

CO₂, 50,4% H, 9,9% CO, 4,5% N. Belloc⁹⁹) hat die Reihenfolge der Gasabgabe bei verschiedenen Temperaturen beobachtet; erst tritt CO₂ auf, sie verschwindet bei 550°, von da ab tritt Stickstoff auf, dessen Abgabe bei allen höheren Temperaturen ziemlich konstant bleibt. Von 400° ab sind Wasserstoff und Kohlenoxyd die einzigen Gase. Auch im Nickelstahl treten dieselben Gase auf (Belloc¹⁰⁰), nur weniger wie im gewöhnlichen Stahl.

Eine interessante Untersuchung über den Einfluß des Kohlenstoffs in verschiedenen Formen auf die physikalischen Eigenschaften des Gußeisens hat Howe¹⁰¹) veröffentlicht. Den Erstarrungs- und Schmelzvorgang beim Roheisen haben Goerens und Gutowsky¹⁰²) studiert, wobei besonders die Graphitbildung genauer ins Auge gefaßt werden konnte. Der Löslichkeit des Graphits im Eisen hat auch Benedicks¹⁰³) eine Studie gewidmet. Einen weiteren Beitrag zur Kenntnis der Graphitausscheidung in Eisenkohlenstoffschmelzen hohen Kohlenstoffgehalts lieferte Gahl¹⁰⁴).

Den Erstarrungsvorgang bei phosphorhaltigem Roheisen hat Gutowsky¹⁰⁵) untersucht; den Einfluß des Phosphors auf das System Eisen-Kohlenstoff Wüst¹⁰⁶); weitere Untersuchungen über das ternäre System Eisen-Phosphor-Kohlenstoff lieferten Goerens und Döbelstein¹⁰⁷), Gercke¹⁰⁸) schließt eine thermische und metallographische Untersuchung des Systems Eisen-Phosphor an, dasselbe System behandelt Saklatwalla¹⁰⁹).

Jouve¹¹⁰) beschäftigt sich mit einer Untersuchung über den Einfluß des Siliciums auf Eisen, Moldenke¹¹¹) untersucht den Einfluß des Vanadiums auf Gußeisen.

Einen verdienstvollen Versuch hat Le Chatelier¹¹²) gemacht, die verschiedenen Gefügebestandteile der Eisenkohlenstofflegierungen exakt zu definieren. Da das augenblicklich aber noch nicht recht möglich ist, so sichtet der Verf. die Tatsachen so weit, daß man erkennen kann, was sicher, und was noch unentschieden ist.

Städeler¹¹³) untersucht das Verhalten von Mangan und dessen Legierungen zu Kohlenstoff.

Andere Untersuchungen behandeln Fragen, die den Stahl betreffen. Baikow¹¹⁴) bespricht die Krystallisation und Struktur des Stahls,

Campbell¹¹⁵) die Konstitution von Kohlenstoffstählen, Kurbatow¹¹⁶) die Struktur des gehärteten Stahls. Die Änderung der magnetischen Eigenschaften hat Bryston¹¹⁷) untersucht. Maurer¹¹⁸) veröffentlichte eine Untersuchung über Härten und Anlassen von Eisen und Stahl.

Slocun¹¹⁹) berichtet über die Wirkungen des Titans in Stahl und Eisen, ebenso Venator¹²⁰) und Clamage¹²¹) über die Wirkung des Vanadiums.

Über gebromte Indigotine.

Von A. BINZ und TH. MARX.

Zwanzigste¹) Mitteilung über Indigofärberei; aus dem Chemischen Institut der Handelshochschule Berlin.

(Eingeg. 17./7. 1907.)

Die Indigoanalyse in dem bisherigen Sinne verliert in dem Maße an Bedeutung, wie der unreine Pflanzenindigo durch das reine künstliche Produkt ersetzt wird. Dagegen scheint die Analyse von halogenisierten Indigotinen ein Bedürfnis zu werden, weil diese Farbstoffe mehr verwendet werden als früher²), und in Mischungen auf den Markt kommen,

¹¹⁵) Metallurgie 1908, 628; Stahl u. Eisen 1908, 1592.

