

# Zeitschrift für angewandte Chemie

37. Jahrgang S. 745—764

Inhaltsverzeichnis Anzeigenteil S. V.

25. September 1924, Nr. 39

## Indigosol.

Auf der Rostocker Hauptversammlung in der Fachgruppe für Chemie der Farben- und Textilindustrie am 13. Juni 1924 vorgetragen

von Dr. A. BEIL, Höchst a. M.

(Eingeg. 27./7. 1924.)

Seitdem Indigo auf synthetischem Wege hergestellt und von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik sowie von den Höchster Farbwerken in den Handel gebracht wurde, hat man mit Erfolg versucht, die Anwendung des Indigos, der früher als einziger Küpenfarbstoff eine Sonderstellung hinsichtlich seiner Anwendungsweise einnahm, dem Färber und Drucker dadurch zu erleichtern, daß man ihm die Reduktion des Farbstoffes abnahm und gebrauchsfertige Stammküpen an Hand gab. So brachten die genannten beiden Firmen unter der Bezeichnung Indigoküpe bzw. Indigolösung Lösungen des Leukoindigos in flüssiger Form und trockene Präparate in den Handel, wobei im letzteren Falle der leicht oxydable Leukokörper durch Eindampfen mit Melasse, Stärke usw. vor der Luftoxydation geschützt wurde. Auch freies Indigoweiß wird durch Zugabe derselben Schutzkörper als versandfähiger Körper hergestellt und für Exportländer, wo noch die Gärungsküpe gebraucht wird, in den Verkehr gebracht.

Das Arbeiten mit diesen Präparaten geschieht aber stets in der Küpe, deren Ansatz also dem Färber noch obliegt, und die er zu führen verstehen muß, wenn auch die heute meist verwendete Hydrosulfitküpe einfacher zu handhaben und leistungsfähiger ist als z. B. die Gärungsküpe. Es hat nun nicht an Versuchen gefehlt, Indigo in eine Form überzuführen, die seine Anwendungsweise noch weiter vereinfacht und sie womöglich den für andere wasserlösliche Farbstoffe gebräuchlichen Färbeweisen anpaßt. Ein solcher Versuch stellt das 1892 als Indigosalz T von der Firma Kalle in den Handel gebrachte o-Nitrophenylmilchsäuremethylketon dar, das durch Einwirkung von verdünnter Natronlauge auf eine Lösung von o-Nitrobenzaldehyd in Aceton erhalten wird. Das Produkt läßt sich leicht durch Lösen in Bisulfit in eine Bisulfitverbindung überführen, die aufgedruckt und durch heiße Natronlauge passiert, den Indigo auf der Faser entstehen läßt. Das interessante Verfahren hat sich aber nicht in der Praxis halten können.

Neuerdings ist es nun S ü n d e r und B a d e r gelungen, Indigo in eine wasserlösliche und haltbare Verbindung überzuführen, die geeignet ist, dem Indigo neue Anwendungsgebiete zu erschließen.

Das Verfahren besteht darin, daß Leukoindigo durch Behandeln mit Schwefelsäureanhydrid oder solches abgebenden Substanzen als Veresterungsmittel bei Gegenwart einer tertiären Base in einen sauren Ester übergeführt wird.

Man trägt z. B. staubtrockenen Dihydroindigo bei 0° unter Luftabschluß in ein Reaktionsgemisch ein, das man durch Eintropfen von Chlorsulfonsäure in eine Lösung von Dimethylanilin in Chlorbenzol erhält. Nach einiger Zeit erwärmt man auf 60°. Darauf macht man mit Natronlauge alkalisch, destilliert das Lösungsmittel und Dimethylanilin ab, dampft die zurückbleibende Flüssigkeit ein, salzt schließlich das Natronsalz des sauren Esters aus, filtriert und trocknet.

Das erhaltene Produkt ist ein fast farbloses Pulver,

das luftbeständig ist und sich spielend leicht in Wasser löst, durch Alkali nicht verändert und durch Mineralsäuren erst bei längerem Kochen zersetzt wird. Gelinde Oxydationsmittel in Gegenwart von Säure bilden unter Abspaltung des Säurerestes und gleichzeitiger Oxydation sofort den Indigo zurück.

Das Darstellungsverfahren und die Anwendungsverfahren, die sich auf die Rückbildung des Indigos aus dem auf der Faser befindlichen Ester beziehen, sind in den verschiedensten Ländern patentiert oder zum Patent angemeldet.

Das aus Indigo erhaltene neue Produkt wird neuerdings gemeinschaftlich von den Firmen Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Farbenfabriken Leverkusen, Höchster Farbwerke und Durand & Huguenin, Basel, unter der Bezeichnung Indigosol 0 in den Handel gebracht und kann in der Baumwoll- und Leinenfärberei, im Kattundruck und in der Wollfärberei verwendet werden.

Zur pflanzlichen Faser hat Indigosol 0 wegen seines stark sauren Charakters keine direkte Verwandtschaft, wie sie die direktziehenden Farbstoffe, die Küpenfarbstoffe und auch Indigo in Form ihrer Leukoverbindung besitzen. Man arbeitet deshalb beim Färben von Baumwollgarn und -stückware in der Weise, daß man das Material mit der wässrigen Lösung des Indigosols klotzt oder präpariert, darauf die Ware trocknet und nun durch ein Bad passiert, in dem die Spaltung des Esters und gleichzeitig die Oxydation eintritt. Als Oxydationsmittel können Ferrichlorid, Nitrit, Bichromat oder Chlorat benutzt werden.

Man arbeitet z. B. mit Eisenchlorid in der Weise, daß man die Ware mit 25—150 g Indigosol 0 im Liter klotzt, alsdann trocknet und bei 30—50° in einer Lösung von 20—50 g Ferrichlorid 36 % und 20—50 g Schwefelsäure 66° Bé im Liter entwickelt. Bei dem Nitritverfahren klotzt man mit einer Lösung von Indigosol 0 und Nitrit, trocknet und entwickelt bei gewöhnlicher Temperatur in einer Lösung von 20—50 g Schwefelsäure im Liter. Auch durch Klotzen unter Zusatz von Bichromat und nachträgliches Behandeln in einem schwefelsauren oxalsäuren Bad kann die Anwendung vor sich gehen. Will man nach dem Dämpfverfahren arbeiten, so klotzt man mit einer Lösung, die neben Indigosol 0 noch oxalsaures Natron und als Sauerstoffüberträger vanadinsaures Ammonium enthält, trocknet und dämpft 2—5 Minuten. Erhöht man die Menge des vanadinsauren Ammons, so tritt die Entwicklung auch schon beim Verhängen im feuchtwarmen Raum ein.

Die so erhaltenen Färbungen auf Baumwolle, sei es Garn oder Stück, besitzen gegenüber einer Küpenfärbung den Vorzug einer besseren Reibechtheit und zeigen eine viel bessere Durchfärbung, was bei harten Zwirnen, Stickgarnen und vor allem in der Stückfärberei bei schwerer Stückware, wie z. B. Bauernleinen von großem Wert ist. Auch der Umstand, daß man durch Erhöhung der Konzentration der Klotzlösung in einer Operation dunkle Färbungen erzielen kann, ist ein wesentlicher Vorteil gegenüber der Indigoküpenfärberei, in der man dunkle Töne nur durch eine entsprechend große Zahl von Zügen herstellen kann, wobei die so erhaltenen Färbungen um so mehr abreiben, je tiefer der Farbton ist. In der Apparatfärberei, also beim Färben von loser Baumwolle im Packsystem, sowie beim Färben von Cops, Kreuzspulen und Kettbäumen sind bisher befriedigende

Resultate nicht erzielt worden, was wohl daher rührt, daß im Entwicklungsbad durch die Flottenzirkulation das noch nicht entwickelte Indigosol, welches, wie schon erwähnt, keine Affinität zur pflanzlichen Faser besitzt, von der Faser heruntergespült wird, ehe die Spaltung und Oxydation und damit die Fixierung eintritt.

Sehr interessant und mannigfaltig ist die Verwendung des Indigosols im Kattundruck. Im direkten Druck hat es vor dem gewöhnlichen Indigodruck den Vorteil, daß die Drucke nicht gedämpft zu werden brauchen; es ist für sich allein oder in Verbindung mit Eisfarben, die ebenfalls nicht gedämpft werden, mannigfaltiger Anwendung fähig. Infolgedessen wird auch das vorhin erwähnte Dämpfverfahren für den direkten Druck von Indigosol weniger Interesse bieten, weil dadurch der Hauptvorteil des Produktes, daß man es ohne zu dämpfen fixieren kann, verloren gehen würde.

Man arbeitet im direkten Druck nach dem Nitritverfahren, indem man mit der Natriumnitrit enthaltenden Druckfarbe aufdruckt, trocknet und darauf etwa 15 Sekunden in verdünnter Schwefelsäure (30 g konzentrierte Schwefelsäure im Liter) bei 25–30° entwickelt. Bei Mitverwendung von Eisfarben wird die Ware vorher in üblicher Weise naphtholiert, alsdann bedruckt und gesäuert.

Für den Handdruck wird Indigosol 0 nicht ohne Bedeutung sein. Bekanntlich bietet die Verwendung von Küpenfarben im Handdruck gewisse Schwierigkeiten, da es in vielen Fällen praktisch nicht möglich ist, die mit der Hand gedruckte Ware an demselben Tag zu dämpfen, und sich daher das mit den Küpenfarbstoffen aufgedruckte Hydrosulfit auf der Ware im warmen Druckraum zersetzt und seine Reduktionskraft verliert, so daß eine ungenügende Fixierung der Farben eintritt. Diese Schwierigkeit kann bei Indigosol 0 nicht eintreten, weil die bedruckten Stoffe beliebig lange vor der Entwicklung liegen bleiben können. Als Kombinationsfarben kommen auch hier die ein Dämpfen nicht erfordernden Eisfarben in Betracht.

Auch im Garndruck, wo die Küpenfarbstoffe aus apparativen Schwierigkeiten wenig Eingang gefunden haben, ist Indigosol für die Erzeugung von echten, blauen Tönen von Interesse.

Für den Blaudruckartikel ist Indigosol ebenfalls verwendbar, weil es sich gut reservieren läßt, und seine Anwendung namentlich dadurch, daß man mit ihm beliebig tiefe Färbungen in einer Operation herstellen kann, eine Arbeitsersparnis gegenüber der Anwendung von Indigo bedeutet.

Für den Weißätzartikel kann Indigosol ebenfalls Verwendung finden.

Von größerem Interesse wird Indigosol für die Erzeugung von Buntreserveeffekten werden, weil man hier Effekte erzielen kann, die nur zum Teil auf anderem Wege in Kombination mit Indigo erzielt werden können.

Ebenso interessant wie die Verwendungsmöglichkeit des Indigosols in der Baumwollfärberei und -druckerei ist sein Verhalten in der Wollfärberei. Während das Produkt zur pflanzlichen Faser, wie schon erwähnt, keine Affinität zeigt, besitzt es als Schwefelsäureester zur Wollfaser eine starke Affinität, so daß es hier bei seiner Beständigkeit wie ein saurer Wollfarbstoff aufgefärbt werden kann, oder wie ein Entwicklungsfarbstoff, der nach dem sauren Auffärben in einem frischen Bad entwickelt werden muß. Die Entwicklung erfolgt in diesem unter Zusatz von Schwefelsäure und etwa ein Fünftel Nitrit von der angewendeten Indigosolmenge durch Erwärmen auf 20–30° während  $\frac{1}{2}$ –1 Stunde.

