

den alleinigen Hebel für den Kreislauf der Reactionen, für die „Weberchiffchen“-Rolle der salpetrigen Verbindungen sucht, als welche im Gloverthurm hauptsächlich NO, in der Kammer hauptsächlich  $N_2O_3$  (anfänglich neben NO) functioniren, so wird man doch zugeben müssen, dass die von ihm zuerst nachgewiesene Rolle der Abkühlung an den Bleiwänden eines der wichtigsten Momente für das Verständniss des Bleikammerprocesses ist, und dass seine an Beobachtungen und scharfsinnigen Folgerungen ungemein reiche Arbeit die früheren Leistungen in diesem Felde in höchst wesentlicher Weise ergänzt und fortführt.

Auch die von Sorel zur Verminderung des Kammerraumes gemachten Vorschläge sind sehr beachtenswerth. Sie treffen in manchen Beziehungen mit Ideen zusammen, die ich selbst schon seit einiger Zeit gefasst und die ich schon vor Kenntniss seiner Arbeit in einer von der seinigen etwas verschiedenen, nach meiner Ansicht zweckmässigeren Weise entwickelt hatte. Hierüber werde ich mir erlauben, in kurzer Zeit Mittheilungen zu machen.

## Zur Werthbestimmung des Indigo.

Von

M. Hönig.

Aus dem chem. Laboratorium des Prof. Habermann, techn. Hochschule Brünn.

Die verschiedenen Methoden, welche bisher zur Werthbestimmung des Indigo in Vorschlag gebracht wurden — sie streben zumeist nur die Ermittlung des Indigotins (Indigblaues) an — sind wiederholt kritisch beleuchtet worden und das Urtheil über dieselben ist kürzlich von E. v. Cochenhausen in einer sehr vollständigen Zusammenstellung<sup>1)</sup> folgendermassen zusammengefasst worden:

Die Methoden, welche auf die Reduction des Indigblaues zu Indigweiss und Bestimmung des aus dem letzteren wiederum dargestellten Indigblaues beruhen, geben zu niedrige Resultate, weil wahrscheinlich ein Theil des Indigweisses noch weiter reducirt wird zu Verbindungen, welche durch Behandeln mit Luft nicht wieder in Indigblau verwandelt werden können. Nach den Versuchen von Ullgren erhält man, einerlei ob zur Reduction Eisenvitriol oder Traubenzucker verwendet worden ist, übereinstimmende Resultate, welche jedoch immer um etwa 18 Proc. zu niedrig ausfallen.

Trotzdem können dieselben den Werth eines Indigos, welcher in der Küpenfärberei verwendet werden soll, angeben, weil bei dieser Art der Färberei dieselben Reductionsmittel wie bei der Werthbestimmung in Anwendung kommen. Durch die Oxydationsmethoden wird der Werth des Indigo zu hoch gefunden, weil in allen Indigosorten des Handels und den minderwerthigen Carminen immer neben dem Indigotin Stoffe vorhanden sind, welche ebenfalls auf die Oxydationsmittel einwirken.

Demnach mangelt es uns bisher an einer zuverlässigen Methode, welche gestattet, den Gehalt einer Indigosorte an Indigotin mit einer wenigstens für technische Zwecke ausreichenden Genauigkeit festzustellen, und ich glaube mit dem im Nachfolgenden zu beschreibenden Verfahren diese Lücke in befriedigender Weise ausfüllen zu können.

Dasselbe stützt sich auf die einerseits von Aguyar und Bayer<sup>2)</sup>, andererseits von Wartha<sup>3)</sup> festgestellte Thatsache, dass Anilin sowohl wie Nitrobenzol im siedenden Zustande ziemlich gute Lösungsmittel für Indigotin darstellen. Unter Einhaltung gewisser Bedingungen kann man nun, wie ich gefunden habe, mit Hilfe der genannten Flüssigkeiten das Indigotin leicht vollständig in Lösung überführen und aus derselben nahezu sämtliches Indigotin in wohl ausgebildeten, reinen Krystallen gewinnen. Mit dem Indigotin gehen die meisten anderen organischen Gemengtheile des käuflichen Indigo, wie Indigoroth, Indigobraun u. dgl. mit in Lösung, und zwar viel rascher als das erstgenannte, so dass bei langsamer Auslaugung die ersten ablaufenden Flüssigkeiten zunächst braun, dann roth und später erst rein blau gefärbt erscheinen. Diese neben dem Indigblau mit in Lösung überführten Beimengungen bleiben aber unter den Bedingungen, die behufs Abscheidung des Indigotins eingehalten werden, vollständig in Lösung und bieten der Trennung von dem letzteren keinerlei Schwierigkeiten.