¹¹⁶) Metallurgie 1908, 721.

¹¹⁷) Electr. & Met.-Ind. 1908, 273.

¹¹⁸) Rev. de Métall. 1908, 711.

¹¹⁹) Metallurgie 1908, 101.

¹²⁰) Stahl u. Eisen 1908, 1859.

¹²¹) Metallurgie 1908, 102.

¹) Die letzte Mitteilung von Binz und Marx s. diese Z. **21**, 529. Aus zufälligen äußeren Gründen wurden 11 Arbeiten nicht in dieser Serie von Publikationen aufgeführt, sondern mit einer Ausnahme in anderen Zeitschriften veröffentlicht. Da sie aber, wie sich im Verlauf dieser vieljährigen Untersuchung herausgestellt hat, alle eng zum Thema der Indigofärberei gehören, so sollen sie hier nachträglich als „9.—19. Mitteilung“ angegliedert werden. Es sind die folgenden Veröffentlichungen: Binz, Zur elektrolitischen Indigoküpe (Z. f. Elektrochem. **5**, 5 [1898]). — Binz, Über Küpenbildung durch galvanisch abgeschiedenes Zink (Z. f. Elektrochem. **5**, 103 [1898]). — Binz und Rung, Über die Bestimmung des Indigotins auf der Faser (diese Z. **11**, 904 [1898]). — Binz und Rung, Vergleichende Versuche über die Reduzierarbeit des Indigo rein der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik und der Höchster Farbwerke in der Zinkstaubküpe (Färber-Ztg. [Lehne] **11**, Heft 22 u. 23 [1900]). — Binz u. Rung, Zur Verküpfung des künstlichen Indigos (Färber-Ztg. [Lehne] **12**, Heft 6 [1901]). — Binz, Reduktion des Indigos in einem wasserfreien Medium (J. prakt. Chem. **63**, 497 [1901]). — Binz u. Kufferath, Die Salze des Indigos (Liebigs Ann. **325**, 196 [1902]). — Binz u. Kufferath, Über eine verbesserte Methode zur Analyse des Indigos mit Hydrosulfit (Färber-Ztg. [Lehne] 1903, Heft 13). — Binz u. Walter, Addition von Alkali an Indigocarmin („Die chemische Industrie“ **26**, 248 [1903]). — Binz u. Walter, Zur Kenntnis der Zink-Kalkküpe (Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie 1903, Heft 22). — Wendelstadt u. Binz, Zur Kenntnis der Gärungsküpe (Berl. Berichte **39**, 1627 [1906]).

²) Vgl. A. Binz, diese Z. **17**, 497 (1904).

⁹⁹) Stahl u. Eisen 1908, 1116.

¹⁰⁰) Stahl u. Eisen 1908, 1795.

¹⁰¹) Eng. & Min. Journ. **86**, 943 (1908).

¹⁰²) Metallurgie 1908, 137.

¹⁰³) Metallurgie 1908, 41.

¹⁰⁴) Stahl u. Eisen 1908, 225.

¹⁰⁵) Metallurgie 1908, 463.

¹⁰⁶) Metallurgie 1908, 73.

¹⁰⁷) Metallurgie 1908, 561.

¹⁰⁸) Metallurgie 1908, 604.

¹⁰⁹) Metallurgie 1908, 331.

¹¹⁰) Metallurgie 1908, 625; Stahl u. Eisen 1908, 1478.

¹¹¹) Foundry **32**, 17 (1908); Metallurgie 1908, 572.

¹¹²) Rev. de Métall. 1908, 167; Stahl u. Eisen 1908, 1113.

¹¹³) Metallurgie 1908, 260.

¹¹⁴) Stahl u. Eisen 1908, 860.

die man entweder absichtlich herstellt, oder beim Halogenisieren von Indigo unwillkürlich bekommt. Da sich nun die Komponenten beim Färben und Ätzen verschieden verhalten, so kann ihre Bestimmung in einem derartigen Gemisch zur Notwendigkeit werden.

