; 1,710; 0,256; 0,762; 1,805 g. Die Zahlen sind etwas höher als die vor dem Färben erhaltenen, was oben (s. Tab. V) erklärt wurde.

³⁸⁾ Identisch mit Versuch 4.

Ferner wurde die gefärbte Wolle jedesmal mit Eisessig extrahirt. Die Methode lieferte Werthe, die im Allgemeinen mit dem Aussehen der Färbung übereinstimmten. Feinere Differenzen aber — wie den oben erläuterten Unterschied zwischen Serie 32—35 und den vorhergehenden — zeigte sie nicht an (vergl. Anm. 20). Das änderte sich auch nicht durch Bestimmung des Reingehaltes des abgezogenen Indigos³⁹⁾. Für den vorliegenden Zweck ist also die Faseranalyse nicht genau genug. Wir messen deshalb ihren Ergebnissen wenig Werth bei und haben sie demgemäß nur kurz in der Tabelle aufgeführt.

No. des Ver- suches	In 100 ccm Küpe	
	Indig- weiss g	Na OH g
43—45	0,02	0,004
46, 47	Zweiter Zug mit frischer Wolle aus derselben Küpe	
48—50	0,1	0,02
51, 52	Zweiter Zug mit frischer Wolle aus derselben Küpe	

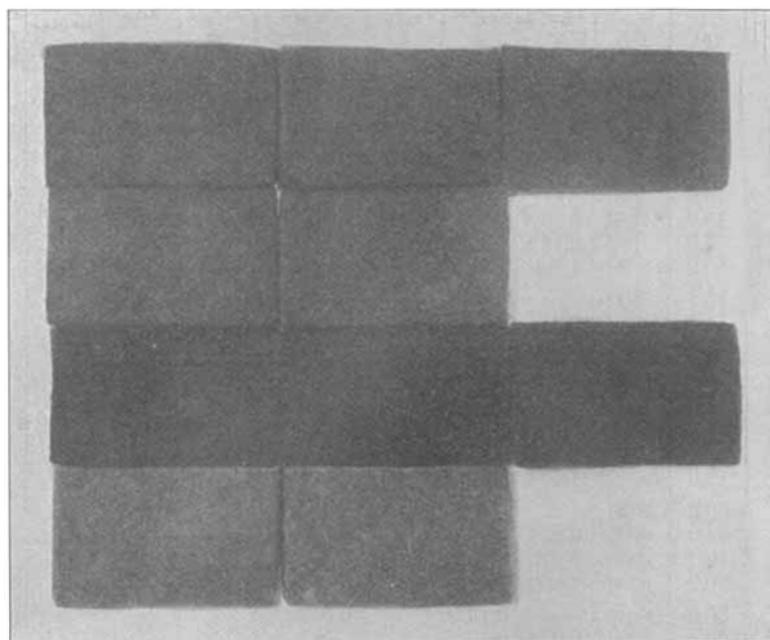


Tabelle VII.

Bei einer Controle der in Tabelle VI niedergelegten Resultate durch Versuche in grösserem Maassstabe zeigten sich dieselben Erscheinungen, die soeben beschrieben wurden; zugleich aber wurde in Verfolg der Versuche 36—39 gefunden, dass bei einer Verminderung des Alkaligehaltes unter das bisher angewandte Maass die Wirkung des Salzes vollkommen verschwindet.

Die bisherige Versuchsanordnung liess diese Thatsache nicht hervortreten, denn wenn man Indigweiss in sehr verdünnter

heisser Natronlauge löst, wie es bei den Versuchen 3, 7, 8, 20—27 geschehen war, so bleibt die Flüssigkeit stets stark alkalisch. Dagegen findet eine vollkommene Absättigung des Indigweiss statt, wenn man nach der Vorschrift B. A. S. F. eine Stammküpe in folgenden Verhältnissen ansetzt:

133 g Indigweisspaste 15 Proc. (= 20 g Indigweiss) werden mit 8,26 ccm Natronlauge 40° Bé. (= 3,99 g Ätznatron) und 60 ccm Natriumhydrosulfatlösung erwärmt, bis vollkommene Lösung erfolgt ist. Das Ganze wird auf 250 ccm aufgefüllt. Eine solche Lösung enthält nur etwa $\frac{2}{3}$ derjenigen Alkali-

menge, die sich für neutrales Indigweiss-natrium berechnet⁴⁰⁾.