Um mit den genannten Lösungsmitteln in verhältnissmässig kurzer Zeit eine vollständige Auslaugung des Indigblau bewirken zu können, müssen folgende Bedingungen eingehalten werden: Der Indigo muss in feingepulvertem, trockenem Zustande und durch ein indifferentes Vertheilungsmaterial stark verdünnt zur Anwendung gelangen. Die Dämpfe des Anilins oder Nitrobenzols müssen möglichst heiss zur Einwirkung kommen und um dieser Forderung Rechnung tragen zu können, muss das Vertheilungsmaterial so gewählt werden, dass es dem Abfliessen der condensirten Flüssigkeiten einen thunlichst geringen Filtrationswider-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 157 S. 366.

<sup>2)</sup> Ber. deutsch. G. 1881 S. 384.

<sup>3)</sup> M. Textil 1888 No. 8 bis 10.

stand entgegengesetzt; durch die stetig und rasch nachrückenden Dämpfe wird es dann leicht ermöglicht, die Temperatur im Extractionsraum nahe dem Siedepunkte der angewendeten Flüssigkeit zu erhalten.

Um nun, gestützt auf diese Thatsachen, in einem Indigo die Menge des Indigotins einfach und schnell bestimmen zu können, verfährt man am zweckmässigsten in folgender Weise: Von dem gepulverten und durch ein feines Beuteltuch gesiebten, lufttrockenen Indigo werden 0,5 bis 0,8 g mit dem 3 bis 4-fachen Volumen Bimssteinsand, der ungefähr eine Korngrösse von 1 mm besitzt, möglichst gleichförmig gemischt. Der zur Verwendung gelangende Sand wird entweder mittelst Siebe oder durch Schlämmen vollständig von

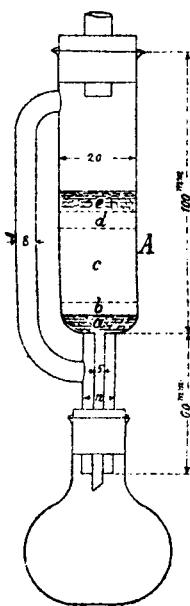


Fig. 112.

allem Staub befreit, sodann ausgeglüht und in einem Mischfläschchen mit gut eingeriebenem Glasstöpsel mit dem Indigo gemengt. Ich verfähre hierbei stets in der Weise, dass ich zunächst das Wägeröhrchen mit der zum Mischen notwendigen Menge von Bimssteinstand als Tara auf die Waage bringe, hierauf den Indigo einwäge, wobei er möglichst gleichförmig auf die Oberfläche des Sandes ausgebreitet wird und sodann, nachdem das Ganze  $\frac{1}{2}$  Stunde lang bei 100 bis 110° getrocknet wurde, durch leichtes Drehen des

Mischfläschchens um seine horizontale Achse

den Inhalt desselben gleichmässig mische. Auf diese Weise bleiben nur sehr geringe Mengen von Indigo an den Wänden des Fläschchens haften, die sich durch Nachspülen mit etwas Sand von geringerer Korngrösse, als früher angegeben, vollständig entfernen lassen. Die so hergestellte Mischung wird sammt dem Spülsand in den vollständig trocken gemachten Extractionsapparat eingefüllt, der, wie die beigegebene Abbildung zeigt, einen im verkleinerten Maassstabe ausgeführten Zulkowsky-Wolfbauer'schen Apparat darstellt, dessen zweckmässigste Grössenverhältnisse durch die eingezeichneten Ziffern versinnlicht werden<sup>4)</sup>. Zu unters im

Extractionszylinder A (Fig. 112) kommt ein loser Baumwollbausch a, auf denselben eine schmale Schicht b von reinem Mischsand, hierauf die nach dem Früheren hergestellte Mischung c, welche nach dem Einfüllen durchentsprechendes Drehen und Wenden des Apparates möglichst gleichförmig gelagert wird, sodann der Spülsand d und als Abschluss wieder ein locker aufgelegter Baumwollpfropf e. Alle diese Schichten zusammen sollen den Raum A höchstens zu  $\frac{2}{3}$  ausfüllen, so dass die Höhe der Füllung im Ganzen höchstens 5 cm ausmacht.