Die nachstehende Untersuchung hat drei bekannte Indigomarken zum Gegenstand, die von verschiedenen Firmen stammen. Wir wollen sie mit Indigo I, II und III bezeichnen, da keine Veranlassung besteht, Provenienz und Handelsnamen mitzuteilen, es vielmehr nur darauf ankommt, zu zeigen, wie eine Abtrennung der verschiedenen Bestandteile durchgeführt werden kann. Unsere Arbeit liefert zugleich einen Beitrag zur Kenntnis von Mono-, Di- und Tribromindigo, deren besondere Eigenschaften bisher noch wenig studiert worden sind.

Alle drei Indigosorten, deren Handelsnamen nichts über das Vorhandensein von Halogen aussagen, erwiesen sich als gebromte Produkte. Es ergab die Analyse von

Indigo I:	37,0% Brom
„ II:	38,3% „
„ III:	33,0% „

bei Abwesenheit von Chlor und Jod. Das Brom wurde durch Glühen mit reinem Kalk bestimmt. Es berechnen sich:

für Monobromindigo	23,80% Brom
„ Dibromindigo	38,10% „
„ Tribromindigo	48,07% „

Ein Vergleich dieser Zahlen mit den gefundenen ist bedeutungslos, weil man durch Mischen von Indigo mit Mono-, Di-, Tri- und Tetrabromindigo die Produkte auf jeden gewünschten Bromgehalt einstellen kann. Es wurde deshalb versucht, 1. durch Abbau, 2. durch Sulfatbildung, 3. durch Extraktion mit verschiedenen Lösungsmitteln die Zusammensetzung zu ermitteln. Vorgreifend sei bemerkt, daß nur der dritte Weg einwandfreie Resultate ergab.

I. Abbauversuche.

Beim Oxydieren der gebromten Indigotine wurden Gemische von Bromisatinen erhalten; sie ließen sich durch Krystallisation nicht zerlegen und gaben bei der Destillation mit Ätzkali zwar in allen Fällen p-Bromanilin vom F. 63°, daneben aber entstanden, besonders bei Indigo II und III, auch andere Spaltstücke, deren Isolation nicht gelang. Ähnlich ging es beim Abbau zu Bromanthranilsäure, der durch 5stündiges Kochen von 10 g Substanz mit 30 ccm Alkohol, 50 g Kaliumhydroxyd, 50 ccm Wasser, unter allmählichem Zusatz von im ganzen 5 g Braunstein, im Ölbad von 150° bewerkstelligt wurde. Indigo I lieferte glatt die Bromanthranilsäure, $C_6H_3 \cdot CO_2H(1) \cdot NH_2(2) \cdot Br(5)$, mit richtigem Schmelzpunkt und Bromgehalt. Indigo II und III dagegen gaben zwar dieselbe Bromanthranilsäure, aber gemischt mit unfaßbaren Produkten. Nur eine kleine Menge Anthranilsäure konnte bei Indigo III nachgewiesen werden.

II. Die Sulfatbildung.

Dieses Kriterium kann von Nutzen sein, wenn es sich darum handelt, die Anwesenheit von unbromiertem Indigo festzustellen.

Auf Indigo I, II und III, sowie auf Mono- und Dibromindigo, die wir durch Bromieren von Indigo in Eisessig darstellten und durch Auskochen mit Alkohol reinigten, wandten wir die Methode an, nach welcher Binz und Kufferath³⁾ das schöne krystallisierende Indigomonosulfat erhielten: Je 1 g Substanz wurde mit 25 ccm Eisessig und 5 ccm konz. Schwefelsäure in verkorkten Kolben zwei Stunden auf dem Wasserbad digeriert. Dann wurde die Substanz mit 100 ccm Äther gefällt, abgesaugt, mit 60 ccm trockenem Äther durchknetet und wieder abgesaugt. Durch Hydrolysieren einer abgewogenen Menge, Filtrieren, Wägen des Rückstandes auf tariertem Filter und Füllen oder Titrieren der Schwefelsäure im Filtrat erfährt man den Prozentgehalt der salzartig gebundenen Schwefelsäure. Wir verzichteten der Übersichtlichkeit halber auf die Mitteilung des weitläufigen analytischen Zahlenmaterials und geben nur die Resultate:

	ber. für Monosulfat %	gefunden %
Indigo	27,2	27,4
Monobromindigo .	22,2	4,2 4,2 9,8 8,1
Dibromindigo . .	18,8	12,1 2,4 3,2 2,0 1,7 0,9
Indigo I		4,0 1,5 1,0 4,2
Indigo II		6,2 2,8 7,8
Indigo III		7,5 2,7 5,8

