

man nach dem Eindampfen zur Trockne die Kieselsäure, wobei man, um die Reduktion des Chroms vollständig zu machen, noch weiter einige ccm Wasserstoffperoxyd zusetzt und erst dann zur Trockne dampft, wobei jedweder Überschuß dieses hier reduzierend wirkenden Reagens zerstört wird. Die Kieselsäure wird weiter durch Abrauchen mit Flüssigkohle gereinigt. Den Rückstand schließt man mit etwas Soda und ganz wenig Salpeter auf, fällt aus der angesäuerten Lösung nach Reduktion mit  $H_2O_2$ , die Reste  $Al_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$  und  $Fe_2O_3$  und vereint mit dem Filtrat; auch hier ist der Überschuß an  $H_2O_2$  durch Kochen sorgfältig zu zerstören. Im Filtrat der Kieselsäure fällt man nun die Summe der Sesquioxyde  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  und  $Cr_2O_3$  mit Ammoniak, wobei man sich an die von F. P. Treadwell<sup>1)</sup> gegebenen Vorschriften zu halten hat. Wird das Reduktionsmittel, wie früher angegeben, zerstört, so ist alles Chrom als Oxyd ausgefällt, und eine Oxydation zu Chromat ist nicht zu befürchten.

Im Filtrat des zweimal gefällten Niederschlages bestimmt man in bekannter Weise das Calcium, Magnesium und den in diesen Elementen verbliebenen Mangananteil. Die Sesquioxyde werden nun in einem Rosettiegel im Wasserstoffstrom verascht, geglättet und gewogen. Zur Trennung der drei Oxyde entfernt man sie aus dem Porzellantiegel, pulverisiert sie in einer kleinen Achatschale und schließt einen möglichst großen und gewogenen Teil davon im Silbertiegel neuerdings mit der zehnfachen Menge Natriumsuperoxyd auf, was nun sehr rasch erfolgt. Das Eisen hinterbleibt hierbei als unlöslicher Rückstand und kann nach dem Auswaschen und Lösen in ver-

<sup>1)</sup> F. P. Treadwell, Lehrbuch der analyt. Chemie II, 87 [1923].

## Der Zusatz von Pyridin zur Küpe.

Von Prof. Freiberger, Charlottenburg.

In dieser Zeitschrift<sup>1)</sup> machen Binz und Prange Mitteilung über die Beschleunigung der Indigoreduktion mittels Pyridin. In den „Melliands Textilberichten“ vom Jahre 1921 ist auf Seite 84 mein Aufsatz „Der Einfluß des Dispersionsgrades der Indigoküpe auf die Färbung“ erschienen, worin folgender Hinweis auf die Anwendung von Pyridinbasen für die Küpe enthalten ist: „Ähnlich wie bei der Erhöhung der Temperatur der Bäder entsteht eine Erhöhung des Dispersionsgrades bei einem heute vielfach üblichen Zusatz von Tetrcarnit zur Küpe. Dies erklärt sich dadurch, daß das aus wasserlöslichen heterocyclischen Basen bestehende Lösungsmittel für Farbstoffe und Aggregate polymerisierter Farbstoffe Indigoweiß und das Indigoweißcalcium auflösen kann, worüber ein Versuch im Reagensglas mit nachträglichem Aussalzen mittels Lauge oder Kochsalz Aufschluß gibt.“

Im selben Aufsatz heißt es weiter: „Die Herabsetzung des Viscositätsgrades der Flüssigkeit und ihrer Oberflächenspannung erklärt ferner das schnellere Benetzen, Färben und die Erhöhung der Reibeechtheit der Färbung.“

Mit anderen Worten wird dort u. a. zum Ausdruck gebracht, daß ein Zusatz von Pyridin eine verbesserte Lösung der Indigoweißnatrium- bzw. -calciumküpe bewirkt. Man kann sich davon überzeugen, wenn man z. B. eine Indigo-hydrosulfat-natriumlösung, am besten mittels Zufügung von überschüssiger Natronlauge, aussalzt. Das Pyridin schwimmt dann als dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit an der Oberfläche der helleren, gelblichbraunen Küpe. Mittels einer Pipette abgehebelt und auf weißes Filtrierpapier getropft, reoxydiert die braune Flüssigkeit, nach Verflüchtigung des Lösungsmittels Pyridin in einem warmen Raum, und hinterläßt auf dem Filtrierpapier einen viel dunkleren blauen Fleck, als wenn man Tropfen von der zurückbleibenden, sowie auch von der ursprünglichen Küpe, auf Filtrierpapier eintrocknen läßt.

