

Über
die Bestimmung des Indigotins im Indigo.
Von

Ed. Donath und Rob. Strasser.

[Schluss von S. 13.]

Voeller's Abhandlung war es wesentlich, welche uns veranlasste, die Indigotinbestimmung im Indigo, mit welcher sich der eine von uns (Donath) schon seit vielen Jahren beschäftigte, von einem anderen Standpunkte wieder in Angriff zu nehmen und es ist uns, wie wir sagen können, gelungen, ein Verfahren zur Bestimmung des Indigotins im Indigo ausfindig zu machen, welches allen billigen Anforderungen vollständig entspricht und binnen höchstens 3 Stunden ein verlässliches und befriedigendes Resultat erzielen lässt. Die Idee Voeller's im Auge behaltend, hatten wir zunächst vor, in dem nach der Behandlung mit den verschiedenen Reinigungsmitteln zurückbleibenden Rückstände die Menge des Indigotins nicht aus der Menge des Stickstoffgehaltes zu bestimmen, da die Bestimmung desselben immerhin eine zu langwierige Operation ist und durch Multiplikation des Stickstoffgehaltes mit 9,36 sich jeder Versuchsfehler verzehnfacht, sondern nach dem schon lange von F. Mohr angegebenen Verfahren der Titirung der schwefelsauren Indigolösung mittels Chamäleon, da wir durch schon früher angestellte Versuche mit nach der Reductionsmethode und nachheriger Sublimation erhaltenem reinen Indigo uns überzeugt hatten, dass die Einwirkung der verdünnten Permanganatlösung auf die schwefelsaure Lösung der Indigoblausulfonsäure unter leicht einzuhaltenden Bedingungen gleichmässig und glatt verläuft. Zweitens fassten wir zunächst in's Auge, behufs der rascheren und völligen Reinigung des Indigos die Extraction desselben im Soxhlet-Szombathy'schen Apparat vorzunehmen und schliesslich zu untersuchen, ob zur volumetrischen Bestimmung des Indigotins mittels Chamäleonlösung überhaupt die Entfernung sämtlicher Begleiter des Indigotins notwendig sei, und es war daher zunächst notwendig, das Verhalten derselben, also des Indigoleims, des Indigobrauns und des Indigoroths, in schwefelsaurer Lösung gegen Chamäleon festzustellen. Zu diesem Behufe mussten nun die genannten Körper in thunlichst gereinigtem Zustande dargestellt werden, und es wurden zu diesem Zwecke 2 k Bengalindigo verwendet, aus welchem wir dieselben im Wesentlichen nach dem von

Berzelius in dessen Lehrbuch beschriebenen Verfahren darstellen. Der feingemahlene Indigo wurde mit 3 proc. Schwefelsäure im Wasserbade erwärmt, nach dem Absitzen die möglichst klare braungelbe Lösung filtrirt und diese Behandlung so lange fortgesetzt, bis die Filtrate nur eine schwache Färbung besassen; unter Zusatz von einer hinreichen den Menge von kohlensaurem Baryt wurden die Flüssigkeiten eingedampft, die neutralen Lösungen dann abfiltrirt und zur Trockne gebracht. Hierbei wurde ein gelbbrauner firnissartiger Rückstand erhalten, aus dessen wässriger Lösung durch Fällung mit Alkohol wir eine Substanz erhielten, deren nähere Untersuchung wir in Angriff genommen haben. Der gesammte Rückstand jedoch wurde für unsere weiteren Versuche als „Leim“ betrachtet, obzwar er außerdem noch andere organische Substanzen und Mineralsubstanzen enthielt.

Der auf diese Weise wenigstens von dem grössten Theil des Indigoleims befreite Indigo wurde nun mit einer conc. Kalilauge⁵⁾ übergossen und gelinde erhitzt. Dabei wurde die Masse bald schwarzbraun bis schwarz und zeigte bald eine dickliche, dem Aufgequolltsein ähnliche Beschaffenheit.