Hieraus ersieht man: Mono- und Dibromindigo haben sehr schwach basische Eigenschaft, wenn überhaupt welche. Das gelegentliche Anhaften von viel Säure ist darauf zurückzuführen, daß die gebromten Indigotine aus heißem Eisessig-Schwefelsäuregemisch, in dem sie sich lösen, nicht wie das Indigosulfat krystallinisch und leicht auswaschbar, sondern amorph und schwer auswaschbar ausfallen. Ergeben sich nun Zahlen, wie die bei Indigo I, II und III erhaltenen, so kann man ziemlich sicher sein, daß wesentliche Mengen ungebromtes Indigotin in ihnen nicht enthalten sind.

Zur Kontrolle dessen wurden abgewogene Mengen von Indigo und Dibromindigo gemischt und daraufhin geprüft, inwieweit die Sulfatbildung die vorhandene Indigomenge angibt. Die Resultate waren:

Indigo	Dibromindigo	Nach der Sulfat- methode scheinbar vorhandener Indigo
1	99	9,7
10	90	10,8
10	90	12,2
20	80	38,6
20	80	34,7
30	70	32,9
40	60	70,7

Bei 40% Indigo wurde das Monosulfat in Form der charakteristischen glänzenden Nadeln sichtbar, unterhalb dieser Grenze nicht.

Die Versuche zeigen, daß die Werte oft zu hoch, nie aber zu niedrig ausfallen. Die Ursache ist auch

³⁾ Liebigs Ann. 325, 196 (1902).

hier die kolloidale Beschaffenheit des Dibromindigos und die damit verbundene Unsicherheit im Auswaschen der Säure. Immerhin ist die Methode insofern brauchbar, als sie bei Gemischen von Indigo und gebromtem Indigo für ersteren einen Maximalwert zu erkennen gestattet, der allerdings wesentlich über dem wirklichen liegen kann.

Betreffs der Handhabung der Methode ist zu bemerken, daß die Titration der Säure meist etwas höhere Werte ergibt, als die Fällung mit Bariumchlorid, weil bei der Titration die mitunter noch anhaftende Essigsäure in Erscheinung tritt. Indessen ist der Fehler nicht bedeutend, wie bei einer größeren Reihe von Versuchen festgestellt wurde.

III. Extraktion mit verschiedenen Lösungsmitteln.

1. Mit Alkohol. Auffindung von Isatinderivaten in bromiertem Indigo. — Wenn man technischen Bromindigo mit Alkohol auskocht, so löst sich mitunter eine beträchtliche Menge von Substanzen, die wahrscheinlich der Isatingruppe angehören und färberisch wertlos sind. Insbesondere fanden wir beim Auskochen von 25 g Indigo III mit

dem 1. Liter Alkohol 1	g braune Substanz
„ 2. „ „	0,46 g „ „
„ 3. „ „	0,1 g „ „

im ganzen 6,24% vom Indigo III-Gewicht mit einem Bromgehalt von 36,82%. Für Dibromisatin berechnen sich 35,39%. Man sieht daraus, daß die Bestimmung des Broms in der Rohware kein sicheres Urteil über den Bromierungsgrad gestattet. Tatsächlich hatte das mit Alkohol gereinigte Produkt nur noch 30,5% Brom, während das unextrahierte 33,0% enthielt.

