

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1902. Heft 23.

Die Bestimmung des Indigotins auf geküpten Faserstoffen.

(Vierte Mittheilung¹⁾ über Indigofärberei.)

Von A. Binz und F. Rung.

Durch die Badische Anilin- und Soda-Fabrik ist Indigotin von einer bisher nicht erreichten Reinheit als Urmaass für die Indigoanalyse eingeführt worden²⁾. Die Methode der Reinigung besteht in Verküpen, Oxydiren, Auswaschen und Umkristallisiren aus Phtalsäureanhydrid. Ein Vergleich der so erhaltenen Substanz mit den bisher als rein angesehenen Indigosorten hat die Methoden der Indigobestimmung als revisionsbedürftig erwiesen. Insbesondere bei der Faseranalyse ist die Untersuchung des mit Eisessig abgezogenen Indigos auf seinen Reingehalt hin nothwendig, da zugleich mit dem Farbstoff Fasersubstanz bei der Extraction in Lösung geht und trotz des Auswaschens hartnäckig an dem später ausgeschiedenen Indigo haften bleibt.

Die Grundlage der Methode war vor der Veröffentlichung der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik lediglich die, dass „Indigo rein B.A.S.F.“, also das 98-proc. Handelsproduct, aus einer Soxhlet'schen Hülse quantitativ und, wie man glaubte, ohne Veränderung durch Eisessig extrahirt werden kann. Die Resultate waren:

Tabelle I.

Indigo g	Durch Ex- traction erhalten g	Verlust g	Beobachter
0,096	0,095	0,001	Brylinski ³⁾
0,1245	0,1242	0,0008	-
0,2148	0,2091	0,0057	Binz und Rung ⁴⁾
0,2184	0,2130	0,0054	-

Bei allen vier Bestimmungen, besonders aber bei den unsrigen, machte sich ein geringer Verlust bemerkbar. Wir hielten dies damals für eine Zufälligkeit, haben aber durch Vergleich des extrahirten Indigos mit

¹⁾ s. diese Zeitschrift 1898, 957; 1899, 515; 1900, 412.

²⁾ s. die Indigobrochüre B.A.S.F. Ludwigshafen, 1900, S. 16 u. 27. Vergl. auch Vorländer und Wangerin in der Letzteren Dissertation S. 13. Halle a. S. bei E. Karras, 1902.

³⁾ Rev. génér. mat. color. 1898, 55.

⁴⁾ Diese Zeitschrift 1898, 904.

reinerer Substanz festgestellt, dass stets Verluste stattfinden und zwar grössere, als man ohne Bestimmung des Reingehaltes des extrahirten Farbstoffes erkennen kann. Wie die in Tabelle II verzeichneten Versuche zeigen, nimmt der Indigotingehalt von Indigo rein B.A.S.F. schon durch blosses Kochen mit Eisessig ab.

Tabelle II.

No. des Ver- suches	Indigo rein B.A.S.F. ⁵⁾ g	Lufttrocken g	getrockn. mit Eisessig ccm	Stunden	Regenerierter Indigo bei 110° getrocknet	Reingehalt Prozent	Daraus berech- nete Menge des reinen In- digots im regierten	Reines Indigo In Prozenten des ausgewandten
1	0,2572	150	8	0,2378	85,2	0,2026	78,8	
2	2,6743	150	7	2,5570	98,0	2,5060	93,7	
3	1,0954	150	21	1,0539	98,0	1,033	94,3	
4	0,3040	140	20	0,2842	98,0	0,2785	91,6	
5	0,3444	450	20	0,3173	99,1	0,3152	91,5	

Bei diesen Versuchen fand das Erhitzen des Indigos mit Eisessig im Kolben des Soxhlet'schen Apparates mit aufgesetztem, obwohl leerem Extraktionsgefäß statt⁶⁾. Dies geschah deshalb, weil beim Ausfliessen des Lösungsmittels aus dem oberen Theil des Apparates Luft in den Kolben gesogen wird und ein Einfluss derselben auf den Kolbeninhalt nicht ausgeschlossen schien. Nach dem Kochen wurde der Kolbeninhalt nach der Vorschrift B.A.S.F. ausgefroren und dann wieder aufgetaut und filtrirt. Die im Rückstand bleibenden Indigomengen sind in der 5. Vertikalspalte verzeichnet. Ein Theil davon wurde sulfurirt und mit Hydrosulfit titriert⁷⁾. Aus den so gefundenen Prozentzahlen (Spalte 6) wurden die Zahlen in Spalte 7 berechnet. Letztere zeigen, dass die Verluste nicht unbeträchtliche sind.

⁵⁾ 0,3198 g enthielten 0,0023 g Wasser = 0,71 Proc. Die Titration des lufttrockenen Präparates ergab einen Reingehalt von 97,2 Proc.

⁶⁾ Extraktionsgefäß und Kühler waren mit Schliffen verbunden, ebenso ersteres mit dem Kolben. Bei Anwendung von Korkstopfen liegt die Gefahr nahe, dass Holzsubstanz vom Eisessig extrahirt wird.

⁷⁾ Werthbestimmung des Hydrosulfits: Je 50 ccm einer Lösung von 1,000 g Indigo aus Phtalsäureanhydrid in 1 Liter entspr. einmal 55,8, das andere Mal 56,0 ccm Hydrosulfit. Durch Verküpfung und Umkristallisiren aus Eisessig gereinigter Indigo derselben Concentration brauchten

50 ccm = 55,6 ccm Hydrosulfit,
50 ccm = 55,6 ccm Hydrosulfit.

Bei Versuchen 1—5 kamen vier verschiedene Eisessigsorten zur Anwendung, die zum Theil durch Destillation über festem Permanaganat gereinigt wurden. Die Verunreinigungen des käuflichen Eisessigs⁸⁾ waren also nicht die Ursache der Verluste. Ferner wurde durch Verdünnen des Eisessigs mit Wasser nach dem Abfiltriren des Indigos festgestellt, dass kein Indigo in Lösung geblieben war. Es kann also nur durch das blosse Kochen mit Eisessig eine theilweise Zerstörung des Indigos veranlasst worden sein.

Um einen Anhalt dafür zu gewinnen, wieweit diese Zerstörung bei Gegenwart von Wolle gehen kann, wurde folgende Versuchsanordnung getroffen. Der Kolben des Soxhlet'schen Apparates wurde wie vorher mit Indigo und Eisessig beschickt, zugleich das Extraktionsgefäß mit Wolle. Der Eisessig löste also wie bei der wirklichen Faseranalyse einen Theil der Wollsubstanz auf, spülte sie in den Extraktionskolben, und bei der Regenerirung des Indigos musste es sich zeigen, ob dabei etwa eine zerstörende Einwirkung der Wollsubstanz auf den Farbstoff stattgefunden hatte. Die Resultate s. in Tabelle III.

Tabelle III.

No. des Versuches	Indigo rein B.A.S.F.		Dauer des Kochens Stunden	Wolle ⁹⁾ im Extraktionsgefäß g	Regenerirter Rohindigo g	Reingehalt Proc.	Daraus berechnete Menge reines Indigotins im regenerirten Indigo g	Reines Indigo in Prozenten des angewandten
	g	ccm						
6	0,2538	150	22	10	0,2421	88,6	0,2145	84,5
7	0,1981	150	8	10	0,1932	90,8	0,1754	88,6
8	0,2607	150	8	10	0,2270	93,1	0,2113	81,1
9	1,0140	150	9	10	0,9581	98,0	0,9389	92,6
Indigo 100 proc. aus Phthaläure-anhydrid umkristallisiert								
10	0,2915	150	10	10	0,2880	96,9	0,2790	95,7
11	0,2700	150	12	10	0,2575	99,0	0,2549	94,4

In jedem Falle wurde weniger Indigo regenerirt als angewandt worden war. Die Verluste sind beträchtlich, wenn man sie in Procenten des Indigos ausdrückt. Berechnet man sie in Procenten des Fasergewichtes, wie es bei der Analyse geschieht, so betragen die Ungenauigkeiten nur Zehntel Prozent, z. B. würde man finden

bei Vers. 6: 2,14 Proc. d. Wollgewichtes statt 2,53
 - - 7: 1,75 - - - - - 1,98
 - - 10: 2,79 - - - - - 2,91
 - - 11: 2,55 - - - - - 2,70

⁸⁾ s. Krauch, Prüfung d. Reagentien, S. 119, und Victor Meyer, Ber. deutsch. chem. Ges. 11, 1870 (1878).