Diese dickliche Flüssigkeit geht sehr schwer durch's Filter, wobei das Filtrat jedoch eine zwar intensive, aber rein braune Färbung besitzt, ohne einen Stich in's Grüne zu zeigen. Verdünnt man die Masse mit Wasser und filtrirt dann, so besitzt das Filtrat eine deutliche braungrüne bis grüne Färbung, indem das Indigotin in irgend einem Zustand mit dem Braun in Lösung gegangen ist. Die beobachteten Erscheinungen entsprechen vollständig den von Berzelius darüber gemachten Angaben; die Entziehung des Indigobrauns und die Darstellung desselben ist daher mit äusserst grossen technischen Schwierigkeiten verknüpft. Die alkalische aufgequollene Masse kann, um das Indigoblau soviel als möglich zurückzuhalten, nur im conc. Zustand durch Faltenfilter filtrirt werden, welche jedoch sich sehr bald verstopfen und in Folge dessen häufig gewechselt werden müssen. Fängt man nun den Rückstand mit Wasser zu waschen an, so läuft das Filtrat sofort

⁵⁾ Obzwar das Indigobraun selbst in verdünnten Alkalilösungen und in Ammoniak leicht löslich ist, so gelingt es doch nicht gut, dasselbe dem Indigo durch Behandlung mit diesen Agentien zu entziehen, sondern es ist zu diesem Zwecke ein längeres Erwärmen mit concentrirter Kalilauge notwendig; dies würde darauf hindeuten, dass der grösste Theil des Indigobrauns sich erst bei dieser Operation als Spaltungsproduct irgend eines Bestandtheils des Indigos bildet.

braungrün, schliesslich grün, in Folge des Durchgehens des Indigoblaus. Wenn man die alkalischen Filtrate mit Essigsäure ansäuert, so bekommt man einen schwarzbraunen, äusserst voluminösen und halbgallertigen Niederschlag, welcher neben Indigobraun noch verhältnismässig viel Indigo blau enthält; um ihn von demselben thunlichst zu befreien, wird der mit Wasser gewaschene noch feuchte Niederschlag auf dem Filter mit ammoniakalischem Wasser gelöst, die Lösung im Wasserbad zur Trockniss verdunstet, der schwarze glänzende Rückstand in Wasser gelöst, die Lösung mindestens einen Tag stehen gelassen, wobei sich ein Theil des Indigoblaus abscheidet, und die Flüssigkeit durch ein dickes Filter filtrirt.

Das Filtrat zeigt nun bereits eine weniger grüne Nuance der Färbung und wenn man nun dasselbe mit Essigsäure zur Fällung des Brauns ausäuert und sämmtlich vorher genannte Operationen das dritte Mal wiederholt, so bekommt man schliesslich eine schwarzbraune Lösung nahezu ohne jeden grünen Stich, welche man als nahezu reine Indigobraunlösung betrachten kann und aus welcher schliesslich selbes durch Essigsäure gefällt, nach dem Auswaschen mit Wasser zuerst über Schwefelsäure und dann im Luftbad bei 105° getrocknet wird. Auch dieser so erhaltene Körper ist nicht völlig frei von Indigoblau, was man deutlich nachweisen kann, wenn man denselben mit Ammoniak und etwas Zinkstaub behandelt, wobei bekanntlich das Indigoblau zu Indigoweiß reducirt wird. Man bemerkt ganz deutlich an der Oberfläche der Flüssigkeit das Auftreten der blauen Indigoblume.

Für unsere Zwecke haben wir das auf diese Weise dargestellte Indigobraun als hinreichend rein erachtet; es hat den ausgesprochenen Charakter einer Säure und zeigt sonst genau alle die von Berzelius beschriebenen Eigenschaften.

Die Elementaranalyse desselben, die jedoch in Anbetracht der nicht völligen Reinheit des untersuchten Präparates nicht als ganz vertrauenswürdig betrachtet werden kann, ergab folgende Resultate:

$$C = 52,96 \text{ Proc.}$$

$$H = 9,73 -$$

$$N = 10,14 \text{ bis } 10,67 \text{ Proc.}$$

$$O \text{ aus der Differenz} = 26,91 \text{ Proc.}$$

Nach der so bewirkten Entziehung des grössten Theiles des Indigobrauns wurde die dickliche alkalische Masse mit sehr viel Wasser verdünnt und nun im hohen Glasstutzen längere Zeit stehen gelassen, um den noch Indigoroth enthaltenden Indigo zum Absitzen zu bringen; die darüber stehende