<sup>1)</sup> Ztschr. angew. Chem. 40, 1474 [1927].

dünner Salzsäure nach Entfernung des Silberchlorides nach Zimmerman-Reinhart titriert werden.

Vor der Titration des Chroms entfernt man zweckmäßig alles Mangan durch Überführung des Manganates in Braunstein (Behandlung des Filtrates mit  $H_2O_2$ ). Das Chrom geht als Natriumchromat quantitativ in Lösung und kann jodometrisch oder oxydometrisch ermittelt werden. Das Aluminium bestimmt man wie in der Ge steinsanalyse aus der Differenz. Die von L. Duparc angegebene Vorschrift, die Lösung mit Salpetersäure zu neutralisieren und auf diese Weise das Aluminium von Chrom zu trennen, ist wegen der allzu leichten Reduktion des Chromates zum Chromoxyd zu verwerfen.

Leider ist es wegen der Unmöglichkeit, Chrom-eisenstein anders als alkalisch aufzuschließen, ausgeschlossen, Ferro- und Ferrieisen getrennt zu bestimmen und man hat daher zweckmäßig soviel Eisen als Ferrooxyd zu verrechnen, als dem vorhandenen Chromoxyd äquivalent ist; der Rest muß dann als Ferrioxyd in Rechnung gestellt werden.

Die hier angegebene Methode gestattet, an auch sehr kleinen Einwagen von 0,3 bis 0,5 g Material, also in einer einzigen Analyse und in kurzer Zeit, eine Gesamtbestimmung aller im Chromeisen vorhandener Elemente durchzuführen. Dieser Umstand erscheint ganz besonders wertvoll, weil es in Anbetracht des stark mit Magnetit und Spinell verwachsenen, meist kleinkörnigen Minerals möglich ist, unter dem Mikroskop ausgesuchtes, reinstes Material zur Analyse zu bringen.

Immer wird es aber zweckmäßig sein, den Chromgehalt in einer Sonderprobe von 0,2–0,5 g zu kontrollieren.

Bei der Ausarbeitung dieser Methode war mir Herr H. Hueber behilflich. [A. 6.]

Dieser Nachweis, daß Pyridin ein Lösungsmittel für Indigoweißalkali ist, findet seine Bekräftigung in der praktischen Erfahrung, nach welcher die Indigofärber von der Eigenschaft des Pyridins, die Küpe in dieser Hinsicht zu verbessern, ausgiebigen Gebrauch gemacht haben.

Der Herabsetzung der Viscosität der Lösung, von der in der angezogenen Veröffentlichung die Rede ist, wird zum großen Teil das leichtere Anfärben der Faser bzw. das leichtere Eindringen der Küpe in den Stoff zugeschrieben. Aus demselben Grunde wird der Indigo dem Reduktionsmittel gegenüber zugänglicher, wenn Pyridin bereits bei der Herstellung der Küpe gegenwärtig ist.

Es ist in meiner Veröffentlichung ferner erwähnt, daß die Oberflächenspannung der Flüssigkeit mittels Pyridin herabgesetzt wird. Pyridinlösungen besitzen eine ausgesprochen bessere Netzfähigkeit gegenüber wässrigen Lösungen, daher benetzen sie auch den pulverförmigen Indigo schneller. Darüber gibt ein Netzversuch leicht Aufschluß.

Neben chemischen Wirkungen des Pyridins, als Katalysator, treten hier u. a. die angeführten physikalischen mit in Erscheinung. Es ist für die Reaktionsgeschwindigkeit von Vorteil, wenn der wasserunlösliche Indigo schneller benetzt, und dem flüssigen Reduktionsmittel der Zutritt zu dem pulverförmigen Indigo erleichtert wird, sowie auch, wenn die entstehende Küpe eine geringere Viscosität und erhöhte Dispersitätsgrad aufweist.

Neben den chemischen Vorgängen beim Reduzieren des Indigos in Gegenwart des Pyridins, die Binz mit seinen Mitarbeitern in einer stattlichen Anzahl interessanter Arbeiten aufgeklärt hat, spielen sich bei diesem Prozeß mancherlei physikalische Vorgänge ab, auf welche hinzuweisen der Zweck dieser Zeilen sein soll. [A. 155.]

## Nachwort.

Freiberger's Arbeit hätte ich zitiert, wenn ich sie gekannt hätte. Das kurze Referat im Chem. Ztbl. 1921, II, 741, sagt nichts über den Zusatz von Pyridin oder ähnlichen Basen.

A. Binz.