Die beschickte Vorrichtung wird nun einerseits direct mit einem stehenden Rückflusskühler, andererseits mit einem Kochkölbchen mit Hilfe von gut passenden Korken verbunden<sup>5)</sup>; in letzteres bringt man ungefähr 50 cc vollkommen wasserfreies Anilinöl oder Nitrobenzol und trägt dafür Sorge, dass der Apparat in thunlichst senkrechter Lage angebracht wird. Anfänglich wird durch entsprechendes Regeln der Heizflamme die Flüssigkeit im Kölbchen im mässigen Sieden erhalten, bis die Dämpfe derselben sich im oberen Theile des Apparates zu verflüssigen beginnen; diese Vorsicht ist darum geboten, weil sonst durch zu plötzlich herbeigeführte Temperaturänderungen sehr leicht ein Springen des Apparates an den Löthstellen eintreten kann. Die zuletzt angedeutete Gefahr besteht auch, wenn wasserhaltiges Anilin oder Nitrobenzol zur Verwendung gelangt. Sobald die Dämpfe sich im oberen Theile des Apparates zu verflüssigen beginnen, wird die Flüssigkeit im Kölbchen in recht lebhaftes Sieden gebracht, damit die Dämpfe so heiss als möglich mit der Probe in Berührung gelangen. Je höher auf diese Weise die Temperatur gesteigert werden kann, desto rascher und vollkommener wird das Indigotin gelöst und um so tiefer blau gefärbt erscheint die abfliessende Lösung. Die rasche Steigerung der Temperatur und ihr Festhalten auf einer bestimmten Höhe wird wesentlich dadurch unterstützt, dass die Flüssigkeit so schnell, als nur überhaupt erreichbar, zum Abfluss gelangt, um stets durch frisch nachrückende Dämpfe ersetzt werden zu können. Aus diesem Grunde empfiehlt es sich, als Vertheilungsmaterial einen porösen Sand (am besten Bimssteinsand) von nicht zu geringer Korngrösse zu wählen und dafür Sorge zu

<sup>5)</sup> Zweckmässiger wird es sein, nach dem Vorschlage von F. M. Horn, S. 33 d. Z., den Extractionsapparat in das Kochkölbchen eingeschliften zur Anwendung zu bringen, da die Korkverbindungen namentlich durch Anilin sehr stark angegriffen werden.

<sup>4)</sup> Derartige Apparate liefert in vorzüglicher Ausführung die Firma J. W. Rohrbeck's Nachfolger Wien, Kärntnerstrasse 59.

tragen, dass bei der Einfüllung der Mischung nicht durch ungleichmässige Lagerung an irgend einer Stelle ein zu grosser Filtrationswiderstand erzeugt wird. Eine zu dichte Lagerung der Probe kennzeichnet sich in der Regel daran, dass die Flüssigkeit sich über dem Sande in mehr oder weniger hoher Schicht aufammelt, wodurch eine stärkere Abkühlung und damit ein vermindertes Lösungsvermögen derselben für das Indigotin bedingt ist. Um die Abkühlung des Apparates durch Strahlung wesentlich zu vermindern, ist es sehr zweckmässig, den Behälter A mit einem Flanellappen, welcher einfach mit einer Heftnadel zusammengehalten wird, zu umhüllen.

Nach  $1\frac{1}{2}$  bis längstens 2 Stunden ist selbst bei stark verunreinigten Indigosorten die Auslaugung so weit vorgeschritten, dass der Mischungssand in der Ausdehnung, als er sich dem Auge darbietet, vollständig ausgewaschen erscheint, an keiner Stelle glänzende, dunkel gefärbte Punkte oder grössere Flecken zeigt; die ablaufende Flüssigkeit besitzt dann eine nahezu wasserhelle oder schwach blaue Färbung. In jedem Falle wird jetzt die Auslaugung unterbrochen, der Apparat soweit abkühlen gelassen, dass man den Aufsatz A von dem Kochkölbchen trennen kann, die vom Sande zurückgehaltene Flüssigkeit mit Hilfe von 95 proc. Alkohol, den man in kleinen Antheilen 2 bis 3 Mal aufgiesst, vollständig verdrängt und der so gewonnene anilinhaltige, in der Regel schwach blau gefärbte Waschkalkohol für spätere Arbeiten aufgesammelt. Man entleert nun den Inhalt des Aufsatzes A, welcher in Form eines zusammenhängenden Cylinders herausgleitet, auf eine kleine Porzellanschale und zertheilt denselben mit Hilfe eines Platinspatels, wobei sich im Inneren der Probe etwa unausgelaugt gebliebene Antheile durch ihre schwarzblaue Färbung deutlich bemerkbar machen. Der Sand, die Baumwollpfropfen und der entleerte Apparat werden hierauf in einem auf 105 bis 110° vorgeheizten Luftbad getrocknet, was in ungefähr  $\frac{1}{2}$  Stunde bewerkstelligt ist, die getrocknete und zertheilte Masse ohne Verlust neuerlich in den Aufsatz A eingefüllt, wieder möglichst gleichförmig vertheilt und, sobald der Apparat zusammengesetzt ist, die Auslaugung von Neuem in Gang gebracht. Nach Verlauf von 15, längstens 30 Minuten läuft jetzt die Lösung ganz wasserhell ab und die Auslaugung erscheint vollkommen beendet. Man überzeugt sich hiervon, indem man den Sand, wie früher, mit Alkohol wäscht, trocknet und dann ausglüht. Jede Spur von ungelöst gebliebenem Indigotin