stark blaue Flüssigkeit wurde vollständig abgegossen, der Rückstand abermals mit Wasser aufgerührt und wieder zum Absitzen gebracht. Nun wurde er mit etwas Essigsäure angesäuert, um besser filtrirbar zu werden, dann auf's Filter gebracht, gewaschen und an der Luft trocken werden lassen. Hierauf wurde er in einem geräumigen Kolben mit 96 Proc. Weingeist mittels des Rückflusskühlers wiederholt ausgekocht, bis die anfangs intensiv rothen Lösungen heller wurden, aus den vereinigten alkoholischen Lösungen der Weingeist nahezu vollständig abdestillirt, der flüssige Rückstand mit Wasser versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Die intensiv rothe ätherische Lösung wurde mit Wasser gewaschen, bis letzteres vollständig farblos erschien, und dann verdunstet; der Verdunstungsrückstand stellte eine braunrothe, nicht ganz feste Masse dar, aus welcher durch Anwendung der verschiedensten Lösungsmittel das Indigoroth nicht in krystallisirter Form bewirkt werden konnte, wahrscheinlich bedingt durch verschiedene Verunreinigungen. (Die nähere Untersuchung dieses verhältnismässig in grösseren Mengen wie das Indigobraun im Indigo enthaltenen Körpers wird der eine von uns fortsetzen.)

Die auf diese Weise erhaltenen Substanzen, also Indigoleim, Indigobraun und Indigoroth, wurden nun in folgender Weise auf ihr Verhalten gegen Chamäleonlösung in schwefelsaurer Lösung geprüft; 0,1004 g Indigoleim wurde mit 25 cc conc. Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur erwärmt, die Lösung auf einen halben Liter verdünnt und nun Permanganatlösung zufliessen gelassen. Die Stärke der zu unseren Versuchen verwendeten Permanganatlösung war eine solche, dass $1 \text{ cc} = 0,0099139 \text{ g Indigotin entsprach.}$

Hierbei wurden im Ganzen 4,5 cc dieser Lösung gebraucht. Nun wurden 0,9953 g chem. r. Indigotin und 0,0503 g des Indigoleims sulfonirt und die verdünnte Lösung ebenfalls mit Permanganat titriert. Aus der verbrauchten Permanganatmenge berechnete sich die Menge von 1,0092 g Indigotin, also um 0,0139 g mehr, als vorhanden war. Der Mehrverbrauch an Chamäleonlösung entsprach genau der für den zugesetzten Indigoleim nöthigen Menge derselben. Es ist also zweifellos, dass der Gehalt an Indigoleim bei der Chamäleonmethode zu hohe Resultate hervorruft, und dass für die Anwendung dieser Methode die völlige Entfernung dieses Körpers sich als nothwendig herausstellt.

0,101 g Indigobraun wurden mit 20 cc Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur erwärmt, die Flüssigkeit mit Wasser auf

500 cc gebracht. Auf diese so erhaltene Lösung, welche das Indigobraun grösstentheils suspendirt enthält, wirkt die Chamäleonlösung äusserst schwach ein, und während bei der Titration des Indigoleims die Reaction sehr rasch und glatt verläuft, kann man im vorliegenden Fall nicht gut das Ende der Reaction beobachten, da man keine constante Färbung der Flüssigkeit erhält. Nun wurden 0,0418 g Indigotin mit 0,0511 g Indigobraun zusammen in der angegebenen Weise mit Schwefelsäure behandelt und die Flüssigkeit mit Permanganatlösung titriert. Aus der verbrauchten Chamäleonmenge wurden 1,0479 g Indigotin berechnet; ein zweiter Versuch ergab ein ganz ähnliches Resultat. Es ist deshalb ersichtlich, dass das Indigobraun auf die Bestimmung des Indigotins mittels Chamäleon nahezu gar keinen Einfluss ausübt.

Mit Indigoroth wurden die Versuche in gleicher Weise angestellt. 0,9844 g Indigotin mit 0,0553 g Indigoroth gaben bei der Titration der sulfonirten Lösung mit Chamäleon 1,0013 g, demnach um 0,061 g Indigotin zuviel. Drei weitere Versuche ergaben ähnliche Resultate und es ist deshalb zweifellos, dass das Indigoroth ebenfalls bei der Chamäleonnmethode zu hohe Resultate veranlasst. Aus dem Angeführten ergibt sich also schliesslich, dass zur Bestimmung des Indigotins im Indigo durch Titration der sulfonirten Lösung mit Chamäleon blos die völlige vorherige Entfernung der als Indigoleim und Indigoroth angesprochenen Substanzen nothwendig ist, während die Extraction des Indigobrauns, da letzteres die Resultate kaum beeinträchtigt, nicht nothwendig erscheint.