Es ist nicht ausgeschlossen, dass bei den Verlusten, die beim Kochen von „Indigo rein“ mit Eisessig entstehen, die Verunreinigungen des bekanntlich 98-proc. Handelsproductes eine Rolle spielen; wir schliessen deshalb aus unseren Resultaten nicht, dass chemisch reiner Indigo durch Kochen mit Eisessig verändert wird. Darüber müssten weitere Versuche entscheiden. Aber auch chemisch reiner Indigo (Versuche 10 und 11) wird von Eisessig angegriffen, wenn durch diesen gleichzeitig Wollsubstanz aufgelöst wird.

Im Hinblick auf unsere früheren Arbeiten¹⁰⁾ über das Küpen von Baumwolle haben wir schliesslich noch geprüft, inwieviel die Analysen ein und derselben mit Indigo gefärbten Baumwollsorte übereinstimmen, wenn man den Reingehalt des abgezogenen Indigos titriert. Die Resultate s. in Tabelle IV.

Tabelle IV.

No. d. Vers.	Geküpter Kattun	Indigo mit Eisessig abgezogen		Reingehalt Proc.	Daraus ber. Prozentgehalt der Faser an	
		g	g		unreinem Indigo	reinem Indigo
12	31,148	0,1797	94,7	0,54	0,57	
13	31,687	0,1741	97,0	0,53	0,55	
14	32,228	0,1822	89,7	0,50	0,56	
15	30,598	0,1701	98,0	0,54	0,55	

Die Zahlen zeigen, dass bei der Baumwolle die Eisessigmethode brauchbare Vergleichsresultate giebt. Ob dabei die Bestimmung des Reingehaltes des abgezogenen Indigos die absolut richtigen Werthe liefert, ist zweifelhaft, denn es liegt hier, ebenso wie bei der Wollanalyse, die Möglichkeit vor, dass während der Extraction ein Theil des Farbstoffes zerstört wird. Die vorzügliche Übereinstimmung der Hydrosulfit- und der Eisessigmethode, die sich uns früher¹¹⁾ ergab, ist vielleicht so zu erklären, dass die gefundenen Indigomengen zu hoch ausfallen, weil ihnen etwas Baumwollsubstanz anhaftet, und zugleich zu niedrig, wegen der partiellen Zerstörung. Es können sich also möglicher Weise in diesem Falle beide Fehler so compensiren, dass ohne Bestimmung des Reingehaltes annähernd richtige Resultate herauskommen.

Auf Grund des Vorliegenden sind folgende Schlüsse berechtigt:

1. Die Prüfung der Eisessigmethode darf nicht wie bisher auf Versuche gegründet

⁹⁾ Die Wolle (reiner Kammzug) wurde vor den Versuchen $\frac{1}{2}$ St. bei 50° mit 0,1-proc. Natronlauge behandelt und dann gewaschen.

¹⁰⁾ Diese Zeitschr. 1898, 904.

¹¹⁾ a. a. O. S. 905.

werden, bei denen der künstliche Indigo des Handels mit Eisessig extrahirt wird.

2. „Indigo rein“ und chemisch reiner Indigo werden zum Theil zerstört, wenn man sie bei Gegenwart von Wollsubstanz mit Eisessig kocht. In Folge dessen fallen bei der Extraction geküpter Wolle mit Eisessig und nachfolgender Titration des Indigos die Resultate zu niedrig aus.

3. Die dabei entstehenden Fehler betragen im Durchschnitt Zehntel Prozent des Fasergewichtes. Die Eisessigmethode ist daher als Vergleichsmethode immerhin brauchbar¹²⁾.

Bei der vorliegenden Arbeit wurden wir durch Herrn Dr. A. Walter auf das Vortrefflichste unterstützt, wofür wir ihm unseren Dank sagen.

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

Explosion an einem Sauerstoffcompressor.

Von Königl. Gewerberath Claussen-Hagen i/W.

Bezugnehmend auf die Mittheilung „Zur Selbstentzündung einer Flasche comprimirten Sauerstoffs“ in No. 18 dieser Zeitschrift erlaube ich mir über eine Explosion an einem Sauerstoffcompressor zu berichten.

¹²⁾ In der Hoffnung, dass es gelingen werde, durch Extraction der geküpten Wolle mit Natrium-hydrosulfit (Renard'sche Methode, Bull. soc. chim. 47, 41, 1887) bessere Resultate zu erhalten, wurden beide Verfahren verglichen:

Tabelle V.