verrätth sich hierbei durch das Auftreten von rothviolettgefärbten Dämpfen.

Die in dem Kochkölbchen enthaltene, zumeist tief schwarzblau gefärbte Anilin- bez. Nitrobenzollösung wird durch Abdestilliren möglichst eingeeengt. In der Regel gelingt es nicht, das Volumen der Flüssigkeit unter 15 bis 10 cc herabzubringen, da bei dieser Concentration durch das krystallinisch ausgeschiedene Indigotin ein heftiges Stossen eintritt. Nach dem vollständigen Erkalten des Destillationsrückstandes wird sein Volumen durch Entleeren desselben in ein entsprechend kleines Messgefäss annähernd genau bestimmt, um mit Hilfe des ermittelten Löslichkeitscoefficienten von Indigotin in Anilin oder Nitrobenzol bei gewöhnlicher Temperatur die Menge des noch in Lösung befindlichen Indigotins feststellen zu können.

Auf Grund von wiederholt angestellten Versuchen werden

von je 10 cc Anilin bei gewöhnl. Temp. 13 mg  
- - 10 cc Nitrobenzol b. gew. - 21 -

Indigotin in Lösung gehalten. Mit Rücksicht auf dieses geringe Lösungsvermögen genügt es daher, wenn man das Volumen des Destillationsrestes bis auf 1 cc genau ermittelt, da hierdurch ein Fehler von  $\pm 1,3$  mg bedingt ist, der procentisch ausgedrückt, das Resultat der Bestimmung um 0,2 bis 0,3 beeinflussen kann. Hervorgehoben sei ferner noch, dass die im Anilin oder Nitrobenzol bei gewöhnlicher Temperatur in Lösung erhaltenen Indigomengen selbst beim Verdünnen der Lösungen mit dem 10-fachen Volumen an Alkohol nicht im Gerinsten gefällt werden.

Der vollständig erkaltete und abgemessene Rückstand wird hierauf mit dem 5 bis 6fachen Volumen an starkem Alkohol verdünnt — man verwendet hierzu die bei der Verdrängung des Lösungsmittels gewonnenen alkoholischen Waschwässer — sodann durch ein bei 110° getrocknetes und gewogenes Filter oder Asbestfilterröhrchen filtrirt und solange mit Alkohol gewaschen, bis dieser nicht mehr braun, sondern schwach blassblau gefärbt, abzulaufen beginnt. Das Filtriren und Waschen geht ausserordentlich leicht und rasch von Statten und das auf dem Filter zurückbleibende Indigotin stellt sehr schön ausgebildete, mit dem charakteristischen, prächtigen Kupferschimmer versehene Krystalle dar; diese werden bei 110° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, dann gewogen. Zu dem so gefundenen Gewicht wird selbstverständlicherweise jene Menge hinzugeschlagen, die auf Grund der oben angegebenen Löslichkeitscoefficienten, als in

dem abgemessenen Flüssigkeitsvolumen gelöst enthalten angenommen werden muss.

Es ist für den Verlauf der Untersuchung ziemlich gleichgiltig, ob man Anilin oder Nitrobenzol zur Anwendung bringt. Ein Unterschied besteht nur insofern, als bei Verwendung des Nitrobenzols etwas schöner ausgebildete Krystalle erhalten und die Korkverbindungen weniger angegriffen werden. Beim Auslaugen mit Anilin werden die Korkstöpsel derart weich, dass sie nach 2- bis längstens 3maligem Gebrauch ausgewechselt werden müssen. Trotzdem habe ich bei meinen Versuchen dem Anilin den Vorzug gegeben, da mir das Arbeiten mit Nitrobenzol physisches Unbehagen bereitete.

Bemerkt sei ferner noch, dass es stets wünschenswerth erscheint, mit dem erhaltenen Indigotin eine Aschenbestimmung auszuführen, da die Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, dass trotz des unten angebrachten Baumwollbausches etwas Staubsand mit hinabgespült wird. Bei den vielfachen von mir ausgeführten Bestimmungen habe ich einen Aschengehalt von höchstens 0,7 Proc. gefunden.