Nachdem wir eine Reihe von Versuchen unternommen hatten, um festzustellen, auf welche Weise den angeführten Bedingungen am leichtesten entsprochen werden könne, haben wir schliesslich folgende Methode der Ausführung der Indigotinbestimmung als die zweckmässigste gefunden.

1 g des feinst zerriebenen Indigos wird in einem mit Glasstopsel verschliessbaren Wägefläschchen abgewogen und in demselben mit dem 4fachen Volum gut ausgeglühten Bimsteinsandes von ungefähr 1 mm Korngrösse durch Drehen und Schütteln des Fläschchens innig gemengt. In einen Soxhlet-Szombathy'schen Extractions-Apparat (Länge des oberen Rohres 18 cm, Durchmesser 3,5 cm) bringt man nun zu unterst eine festgestopfte Asbestschicht, sodass dieselbe die seitliche Abflussoffnung des Rohres gerade gut verschliesst, doch nicht zu weit in das Rohr selbst hineinragt, da sonst leicht später

bei der Extraction Verstopfungen eintreten können. Die Asbestschicht muss den höchsten Punkt des seitlichen Abflussrohres ein wenig überragen; auf dieselbe kommt dann eine dünne Schicht Bimsteinsand, dann das Gemenge von Indigo und Bimsteinsand und dann der Sand, mit welchem man das Mischfläschchen ausgespült hat. Die ganze Füllung des Extractionsrohres hat etwa die Höhe von 5 cm. Man verbindet nun dasselbe unten mit einem destill. Wasser enthaltenden Kochkolben und oben mit einem Liebig'schen Kühler, dessen Kühlrohr an einem Ende behufs Nachgiessens von Flüssigkeiten zweckmässig etwas trichterförmig erweitert ist. Man bringt nun zunächst das Wasser im Kolben zum lebhaften Sieden, und wenn sich Wasser bis zu einer gewissen Höhe im Extractionsrohr condensirt hat, lässt man von oben durch das Kühlrohr etwas verdünnte Salzsäure einfließen. Nach längstens 15 Min. langem Sieden, eventuell nochmaligem Zufliessenlassen verdünnter Salzsäure ist der Leim vollständig extrahirt, und man wäscht die entleimte Masse durch Einfliessenlassen von heissem Wasser in das Extractionsrohr dann völlig aus. Man entfernt den Kolben, welcher die salzaure Leimlösung enthält, und setzt das Extractionsrohr auf einen Kolben, der zur Hälfte mit einem Gemenge von 4 Th. Alkohol und 1 Th. Äther beschickt ist; durch Einstellen des Kolbens in ein zuvor schon zum Sieden gebrachtes Wasserbad wird nun das Indigoroth vollständig extrahirt, was man daran erkennt, dass die anfangs intensiv braunrothe Flüssigkeit aus dem Extractionsrohr farblos, höchstens kaum bemerkbar bläulich gefärbt, abläuft. Man nimmt nun den Apparat auseinander, bringt das Extractionsrohr in einen gewöhnlichen Trockenkasten und trocknet bei 100 bis 110° bis zur vollständigen Verflüchtigung von Äther und Alkohol. Man steckt nun in das herausragende Abflussrohr einen Asbestpropfen, bringt nun soviel conc. Schwefelsäure in das Extractionsrohr, dass dessen Inhalt gerade von derselben bedeckt ist, wozu man etwa 30 cc braucht, und hängt nun mittels Kupferdrähten das Extractionsrohr in ein Luftbad. Dieses besteht aus einem kupfernen, unten geschlossenen Cylinder A (Fig. 16), welcher mit einem angelöhten Ring einfach vertikal auf einem Dreifuss aufgestellt und von unten durch eine Gasflamme erhitzt werden kann. In dieses Luftbad wird auch ein Thermometer eingehängt. Wenn man den Apparat durch 1½, längstens 2 Stunden bei 80° gelassen hat, so kann man sicher sein, dass die Sulfonirung des Indigotins eine vollständige

geworden ist. Man nimmt den Apparat heraus, lässt ihn erkalten, entfernt den Asbestpfropf aus dem Abflussrohr unten, bringt ihn über einen Literkolben und giesst nun von oben destill. Wasser auf, wodurch die entstandene Indigoschwefelsäurelösung zum Abheben gelangt und in den Kolben einfliest; sollte sich der Inhalt des Apparates, namentlich der Asbestpfropfen, durch kaltes Wasser nicht vollständig von Indigoblau-schwefelsäure befreien lassen, so bringt man denselben in eine Porzellanschale und entfernt den letzten Rest derselben durch Auskochen mit Wasser. Die im Literkolben vereinigten Flüssigkeiten lässt man erkalten und füllt mit destill. Wasser bis zur Marke auf.