No. d. Vers.	Wolle	Extraktions- flüssigkeit	Abge- zogenes Indigo	Rein- gehalt	Reines Indigo- tia ber. in Proc. d. Wolle
	g		g	Proc.	
16	14,965	Eisessig	0,2247	88,6	1,33
17	15,115	Hydrosulfit	0,4872	32,0	1,03
18	15,779	Eisessig	0,2623	81,0	1,34
19	14,612	Hydrosulfit	0,4798	52,9	1,73
20	16,402	Eisessig	0,1087	89,5	0,59
21	14,392	Hydrosulfit	0,1997	50,0	0,69

Diese Analysen beziehen sich auf drei verschiedene Wollproben. Die in je zwei Horizontal-spalten aufgeföhrten waren identisch, hätten also bei den Extractionen mit Eisessig und Hydrosulfit dasselbe Resultat geben müssen. Das war, wie die Zahlen zeigen, nicht der Fall. Die Hydrosulfitmethode ist also hier werthlos und zwar schon deshalb, weil der abgezogene Indigo aussergewöhnlich stark mit Wollsubstanz verunreinigt ist. Ausserdem ist das Verfahren sehr langwierig, weil man zur vollkommenen Extraction des Indigos unverhältnismässig viel Flüssigkeit gebraucht und dadurch die Filtration erschwert wird.

In einer Fabrik wird durch Elektrolyse Sauerstoff und Wasserstoff für Lötzwecke hergestellt. Zum Comprimiren dienen zwei Compressoren, von denen derjenige für Wasserstoff neu und dreistufig ist, während derjenige für Sauerstoff nur zweistufig ist und früher zur Comprimirung von Wasserstoff diente. In dem grossen Cylinder des zweistufigen Compressors wird der Sauerstoff auf etwa 12 Atm. und in dem kleinen auf 120 Atm. zusammengepresst. Die Cylinder werden mit Glycerin geschmiert. Der Antrieb erfolgt durch einen Elektromotor unter Einschaltung eines Vorgeleges. In dem kleinen Cylinder sind das Saug- und das Druckventil übereinander angeordnet, an letzteres schliesst sich ein Kupferrohr, das zu einem T-förmigen Stück führt, das unten einen Wasserabscheider trägt. Das T-förmige Stück hat in seinem absteigenden Schenkel zwei Bohrungen, von denen die eine zu derjenigen im linken wagerechten Schenkel und die andere zu derjenigen im rechten führt. Die Bohrung im horizontalen Schenkeltheile ist also nicht durchgeführt, sondern in der Mitte über dem absteigenden Schenkel durch einen Steg unterbrochen.

In die eine Bohrung des absteigenden Schenkels, und zwar in diejenige, die zum Cylinder führt, ist ein dünnes kupfernes Rohr geschraubt, das bis auf den Boden des Wasserabscheiders reicht. Dieser besteht aus einem 150 mm hohen, 70 mm innen weiten Cylinder aus Schmiedeeisen von $8\frac{1}{4}$ mm geringster Wandstärke. Am unteren Theile des Wasserabscheiders ist ein Hahn angebracht, um das angesammelte Wasser ablassen zu können. An dem rechten Schenkel des T-förmigen Stücks schliesst sich ein würzel-förmiger schmiedeeiserner Körper, der auf etwa $\frac{3}{4}$ seiner Länge mit einer Bohrung versehen ist, die die Fortsetzung derjenigen des T-förmigen Stücks bildet. Rechtwinklig zu dieser Bohrung sind noch drei andere angebracht, von denen die obere durch ein kupfernes Rohr, in welches ein Sicherheitsventil und ein Absperrvventil eingeschaltet sind, mit der Flasche in Verbindung steht, während jede der beiden anderen, einander gegenüber angebrachten, Bohrungen zu einem Manometerstutzen führt. Es war aber nur ein Manometer angebracht. Der zweite Manometerstutzen war verschraubt. In den vorhergehenden Monaten war Sauerstoff auf 120 Atm. ohne das Vorhandensein eines Sicherheitsventils und ohne Störungen compriamt worden. Am 12. d. M. sollte das neu beschaffte Sicherheitsventil eingestellt werden. Hiermit waren ein erfahrener Chemiker und der Betriebsingenieur im Beisein