Aus den im Nachstehenden zusammengestellten Untersuchungen ergibt sich ferner, dass die auf ein und dieselbe Probe bezüglichen Versuchsergebnisse unter einander eine befriedigende Übereinstimmung aufweisen.

	I. Proc.	II. Proc.	III. Proc.
Indigotin (nach Fritzsche's			
Methode gereinigt) . . . . .	94,72	95,25	—
Gereinigter Handelsindigo . . . . .	86,45	87,12	87,36
Javaindigo I . . . . .	67,56	67,83	68,29
II . . . . .	59,52	59,50	—
Bengalindigo II . . . . .	53,61	53,97	54,53
III . . . . .	47,65	48,12	—
Kurpah . . . . .	49,38	49,87	—

Das im Vorstehenden beschriebene Verfahren eignet sich natürlich auch zur raschen und bequemen Darstellung von reinem Indigotin, besonders wenn man die durch Auslaugung gewonnenen Krystalle einer neuerlichen Behandlung im Extractionsapparate, aber ohne Zuhilfenahme irgend eines Vertheilungsmaterials, unterwirft. So erhaltene Krystallisationen erwiesen sich als sogut wie aschenfrei und gaben bei der Elementaranalyse die für die aufgestellte Formel geltenden Werthe in sehr guter Übereinstimmung. Leider kam ich nicht in die Lage, mit diesem Präparate eine spectralanalytische Bestimmung ausführen zu können.

## Prüfung von Olein des Handels auf Leinölsäure.

Von

K. Hazura.

Granval und Valser machen im Cercle pharm. Marne No. 38 darauf aufmerksam, dass Olein mit Leinölsäure gemischt auf den Markt gebracht wird und dass solches Olein, in Wollspinnereien zum Anfetten von Wolle angewendet, grosse Unbequemlichkeiten verursacht hat. Sie geben auch einige Anhaltspunkte, wie in einem solchen Olein die Leinölsäure nachgewiesen werden kann.

Wenn ich auch nicht daran zweifle, dass in vielen Fällen die angegebenen Prüfungen genügen werden, so glaube ich doch, ein Verfahren angeben zu können, welches nur in dem Falle versagt, wenn die Beimengungen von Leinölsäure unter 1 Proc. fallen.

Dasselbe gründet sich auf folgende That-sachen:

1. Olein enthält der Hauptsache nach Ölsäure  $C_{18}H_{34}O_2$  und geringe Mengen von Linolsäure  $C_{18}H_{32}O_2$  und gibt bei der Oxydation seiner alkalischen Lösungen mit Lösungen von Kaliumpermanganat als feste Oxydationsproducte die bei  $137^\circ$  schmelzende, in Wasser und Äther fast unlösliche Dioxystearinsäure  $C_{18}H_{34}O_2(OH)_2$ , die bei  $173$  bis  $175^\circ$  schmelzende, in Wasser sehr schwer, in Äther dagegen unlösliche Tetraoxystearinsäure (Sativinsäure)  $C_{18}H_{32}O_2(OH)_4$  und die in Äther und Wasser leicht lösliche Azelaänsäure  $C_9H_{16}O_4$ .

2. Die Leinölsäure besteht aus geringen Mengen von Ölsäure  $C_{18}H_{34}O_2$ , aus Linolsäure  $C_{18}H_{32}O_2$  und der Hauptmenge nach aus Linolen- und Isolinolensäure  $C_{18}H_{30}O_2(OH)_6$ . Bei der Oxydation alkalischer Lösungen von Leinölsäure mit Lösungen von Kaliumpermanganat entstehen als feste Oxydationsproducte Dioxystearinsäure  $C_{18}H_{34}O_2(OH)_2$ , Tetraoxystearinsäure  $C_{18}H_{32}O_2(OH)_4$ , zwei Hexaoxystearinsäuren  $C_{18}H_{30}O_2(OH)_6$  und Azelaänsäure. Die eine von den Hexaoxystearinsäuren, die bei  $203^\circ$  schmelzende Linusinsäure, ist in Wasser schwer, in Äther vollkommen unlöslich; die zweite, die Isolinusinsäure, ist in Wasser leicht löslich, dagegen unlöslich in Äther. Ihr Schmelzpunkt liegt bei  $173^\circ$ .

Die auf diesen That-sachen fussende Untersuchungsmethode des Oleins ist folgende:

50 g des fraglichen Oleins werden mit  
38°