Derartige Küpen und bestimmte ihnen mit der Pipette entnommene Theile wurden theils mit, theils ohne Salz zu je 10 Liter Wasser von 50° gegeben, welches vorher mit 10 ccm Hydrosulfit von Sauerstoff befreit worden war. Die so hergestellten Färbeküpen standen in einem grossen mit Dampf geheizten Wasserbad und dienten zum Färben von je 30 g loser gewaschener Wolle. Diese befand sich in siebartig durchlöcherten Kästen,

³⁹⁾ Beim Sulfuriren und Titiren mit Hydrosulfit ergaben sich

bei Nummer: 24 32 33 34 35
Procent reines Indigotin: 94,9 89,3 89,5 91,8 94,7
bei Nummer: 36 39 40 41 42
Procent reines Indigotin: 90,0 91,2 88,6 81,0 97,1

⁴⁰⁾ Eine genaue Gehaltsangabe ist wegen der Anwesenheit des Hydrosulfits nicht möglich (s. die Einleitung). — Das Hydrosulfit wurde nach der Vorschrift No. 1030 der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik aus 10 kg festem Natriumhydrosulfat, 50 Liter Wasser und 1 Liter Natronlauge 40° Bé. hergestellt.

die in die Küpe eingesenkt wurden. Dauer des Kūpens (ausser bei 51 und 52) $\frac{1}{2}$ Stunde, Temperatur 50°.

Die Resultate sowie die Einzelheiten der Versuchsbedingungen⁴¹⁾ ergeben sich aus

allerdings gehen feinere Unterschiede bei der Reproduction verloren. Immerhin aber ist diese Methode der Wiedergabe der Resultate besser als die durch Beschreibung oder Faseranalyse wie in Tabelle VI.

Tabelle VIII.

No. des Ver- suches	In 100 ccm Küpe		Salzfrei	0,07 Proc.	0,70 Proc.	1,80 Proc. Na Cl
	Indig- weiss g	Na OH g				
53—56	0,02	0,006				
57—60	0,1	0,034				
61—64	0,06	0,042				
65—68	0,1	0,06				

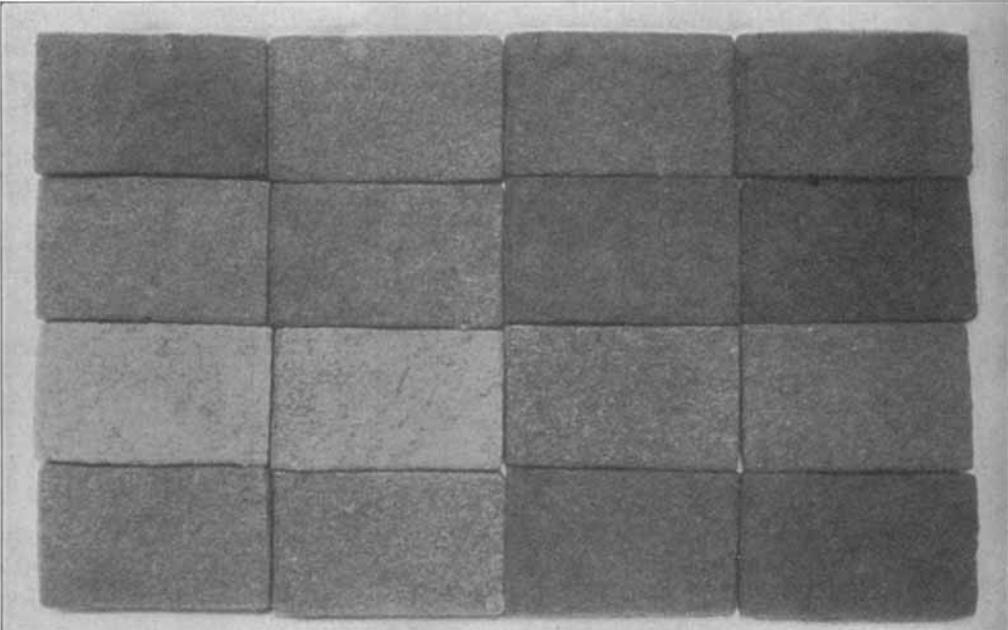


Tabelle IX.

No. des Ver- suches	In 100 ccm Küpe		Salzfrei	0,07 Proc.	0,70 Proc.	1,80 Proc. Na Cl
	Indig- weiss g	Na OH g				
69—72	0,15	0,129				
73—76	0,20	0,337				

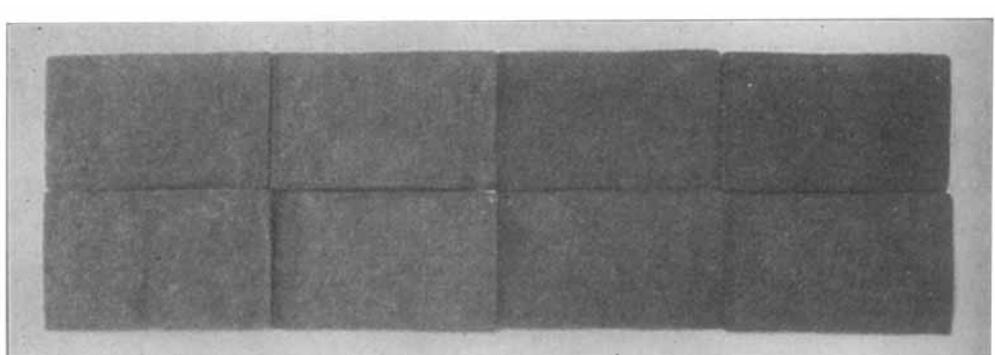


Tabelle VII, welche die Ausfärbungen nach photographischen Aufnahmen zeigt. Man erhält daraus einen annähernd richtigen Eindruck von den Abstufungen im Farbenton,

⁴¹⁾ Die Zahlen der Tabelle geben nur das zur Stammküpe zugesetzte freie Alkali, nicht das des Hydrosulfits, welches im Vergleich zu ersterem gering ist und sich leicht aus den Angaben in Anm. 40 berechnen lässt.

Aus dem Vergleich der beiden ersten Färbepröben (No. 43 und 44) ergibt sich, dass 1,8 g Salz in 100 ccm Küpe — dieselbe Menge, die in Versuchen 27, 31 und 35 die Tiefe der Ausfärbungen verdoppelt hatte — bei dem hier gewählten niedrigeren Alkali gehalt der Küpe vollkommen unwirksam war. Die Färbungen sind identisch. Sogar 5 Proc. Salz (No. 45) hatten kaum eine wahrnehmbare Vertiefung zur Folge.

Das Ausbleiben der Salzwirkung könnte man darauf zurückführen, dass bei einer Concentration des Farbstoffes von nur 0,02 Proc. die Küpen vielleicht vollkommen erschöpft wurden, gleichgültig ob Salz zugegen war oder nicht, und dass deshalb durch Zusatz des Salzes natürlich auch keine Änderung in dem färberischen Resultat eintreten konnte.

Diese Folgerung wäre irrig, denn die Küpen waren durchaus nicht erschöpft. Ein zweiter Zug aus ihnen (46 und 47) lieferte Ausfärbungen, die fast noch gerade so kräftig waren als die ersten. Auch diese Färbekörper waren unter sich gleich.

Es liegt ferner der Gedanke nahe, dass der Salzzusatz deshalb keine Folgen hatte, weil erfahrungsgemäss quantitative Aussalzung von Farbstoffen in vielen Fällen nicht stattfindet; häufig bleibt eine Spur in Lösung, und dieser Spur — so könnte man folgern — entspricht ein Indigweissgehalt von 0,02 Proc., so dass darum die Anwesenheit des Salzes die Löslichkeit des Farbstoffes nicht herabsetzte und dieser demgemäß auch nicht stärker von der Faser adsorbirt wurde.

Aber auch dieser Einwand ist hinfällig. Versuche 48—50 (Küpzeit 30 Min.) und 51 und 52 (Küpzeit 2 Min.) zeigen die Erprobtheit von Färbeküpen mit und ohne Salz, zu denen fünfmal so viel Stammküpe verwandt worden war wie vorher. Auch hier waren die Ausfärbungen derselben Horizontalreihe identisch. Geringere Indigo Mengen als die in diesen Küpen lassen die Kochsalzwirkung deutlich hervortreten, falls mehr Alkali zugegen ist. Das hatten Versuche 24—31 gezeigt, und eine Bestätigung ergab sich durch eine neue Versuchsreihe (Tabelle VIII), in der dieselben Alkali- und Salzmengen gewählt wurden wie in 20—27.

Die Färbeküpen in dieser Versuchsreihe wurden wie bei 43—52 hergestellt, dazu kamen abgemessene Mengen Natronlauge.