Bei seiner guten Löslichkeit ist Indigosol für die Zwecke der Apparatefärberei zu verwenden. Es gilt

dies vor allem für die Kammzugfärberei, wo bekanntlich die Verwendung von Indigo erhebliche Schwierigkeiten bietet. Selbst hartgewickelte Bobinen lassen sich mit Indigosol leicht durchfärben und nachher durch Nitrit oder Kaliumbichromat entwickeln. Das gleiche gilt vom Färben von loser Wolle im Kessel oder in Apparaten, auch in der Wollgarnfärberei wird sich das Produkt da einführen lassen, wo auf hohe Echtheit der Färbungen Wert gelegt wird. In der Stückfärberei wird Indigosol ebenfalls Verwendung finden, weil man mit seiner Verwendung egale und durchgefärbte Färbungen selbst in dunklen Tönen erzielen kann. Auch für den Vigoureuxdruck ist Indigosol von Wert, wobei man zuerst Indigosol aufdruckt, darauf dämpft und mit Nitrit und Schwefelsäure bei 35° entwickelt.

Bekanntlich ist Indigo im Gegensatz zu seinen Färbungen auf der pflanzlichen Faser in den Wollfärbungen noch heute von unerreichter Echtheit. Wenn trotzdem seine Verwendung in der Wollindustrie gegen früher nicht mehr so groß ist, so liegt es vor allem mit an dem Umstand, daß es schwierig ist, ihn in der Apparatefärberei und in der Stückfärberei zur Verwendung zu bringen, während er heute noch in der Wollechtsfärberei zum Färben von loser Wolle für Uniformtuche usw. ein viel benutzter Farbstoff ist. Der Umstand aber, daß Indigosol sowohl in der Apparatefärberei, der Kammzugfärberei als in der Stückfärberei eine so leichte Anwendungsweise hat und seine Färbungen dabei alle Vorzüge einer reinen Indigofärbung besitzen, teilweise, wie z. B. in der Durchfärbung, der Egalität und Reibechtheit, sie sogar übertreffen, eröffnet dem Indigosol ein weiteres Anwendungsgebiet in der Wollfärberei.

Für die Praxis wäre noch die Frage zu streifen, wie man Indigosolfärbungen zur Erzielung von Mischfarben, wie Grün, Braun, Modetönen usw. nuancieren kann. Man kann dies tun, indem man Indigosol auf Wolle zusammen mit solchen echten Farbstoffen auffärbt, die durch das verwendete Oxydationsmittel nicht beeinflusst werden, oder mit Chromentwicklungsfarbstoffen, bei denen man zu ihrer vollen Umsetzung die Temperatur des Oxydationsbades höher treiben muß, als es zur Entwicklung des Indigosols allein notwendig wäre.

Noch größere Aussichten eröffnen sich aber für die Anwendung des Indigosols aus dem Indigo sowohl in der Wollfärberei als auch in der Baumwollfärberei und Kattundruckerei dadurch, daß die Methode der Veresterung nicht auf Indigo allein beschränkt ist, sondern sich auf andere Hydroküpenfarbstoffe mit gewissen Abänderungen der Arbeitsbedingungen übertragen läßt. Nicht nur indigoide Farbstoffe, wie Indigo, Thioindigo und ihre Derivate, auch Chinonarylidküpenfarbstoffe, die als Helindongelb, -braun usw. heute eine wichtige Rolle in der Wollechtsfärberei spielen, und die Anthrachinonküpenfarbstoffe, deren wichtigster Repräsentant das Indanthrenblau ist, lassen sich in Schwefelsäure-Enolester von ähnlichen Eigenschaften wie das Indigosol überführen, die in gleicher Weise wie dieses auf Wolle und Baumwolle Anwendung finden können. So kann das sonst auf Wolle nicht anwendbare Indanthrenblau auch auf Wolle gefärbt werden, und man kann mit den Solverbindungen der anderen Küpenfarbstoffe alle möglichen gemischten und ungemischten Farbtöne herstellen.

Es eröffnet sich mit diesen neuen Produkten eine weite Perspektive für die einfache Anwendung der echten Küpenfarbstoffe auf allen Gebieten der Färberei und Druckerei, und es ist zu erwarten, daß vor allem der alte Indigo in seinem neuen Gewande sich erneuter Beliebtheit erfreuen wird. [A. 175.]