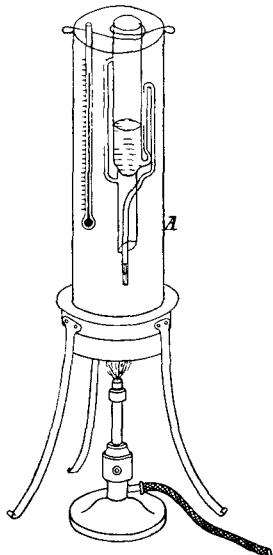


Fig. 16.

In 2 Versuchen werden je 100 cc dieser blauen gut gemischten Lösung, nachdem sie vorher mit 400 cc Wasser verdünnt wurden, mit Chamäleonlösung der angeführten Stärke bis zum vollständigen Verschwinden der grünen Färbung titriert. Die Chamäleonlösung wird am besten auf reines Indigotin gestellt, wobei man, um unter möglichst gleichen Umständen zu arbeiten, ebenfalls etwa 1 g abwägt und die gleichen Mengen Schwefelsäure und gleiche Verdünnungsverhältnisse anwendet. Ein Bengalindigo, nach dieser Methode untersucht, ergab z. B. in 4 Versuchen folgende Gehalte an Indigotin: 54,53 — 54,13 — 54,62 und 54,73 Proc.

Die Durchführung des Verfahrens erfordert, wie bereits erwähnt, im Ganzen höchstens drei Stunden, und gibt dasselbe übereinstimmende und verlässliche Resultate.

Chemisch-technologisches Laboratorium der technischen Hochschule in Brünn.

Die Verbindungsform des in den abgerösteten Zinkblenden ver- bliebenen Schwefels.

Von

Edmund Jensch.

Zwar ist in den Fachzeitschriften die Abröstung der Schwefelerze des Öfteren ausführlich behandelt worden, indessen fehlen in Bezug auf die Schwefelzinkerze eingehende Untersuchungen über die Verbindungsform, in welcher sich der unvertriebene Schwefelrest in dem Endprodukte des Röstprocesses, der abgerösteten Blende, befindet. Wohl sind in der Literatur verschiedene Angaben darüber vorhanden, dass trotz der völligen Übereinstimmung aller sonstigen Arbeitsverhältnisse einige Zinkblenden sich leicht, andere dagegen sich sehr schwer abrösten lassen, doch wird der Grund für dieses auffällig abweichende Verhalten der Blenden gemeinhin dem höheren oder geringeren Gehalte des Erzes an Eisenverbindungen beigemessen. Mit dieser Anschauung verknüpft sich gleichzeitig noch die andere, dass der nach der Röstung noch im Erze vorhandene Schwefel das Vorhandensein unzersetzter Zinkblende beweise. Obwohl die Erfahrungen der Schwefelsäurefabrikation diese Ansicht zu unterstützen scheinen, da die Schwefelkiese, je reicher an beigemengtem Zinkerze, um so niedrigere Ausbeute an Schwefelsäure geben, so ist dieselbe jedoch nur dann ge-recht fertigt, wenn grosse Mengen Schwefelkiese verhältnissmäßig kleinen Mengen Zinkblende gegenüberstehen. Die Sachlage wird aber eine vollkommen veränderte, sobald die Zinkblenden die Eisenschwefelverbindungen um das Mehr- bez. Vielfache überwiegen. Dann ist auch ferner zu berücksichtigen, dass die Zinkblenden für Verhüttungszwecke eine weit schärfere Abröstung erfahren als die Kiese.

Wenn gleich nun die der Blende beigemengten Eisenverbindungen einen unverkennbaren Einfluss ausüben auf die schnellere oder langsamere, auf die vollständigere oder mangelhaftere Entschwefelung, so ist dessen ungeachtet dem höheren Eisengehalt allein nicht die unvollkommenere Abröstung zuzuschreiben; es sind vielmehr sämmtliche als Verunreinigung auftretende Nebenbestandtheile in Rechnung zu ziehen; ausserdem aber zeigt die Blende auch ein verschiedenes Verhalten je nach ihrem geologischen Alter und den physikalischen Bedingungen, denen dieselbe im erzführenden Gestein unterworfen war. So lassen sich bekannter Weise die barytischen und dolomitischen Blenden der