Ein deutliches Einsetzen der Salzwirkung zeigt sich erst bei einer gewissen Grenze der Alkaliconcentration, die in 53—56 eben erreicht ist. Denn diese vier Ausfärbungen waren im Original fast identisch. Nur die letzte war eine Spur tiefer als die vorigen. Dagegen bewirkte bei 0,034 Proc. Ätznatron schon 0,07 Proc. Salz eine merkliche Vertiefung der Nuance (Versuch 58) — die Photographie giebt diese Feinheit leider nicht wieder — und das schreitet fort, bis bei 1,8 Proc. Salz ein sattes Dunkelblau erreicht ist, das auf dem Bilde deutlich hervortritt.

Dasselbe zeigen Versuche 61—68.

Fährt man nun mit der Alkalizugabe fort (Tabelle IX), so wird ebenso wie bei Versuchen 32—39 die Salzwirkung schwächer.

Zwar blieben die Endfärbungen (72 und 76), die bei Gegenwart von 1,8 Proc. Salz hergestellt waren, stets dunkler als die ursprünglichen (69 und 73). Aber eine deutliche Vertiefung der Nuance bei 0,07 Proc. Salz wie in Tabelle VIII liessen Versuche 70 und 74 nicht erkennen. In der letzten Reihe war auch die dritte Ausfärbung nur wenig dunkler als die erste.

Schon bei der Untersuchung der Baumwollküpe (Versuch 6) wurde darauf hingewiesen, dass nicht nur Chlornatrium, sondern auch andere Neutralsalze den Färbeprocess beeinflussen können. Das gilt auch für die Wollküpe. Je 10 Liter Färbeküpe wurden mit folgenden Zusätzen beschickt:

In 100 ccm befanden sich:

No. d. Vers.	Indig- weiss g	Ätznat- ron g	Salz g
77	0,02	0,004	—
78	0,02	0,004	4,45 Glaubersalz
79	0,02	0,004	3,82 Natriumthiosulfat
80	0,1	0,034	—
81	0,1	0,034	4,45 Glaubersalz
82	0,1	0,034	3,82 Natriumthiosulfat

Die Mengen der krystallwasserhaltigen Salze sind 1,8 Proc. Chlornatrium äquivalent. Die Concentrationen des Indigweiss und des Alkalis waren dieselben wie bei 43—47 und 57—60.

Demgemäß trat ganz das erwartete Resultat ein: Ausfärbungen 77—79 waren identisch, dagegen zeigten 81 und 82 ein doppelt so tiefes Blau wie 80.

Die Färbekörper sind der Raumersparniss halber hier nicht photographisch wiedergegeben, da sie genau so aussahen, wie die entsprechenden in Tabellen VII und VIII.

VI. Zusammenfassung und Discussion der Resultate.

Die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit sind folgende:

1. Durch Steigerung des Alkaligehaltes einer Küpe nimmt die Intensität der Ausfärbung ab, was beim Küpen der Wolle mehr zu Tage tritt als bei der Baumwollküpe. Diese qualitativ bereits bekannte Erscheinung wurde quantitativ verfolgt.

2. Durch Zusatz von Kochsalz, Glaubersalz und Natriumthiosulfat findet keine Vertiefung der Nuance statt, wenn die Küpe nur so viel Natronlauge enthält, als zur Lösung des Indigweiss erforderlich ist. Dagegen werden bei sehr geringem Alkaliüberschuss die Ausfärbungen durch Zu-

geben von Salzen intensiver, und zwar bewirkt 1,8 Proc. Kochsalz in der Wollküpe eine Verdoppelung der von der Faser fixirten Menge. Hierbei wird das Salz selber nicht von der Faser adsorbirt.

3. Auch bei weiterer Steigerung der Alkaliconcentration, bis zu etwa 0,3 Proc. wird die Küpe durch Salzzusatz mehr erschöpft als ohne diesen. Die Menge des fixirten Farbstoffes wächst aber nicht in der entsprechenden Weise, so dass die Wirkung des Salzes auf die Intensität der Ausfärbung weit geringer ist als bei niedrigerem Alkal Gehalt.

Die Wirkung eines Neutralsalzes, wie sie unter 2 und 3 geschildert ist, hat man bis jetzt in der Färbereitechnik nicht beobachtet. Allerdings weiss man, dass Salze die Löslichkeit der Farbstoffe herabsetzen können und diese dann mit erhöhter Intensität auf die Faser ziehen, und da diese Erscheinung für das Färben der ungebeizten Baumwolle mit substantiven Farbstoffen von höchster Bedeutung ist, so gehört sie zu den beststudirten auf färbereichem Gebiete. Auch findet bei solchen Operationen häufig ein Zusatz alkalisch wirkender Salze oder von Natriumhydroxyd statt, es fehlt also scheinbar nicht an Vergleichsfällen für die Wirkungsweise von Salzen in der Küpe. Trotzdem ist noch kein Fall bekannt geworden, wo es von der Anwesenheit geringer Alkalimengen abhängt, ob das Salz den Färbeprocess beeinflusst oder nicht. Dieses Kommen und Gehen der Salzwirkung bei minimalen Änderungen der Alkalität der Küpe kann geradezu als ein färberisches Paradoxon bezeichnet werden.

Wie ist diese Erscheinung zu deuten? Die Möglichkeit einer Erklärung ergeben die Zahlen der Versuche 43—76, wenn man aus ihnen das molekulare Verhältniss von Indigweiss und Natriumhydroxyd berechnet⁴²⁾.

Es kamen auf 1 Molecül Indigweiss

in Versuchen	Molecile Natriumhydroxyd ⁴³⁾
43—47	1,32 bis 1,74
48—52	1,32 - 1,52
53—56	1,98 - 2,40
57—60	2,24 - 2,44
61—64	4,62 - 4,84
65—68	3,96 - 4,16
69—72	5,67 - 5,85
73—76	11,09 - 11,28

⁴²⁾ Eine genaue Berechnung ist nicht möglich, da man nicht weiss, wie viel Alkali durch etwaige Oxydation des Hydrosulfits absorbiert wurde. Diese Fehlerquelle ist indessen im vorliegenden Falle jedenfalls unbedeutend, da alle Küpen frisch waren und höchstens soviel Hydrosulfit oxydiert sein konnte, wie dem Luftgehalt des verwandten Wassers entsprach.

Die Zahlen zeigen, dass die Küpen 43—52 zum Theil jedenfalls saures Indigweissnatrium enthalten mussten; von Versuch 53 ab war die Möglichkeit zur vollkommenen Absättigung des Indigweiss in Form seines neutralen Natriumsalzes gegeben.

Das Entstehen dieser beiden Salze in verdünnten Lösungen erfordert, wie man annehmen muss, einen gewissen die Hydrolyse zurückdrängenden Überschuss an Alkali. Es ist aus diesem Grunde denkbar, dass bei Versuchen 43—56 die Küpen zum grössten Theil saures Indigweissnatrium enthielten und dass erst bei Versuchsreihe 57—60 vollkommene Absättigung des Indigweiss erfolgt war. Gerade bei dieser Serie (die durch Kursivdruck hervorgehoben ist) machte sich der Einfluss des Chlornatriums geltend, vorher zeigte er sich in deutlicher Weise nicht; nur bei 56 war er eben bemerkbar.

Es lässt sich also ein Zusammenhang zwischen der Anwesenheit von neutralem Indigweissnatrium in der Küpe und der Wirkung des Kochsalzes vermuten. Man kann sich vorstellen, dass saures und neutrales Indigweissnatrium in ihrer Löslichkeit einen ähnlichen Unterschied aufweisen, wie saures und neutrales Calciumcarbonat⁴⁴⁾, und dass anorganische Salze die Ausfärbungen dann vertiefen, wenn die schwerer lösliche Indigweissverbindung vorhanden ist.

Diese Annahme ist bis jetzt eine rein hypothetische, da man über die betreffenden Indigweissalze sowie über ihre Löslichkeit und den Grad ihres hydrolytischen Zerfalles nichts weiss.

Dagegen steht ein Versuch zur Deutung des Abfallen der Salzwirkung bei allzu grosser Alkaliconcentration auf etwas festerem Boden.

Verschiedene Thatsachen machen es wahrscheinlich, dass in der Wollküpe nicht Indigweissalkali das färbende Princip ist, sondern Indigweiss in freiem Zustande, welches durch Hydrolyse aus seinem sauren oder neutralen Salz entstanden ist. Es geht das erstens daraus hervor, dass man Wolle bei 50°

⁴³⁾ Die Berechnung geschah in zweifacher Weise. Als unterste Grenze der Alkaliconcentration wurden die in Tabellen VII, VIII und IX verzeichneten Zahlen angenommen. Die oberste ergab sich, indem außer ihnen noch der Alkal Gehalt des Hydrosulfits, und zwar der zur Stammküpe und zum Verschärfen der Färbeküpen gegebenen Mengen (siehe oben), in Rechnung gezogen wurde. Auf diese Weise entstanden die beiden Zahlenreihen, deren Werthe übrigens nur wenig von einander verschieden sind, da die Menge des Hydrosulfits gering war.

⁴⁴⁾ Selbstverständlich soll mit dieser Parallele nicht gesagt sein, dass Indigweissnatrium gerade so wenig löslich ist wie kohlensaurer Kalk.

küpen muss⁴⁵⁾), also bei einer Temperatur, die die Hydrolyse erleichtert. Ferner giebt es thatsächlich technische Verfahren⁴⁶⁾ zum Färben mit freiem Indigeweiss.

Beruht nun wirklich darauf der Färbe-process in der Wollküpe⁴⁷⁾, so ist es ver-

⁴⁵⁾ Vergl. Ann. 3.

⁴⁶⁾ Kallab, Deutsches Wollengewerbe 1896, 38, S. 624. Patentanmeldung F. 12826 IV/8k der Höchster Farbwerke.

⁴⁷⁾ Die Anregung zu dieser Auffassung des Färbe-processes in der Wollküpe gab uns ein Schreiben des Herrn Prof. v. Georgievics vom 22. Mai 1900.

Wir hatten in unserer dritten Mittheilung eine Äusserung dieses Forschers citirt, in der eine chemische Vereinigung des Indigeweiss mit der Faser angenommen wird. Herr v. Georgievics hatte die Freundlichkeit, uns daraufhin Folgendes zu schreiben:

" . . . Eine chemische Vereinigung des Indigeweiss mit der Cellulose der Baumwollfaser hatte ich zu einer Zeit angenommen, in welcher meine Arbeiten über das Wesen des Färbe-processes noch nicht begonnen waren. Heute stehe ich auf dem Standpunkt, dass man in keinem Falle — also auch nicht in dem vorliegenden — berechtigt ist, eine chemische Vereinigung des Farbstoffs mit der Substanz der betreffenden Faser beim Färben anzunehmen."

Eine Adsorption des Indigeweiss in Salzform halte ich für unwahrscheinlich. Dass beim Färben auf der Küpe auch Alkali neben Indigeweiss von der Baumwolle aufgenommen wird, ist gewiss richtig. In der Schafwolffärberei z. B. ist es schon lange bekannt, dass man einen zu grossen Kalkgehalt der Küpe durch Einblauen von Wolle vermindern kann; ich kann mir aber ganz gut denken, dass Alkali und Indigeweiss beide unabhängig von einander adsorbirt werden, etwa so wie Schwefelsäure und Thonerde beim Liegenlassen von Schafwolle in einer Lösung von Aluminiumsulfat. In diesem Fall habe ich nachgewiesen, dass je nach der Concentration der Lösung entweder mehr Thonerde oder mehr Schwefelsäure aufgenommen wird. . . . Man hat sich demnach Indigeweisskalk als eine in der Küpe hydrolytisch zerlegte Verbindung vorzustellen, wodurch die auch von Ihnen constatirte Thatsache, dass ein Überschuss von Alkali in der Küpe die Indigoaufnahme vermindert, erklärlich erscheint."

Wir betrachteten in unserer früheren Arbeit (diese Zeitschr. 1900, 418) den Küpprocess als eine Aufnahme von Indigeweissnatrium durch die Baumwolle, und was die Wollküpe betrifft, so gelang es uns nicht, mit einer wässrig-alkoholischen Lösung von Indigeweiss Wolle auch nur einigermaassen reibecht anzufärben. Nach dem oben Mitgetheilten sehen wir in diesem Versuch keinen Einwand mehr gegen die Annahme, dass sich in der Wollküpe freies Indigeweiss mit der Faser vereinigt, da möglicherweise die Gegenwart des Alkohols eine zu rasche Oxydation veranlasst und dadurch die innige Vereinigung feinster Farbstoffpartikel mit der Faser verhindert hatte. Offenbar kommen reibechte Färbungen nur dann zu Stande, wenn zunächst eine innige Vereinigung des Leukoindigos mit der Faser stattgefunden hat und in Folge dessen bei der darauf folgenden Oxydation der Indigo in äusserst feiner Vertheilung in der Faser abgelagert wird. Sobald das geschehen ist, befindet sich nach der bisher geltenden Ansicht der Indigo rein mechanisch,

ständlich, warum durch Alkaliüberschuss die Wirkung von Kochsalz abgeschwächt wird.

Zwar veranlasst auch in diesem Falle das Salz eine weitergehende Erschöpfung der Küpe — wie aus den Analysen in Versuchen 32—35 hervorging —, indessen kann nur ein Bruchtheil des als Natriumsalz auf die Faser getriebenen Farbstoffes fixirt werden, weil in Folge der hohen Alkaliconcentration der Grad der hydrolytischen Dissociation ein zu geringer ist und der Faser verhältnissmässig wenig freies Indigeweiss dargeboten wird.

Was wir hier zur Erklärung des Küpprocesses und der eigenartigen Wirkung anorganischer Salze beibrachten, bedarf noch der experimentellen Bestätigung durch Messung von Löslichkeit und hydrolytischer Dissociation der Indigeweissalkalisalze. Die von uns beschriebenen Versuchsergebnisse können also noch nicht als mit Sicherheit erklärt gelten. Dennoch geben sie Aufschluss über die Eingangs aufgeworfenen Fragen.

Was zunächst die schon erwähnte Patentschrift von Gubtierz & Co. angeht, so ist es klar, wie die Erfinder dazu kamen, ihren Patentanspruch auf einen Zusatz von 5 Proc. Chlornatrium und äquivalente Salzmengen zu beschränken. Offenbar arbeiteten sie zufällig mit einer Küpe von sehr geringem Alkaligehalt und in einem solchen Fall wirken kleine Salzmengen nicht.

In der Praxis sind aber derartige Küpen nicht die Regel. Zwar kommt es niemals vor, dass Wolle bei Gegenwart von so viel Natronlauge geküpft wird, wie in Versuchen 69—76. Dagegen sind Schwankungen wie in 43—64 nicht zu vermeiden, da die Küpe durch Oxydation des Hydrosulfits sich in unberechenbarer Weise der Acidität nähert

in „Juxtaposition“ (O. N. Witt, Chem. Technol. d. Gespinstf. 1891, 374), mit den Faserpartikeln. Demgegenüber möchten wir kurz eine Untersuchung erwähnen, die zur Zeit den Einen von uns (A. B.) in Gemeinschaft mit den Herren Dr. Duntze und Dr. Kufferath beschäftigt und die zur Darstellung einer Reihe wohl charakterisirter Salze des Indigos geführt hat. Der Indigo hat also deutlich basische Eigenschaft und es frägt sich, ob seine Echtheit nicht zum Theil dadurch bedingt wird, dass er sich ähnlich wie andere basische Farbstoffe mit der Wolle verbindet, sobald er durch Oxydation in der Faser entsteht. —

Gegen die Annahme eines Küpprocesses, der mit dem Entstehen von freiem Indigeweiss durch Hydrolyse rechnet, könnte man einwenden, dass Indigeweiss nach dem, was man bisher von diesem Körper weiß, in Wasser unlöslich ist (vergl. z. B. Kallab a. a. O.), also durch Hydrolyse von Indigeweissnatrium ausfallen müsste. Diese Ansicht ist dahin zu berichtigten, dass Indigeweiss sich in siedendem Wasser sichtlich mit gelber Farbe löst, also wahrscheinlich auch bei der Temperatur der Wollküpe gelöst bleiben kann.

und darum nach Guttönen mit Alkali corrigirt werden muss. Es kann dann sehr wohl eintreten, dass viel geringere Salzmengen, als Guttöner sie vorschreibt, die Nuance merklich vertiefen, ebenso gut aber liegt die Möglichkeit vor, dass wie bei Versuchen 45 und 50 die 5 Proc. Chlornatrium des citirten Patenten fast ohne Wirkung sind⁴⁸⁾.

Für die gewöhnliche Praxis der Hydrosulfitküpe ohne weitere Zusätze ergiebt sich, dass das Natriumhydro-sulfit und die aus ihm entstehenden Salze den Verlauf des Färbeprocesses in sprunghafter Weise beeinflussen müssen. Dieser Einfluss bleibt latent, wenn die Küpe kein freies Alkali enthält, er tritt hervor, sobald letzteres auch nur in geringem Maasse vorwaltet, er verschwindet wieder, sobald das Hydrosulfit zu Pyrosulfit wird und dieses die Natronlauge abstumpft.

Dazu kommt noch die Änderung der Farbnuance durch das Wechseln der Alkalität an und für sich.

Es wird darnach begreiflich, warum es schwer ist, mit der Hydrosulfitküpe auf

Wolle stets gleichbleibende Farbtöne zu erzielen. Gerade das aber ist es, was vom Färber verlangt wird, denn seine Arbeit ist eine Präcisionsarbeit, wie kaum eine zweite in der Technik. Und darum greift er zu irgend einer Methode, von der er glaubt, dass sie keine wechselnden Resultate giebt, sei es auch eine so veraltete wie die Gähnungsküpe. —

Die im Vorstehenden beschriebenen Ausfärbungen 43—82 wurden in der Badischen Anilin- und Soda-fabrik angefertigt. Wir sprechen dieser Firma für ihr liebenswürdiges Entgegenkommen und ihre werthvolle Förderung der Arbeit durch Rath und That unsern verbindlichsten Dank aus.

Ebenso danken wir Herrn Dr. J. Wagner, Assistenten am chemischen Institut Bonn, welcher die Güte hatte, die photographischen Aufnahmen zu machen, und ferner den Herren Dr. Foerster, Dr. Sieben, Dr. Walter und Cand. chem. Radermacher, die uns in vortrefflichster Weise bei den Versuchen unterstützten.

Bonn, Chemisches Institut der Universität und Siegfeld bei Rolffs & Co.

[Weitere Vorträge folgen.]

Sitzungsberichte.

Sitzung der Naturforschenden Gesellschaft Basel.

Vom 4. Juni 1902.

Die Sitzung der Naturforschenden Gesellschaft Basel vom 4. Juni wurde abgehalten in Gemeinschaft mit der Medicinischen Gesellschaft Basel.

Herr Prof. Dr. Jaquet sprach über Apparate zur Messung des Gasstoffwechsels des Menschen. An Hand von Ausführungen über

⁴⁸⁾ Dieses unregelmässige Erscheinen einer Salzwirkung in der Küpe bei Zusatz von geringem Alkaliüberschuss führt zu einer merkwürdigen Modification dessen, was man bisher über den Einfluss des Alkalis in der Küpe annahm. Man glaubte, dass von zwei Küpen mit gleichem Indigogehalt diejenige am tiefsten färbt, die am wenigsten Alkali enthält. Das ist für salzfreie Küpen jedenfalls richtig. Nun stelle man sich aber vor, dass eine Küpe etwa so viel freie Natronlauge enthält, wie in Versuchsreihe 57—60 angegeben ist, und zugleich so viel Salz, wie Versuch 60 entspricht. Man denke sich weiter, dass durch Oxydation des Hydrosulfits dieser Alkaliüberschuss verschwindet. Was wird die Folge sein? Einestheils vertieft sich die erhaltenen Ausfärbung in Folge der Alkaliabnahme, zugleich aber wird das Salz, welches bei Gegenwart freier Natronlauge den Farbstoff auf die Faser trieb, jetzt ebenso unwirksam sein, wie in Versuchen 43—52, und die Ausfärbung wird dementsprechend heller. Es ist wohl denkbar, dass dieser Abfall der Farbintensität grösser ist als jene durch Neutralisation des Alkalis bedingte Zunahme, und so könnte es kommen, dass in Folge von Abstumpfung der Natronlauge weniger Indigoweiß auf die Faser zieht als vorher.

die geschichtliche Entwicklung des Respirationsapparates, in denen der Vortragende die verschiedenen vorgeschlagenen Constructionen vorführte, stellte er die Anforderungen zusammen, die an einen exact wirkenden Respirationsapparat gestellt werden müssen. Etwas eingehender sprach er von der Zuntz'schen Construction, die in letzter Zeit am meisten praktische Verwendung gefunden hat. In diesem Apparat kann die Versuchsperson vollkommen frei atmen. Die Kohlendioxydbildung und der Sauerstoffverbrauch können genau bestimmt werden, was gestattet, den respiratorischen Coefficienten zu berechnen. Ebenso können die verschiedenen Phasen eines Versuches verfolgt werden, was wieder einen Vortheil gegenüber den Constructionen von Pettenkofer und Hoppe-Seyler bedeutet. Zum Schluss führte der Vortragende den von ihm construirten Apparat vor, welcher aus einer hellen, vollkommen luftdicht abgeschlossenen Kammer besteht, in welcher die Versuchsperson bequem sitzen oder liegen kann. Eine Zuleitung von Strassenluft constanter Zusammensetzung macht die wiederholte Analyse der eintretenden Luft überflüssig. Eine Pumpe entfernt die verbrauchte Luft und fährt dieselbe durch eine Gasuhr. Durch eine sinnreiche Einrichtung wird der Exspirationsluft vor dem Eintritt in die Gasuhr der zweitausendste Theil entnommen und in den erhaltenen Proben auf gasanalytischem Wege Sauerstoff und Kohlendioxyd bestimmt. Zur Analyse dieser Luftproben bedient sich der Vortragende der Methode von Pettersson, die äusserst