2. Extraktion mit Chloroform. Isolierung von Tribromindigo. — Bei der Extraktion von je 10 g Indigo III im Soxhlet'schen Apparat wurden erhalten:

	Extrak- tionsdauer in Tagen	In CHCl ₃ löslich g	Bromgehalt d. löslich. d. Rückstand. %	Bromgehalt %
Indigo I	1	0,182	30,3	37,6
Indigo II	1	1,10	47,96	37,08
			48,37	37,48
Indigo III	10	0,35	32,10	
	weitere 8	0,30	30,14	

Das aus Indigo II Extrahierte erwies sich als Tribromindigo (Br ber. 48,07%), welcher sich demnach durch seine beträchtliche Löslichkeit in Chloroform von Indigo, Mono- und Dibromindigo unterscheidet. Im übrigen besteht auch bei diesen Farbstoffen ein Unterschied, indem Monobromindigo in Chloroform etwas löslicher ist als Indigo und Dibromindigo. Der letztgenannte bleibt bei nicht zu lange fortgesetzter Extraktion fast vollkommen im Rückstand, wodurch bei manchen Bromindigosorten die Untersuchung rasch zu Ende geführt werden kann: Indigo I und das Unlösliche von Indigo II erwiesen sich als nahezu reiner Dibromindigo. Kommt dazu noch das Ergebnis des Abbaus zu Bromanthranilsäure (s. o.), so wird man auch über die Stellung der Bromatome nicht im Zweifel sein.

3. Scheidung des Dibromindigos von Indigo und Monobromindigo mit Eisessig-Schwefelsäure. — Anders als bei 2. verläuft die Extraktion mit Chloroform, wenn nicht oder nicht ausschließlich Dibromindigo oder Tribromindigo vorliegen, sondern Monobromindigo zugegen ist. Die Abläufe werden dann nicht wie bei Indigo I und II nach einem Tage farblos, vielmehr sind sie selbst nach achttägigem Extrahieren immer noch blau gefärbt. Das war der Fall bei Indigo III. Der Bromgehalt deutete darauf, daß fortgesetzt Monobromindigo in Lösung ging, zu dem sich infolge der langen Extraktionsdauer der an sich so schwer in Chloroform lösliche Dibromindigo gesellte. Hier mußten die Komponenten nach einer Methode getrennt werden, die sich aus folgenden Versuchen ergab:

Je 2 g Indigo, Monobromindigo und Dibromindigo wurden durch Umlösen aus kalter 60%iger Schwefelsäure⁴⁾ auf gleiche Korngröße gebracht, dann je mit einem kalten Gemisch von 80 cem Eisessig und 20 cem konz. Schwefelsäure 8 Stunden lang geschüttelt und abgenußt. Die Filtrate waren bei Indigo und Monobromindigo tiefblau, bei Dibromindigo nicht. Je 10 cem davon wurden mit Wasser versetzt, worauf

0,0758 g Indigo,
0,0518 g Monobromindigo,
0,0006 g Dibromindigo

ausfielen. Demnach ist Dibromindigo im Gegensatz zu Indigo und Monobromindigo in kaltem Eisessig-Schwefelsäuregemisch so gut wie unlöslich. Man kann also die Komponenten durch Schütteln mit diesem Lösungsmittel voneinander trennen. Die Anwendung dieser Methode auf Indigo III, verbunden mit der Bestimmung des Broms in dem gelösten und dem ungelösten Anteil ließ erkennen, daß hier ein Gemisch von annähernd 3,5 Teilen Dibromindigo, 1 Teil Monobromindigo und Spuren Indigo vorlag. —

Das Gesamtergebnis der Untersuchung ist:

1. In einem Gemisch von Indigo, Mono- und Dibromindigo lassen sich die Komponenten durch Abbau nur unvollkommen erkennen.

2. Die Anwesenheit von Indigo verrät sich durch die Bildung von Monosulfat, während Mono- und Dibromindigo kaum basische Eigenschaft haben. Indessen gibt diese Prüfung auf Indigo keine exakten Resultate, weil die bromierten Indigotine mechanisch wechselnde Säuremengen binden.

3. Die Analyse gelingt durch Extraktion: Tribromindigo läßt sich mit heißem Chloroform herauslösen. Durch Schütteln des Rückstandes mit einem kalten Gemisch von 80 Raumteilen Eisessig und 20 Raumteilen konz. Schwefelsäure gehen Indigo und Monobromindigo in Lösung, deren relative Menge sich aus dem Bromgehalt der Mischung ergibt. Dibromindigo bleibt fast ungelöst zurück.

⁴⁾ D. R. P. 121 450 der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik.