

Die von uns untersuchte granulirte Hohofenschlacke unterscheidet sich von der aus dem gleichen Abstich erhaltenen, langsam erkalteten Schlacke dadurch, dass die erstere (granulirte) nur sehr wenig freie Kieselsäure, dagegen eine ziemlich grosse Menge von durch 10 bis 5 proc. Natronlauge aufschliessbarem Silikat enthält, während die letztere (nicht granulirte) eine ganz erhebliche Menge von freier Kieselsäure, dagegen äusserst wenig durch obige Lauge aufschliessbares Aluminiumsilikat enthält.

Ich bezeichne hier mit „freier Kieselsäure“ der Kürze wegen eine solche, welche schon durch Natriumcarbonat aufgelöst wird, also entweder wirklich frei oder in ganz besonders loser chemischer Bindung vorhanden ist.

Wenn auch zuzugeben ist, dass ähnliche wie die oben beschriebenen Versuche noch mit Schlacken anderer Herkunft angestellt werden sollten, und dass durch Obiges ein tieferer Einblick in den Unterschied der chemischen Constitution beider Arten von Schlacke noch nicht erreicht worden ist, so ist jedenfalls das Vorhandensein eines solchen Unterschiedes jetzt wohl als nachgewiesen zu betrachten.

Zürich, technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

### Ueber die Wirkungsweise des Alkalis in der Indigoküpe.

(Dritte Mittheilung über Indigofärberei.<sup>1)</sup>

Von A. Binz und F. Rung.

Über die Abhängigkeit der Indigofixation von der Alkalität der Küpe liegen noch keine quantitativen Bestimmungen vor. Ein gewisser Überschuss von Alkali über die vom Indigweiss gebundene Menge ist nothwendig, und in der unlängst erschienenen, vortrefflichen Untersuchung der Badischen Anilin- und Soda-fabrik sind diejenigen Mengen Alkali mitgetheilt<sup>2)</sup>, welche den verschiedenen Erfordernissen der Küpenführung gerecht werden. Übersteigt aber jener Überschuss ein gewisses Maass, so wirkt er schädlich, besonders im Falle des Ätznatrons. Der ungünstige Einfluss der Natronlauge im Vergleich mit dem Kalk beruht zunächst darauf, dass Lösungen von Indigweissnatrium dem Luftsauerstoff

ein viel rascheres Eindringen von der Küpenoberfläche her gestatten als solche von Indigweisscalcium<sup>3)</sup>; das ist einer der Gründe, weshalb man mit Vorliebe Kalk anwendet. Zwar könnte man der Sauerstoffdiffusion durch Zusatz von Reductionsmitteln vorbeugen und so die Natronlaugeküpe nutzbar machen; aber es besteht noch eine zweite Gefahr, die nämlich, dass ein Zuviel an Natronlauge das Erzielen tiefer Färbungen erschwert. Bei der Zinkstaub- und bei der Ferrosulfatküpe wird allgemein mit Kalk gearbeitet. Bei der Hydrosulfitküpe dagegen ist man aus bestimmten Gründen auf Natronlauge angewiesen. Für diese Küpe ist also die Frage, um wieviel durch steigende Mengen Natronlauge die Tiefe der Ausfärbung herabgemindert wird, von praktischer Bedeutung, und wir sind deshalb in vorliegender Arbeit dieser Frage näher getreten. Dabei leitete uns ausserdem ein rein theoretisches Interesse, welches die Ansichten verschiedener Forscher über das Zustandekommen der Küpenfärbung betrifft. Witt<sup>4)</sup> fasst bekanntlich das Aufziehen der Farbstoffe auf die Faser als Lösungsscheinung auf. Nach Gnehm ist das Färben ein complexer Vorgang; im Falle der Küpe nehmen er und Rötheli Adsorption an<sup>5)</sup>, im Sinne der mechanischen Färbetheorie von v. Georgievics. Letzterer schliesslich hat auf eine chemische Vereinigung des Indigweiss mit der Faser geschlossen<sup>6)</sup>. Welcher Auffassung man auch den Vorzug geben mag — zur Beurtheilung des Problems erschien es uns nicht ohne Belang zu untersuchen, inwieweit durch Alkali das Zustandekommen der Küpenfärbung erschwert wird.

Bei der experimentellen Ausführung wurde zunächst von der Hydrosulfitküpe selber abgesehen, da die Anwesenheit von Natriumhydrosulfit neben Indigweissnatrium und Natriumhydroxyd in der Küpe eine klare Einsicht in die Wirkungsweise des letzteren verhindern könnte. Wir beschränkten uns darauf, Lösungen von Indigweisscalcium und solche von Indigweissnatrium mit und ohne einen Überschuss von Ätznatron in Bezug auf ihre färberische Ausgiebigkeit miteinander zu vergleichen. Die Indigweissnatriumlösungen wurden bereitet durch Zusatz von Ätz-

<sup>1)</sup> Die Erscheinung ist bei verdünnten Küpen, etwa von 0,3 Proc. Indigweiss, deutlicher als bei stärkeren, weil letztere durch den Schaum von Indigokristallen an der Oberfläche besser geschützt sind.

<sup>2)</sup> O. N. Witt. Chem. Technol. d. Gespinnstfasern 1891, S. 373.

<sup>3)</sup> Gnehm und Rötheli diese Zeitschr. 1898, 505. Vgl. auch die lesenswerthe Dissertation des Letzteren.

<sup>4)</sup> v. Georgievics, der Indigo. Leipzig bei Deuticke 1892, S. 49.

<sup>1)</sup> Zeitschr. angew. Chemie 1898, 957; 1899, 489, 515.

<sup>2)</sup> „Indigo rein B. A. S. F.“ Ludwigshafen S. 83, 151, 153, 154.

natron zu Kalkküpen, die auf die gewöhnliche Weise aus Indigo, Zinkstaub und Kalk hergestellt und klar vom Schlamm abgezogen waren. Mit den zu vergleichenden Küpenlösungen wurden gleich grosse Gefäße gefüllt, die mit den gleichen Mengen Baumwolle beschickt waren. Die Dauer des Färbens, des Vergrünens, Säurens und Waschens war ebenfalls die gleiche, und mit den so erhaltenen Färbepröben wurde nach der Eissessigmethode<sup>7)</sup> der auf der Faser fixierte Indigo bestimmt. Die Färbeversuche wurden im Kleinen durchgeführt und stiessen auf Schwierigkeiten, da es sich zeigte, dass exacte Resultate nur unter vollkommenem Luftabschluss zu erzielen sind. Ausfärbungen nach Art des Senkküpenbetriebes erwiesen sich als ungeeignet, weil die Oxydationsgeschwindigkeit der Färbeküpen mit dem Alkaligehalt zu sehr variiert und vollkommen gleicher Indigotingeinhalt der zu vergleichenden Küpen selbstverständlich erforderlich war. Von einem Überschichten der Küpen mit Benzol glaubten wir absehen zu müssen, da man nicht weiß, inwiefern die Indigofixation auf der Faser dadurch beeinflusst wird; zudem bietet Benzol oder Ligroin auch keinen absoluten Schutz gegen das Eindringen des Sauerstoffs. Nach vielen vergeblichen Versuchen fanden wir folgende geeignete Arbeitsmethode:

Aus der Färbeküpe A (Fig. 1), welche auf die übliche Art durch Reduction von Indigo rein B. A. S. F. mit Kalk- und Zinkstaub bereitet war und 3—4 l enthielt, wurde ein 800 ccm fassendes, mit Baumwolle beschicktes und vorher mit Leuchtgas von Luft befreites cylindrisches Glasgefäß B durch Aufsaugen der Lösung bis in das Glasrohr G hinein gefüllt. Die vorher offenen Quetschhähne Q und Q wurden darauf geschlossen. Nunmehr begann die Füllung eines zweiten, B in jeder Beziehung gleichen Gefäßes unter Benutzung derselben Küpenlösung A, welche aber vorher einen Zusatz von Ätznatron erhalten hatte. Letzteres durfte nicht der Küpe A direct zugesetzt werden, da vorzusezten war, dass dadurch der am Boden der Zinkkalkküpe liegende Schlamm Indigeweiss in Lösung senden und der Gehalt der Küpe hierdurch steigen werde.

Aus diesem Grunde wurde ein Theil der Küpe A ohne Schlamm in einen mit Leucht-

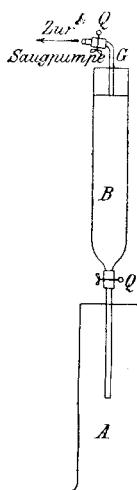


Fig. 1.

gas gefüllten Maasscyylinder herübergesaugt und dann Ätznatron zugesetzt, und zwar in so wenig heissem Wasser gelöst, dass dadurch die Indigeweissconcentration so gut wie gar nicht abnahm. Aus dem Maasscyylinder nun wurden wiederum 800 ccm in das erwähnte zweite mit Leuchtgas und Baumwolle gefüllte Gefäß aufgesaugt, und wenn nötig auf dieselbe Weise noch ein drittes Gefäß mit einer noch stärker alkalihaltigen Küpe gefüllt. Alle drei Küpen, welche also in demselben Volumen gleiche Mengen Baumwolle und Indigeweiss, aber verschiedene Alkalimengen enthielten, blieben gleich lange Zeit stehen; sie wurden dann geöffnet, ihr Gehalt an Indigeweiss und an Alkali analysirt und die Resultate der Ausfärbungen verglichen.

Zur Bestimmung des Alkaligehalts der Küpe ist folgendes Verfahren geeignet. 100 ccm der Küpe werden in ein trockenes Gefäß hineinpipettirt<sup>8)</sup>, durch Umschwenken vollkommen oxydiert und dann mit so viel Salzsäure von bekanntem Gehalt versetzt, dass die Reaction stark sauer ist. Bei 100 ccm einer Zink-Kalk-Färbeküpe genügen 100 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normalsalzsäure. Es wird jetzt durch ein trockenes Filter von bekanntem Gewicht in ein trockenes Gefäß filtrirt und in einem aliquoten Theil des Filtrates die vom Küpenalkali nicht neutralisierte Salzsäure durch Titration mit  $\frac{1}{10}$ -Normalkalilauge und Phenolphthalein bestimmt. Man erfährt durch eine einfache Rechnung die Anzahl ccm  $\frac{1}{10}$ -Normalsalzsäure, welche zur Neutralisation von 100 ccm Küpe erforderlich waren. Nach beendeter Titration wird der Indigo auf dem Filter mit heissem Wasser ausgewaschen, bei  $110^{\circ}$  getrocknet und gewogen. Genaue Zahlen erhält man nur dann, wenn die Oxydation der Küpe durch Umschwenken vor dem Ansäuern eine vollkommene war. Andernfalls scheidet sich beim Ansäuern Indigeweiss aus und es geht eine Substanz, vermutlich Indigeweiss, ins Filtrat über, welche bei der Titration merkliche Mengen Kalilauge absorbiert. Die Resultate der Alkalibestimmungen in der Küpe fallen dann zu niedrig aus.

Enthielt die Küpe neben Natronlauge Kalk, sei es, dass dieser in Lösung oder in Suspension vorhanden war, so wird dem analysirten Theile des Küpenfiltrates nach beendeter Titration Ammoniumoxalat zugesetzt. Das ausgefallene Calciumoxalat bestimmt man zweckmässig durch Titration mit  $\frac{1}{10}$ -Permanganatlösung und zieht die entsprechende

<sup>8)</sup> Über die dabei zu empfehlenden Cautelen s. unsere erste Mittheilung. Diese Zeitschr. 1898. Anm. 6 auf S. 959.

Menge von dem Gesammtalkaligehalt der analysirten Küpenprobe ab. Die Differenz ist gleich dem Gehalt an Ätznatron.

Befindet sich neben dem Ätznatron kohlen-saures Natron in der Küpe, so muss zu dessen Bestimmung die Oxydation der Küpe

Nummer des Versuches		In 100 ccm einer 800 ccm enthaltenden Küpe befinden sich			Dauer des Färbens in Stunden	Dauer d. Oxydation der Färbeprobe in Stunden	Gewicht der gefärbten, bei 110° getrockneten, analysirten Baumwolle g	Gewicht der gefärbten, bei 110° getrockneten, Indigo-menge g	Darauf gefundene Indigo-gehalt Proc.	Indigo auf d. Baumw., ber. auf das Gewicht d. gefärbt. bei 110° getrockn. Baumwolle Proc.
		Indigo-weiss g	Calcium-oxyd g	Ätznatron g						
1	Kalkküpe { vor d. Färb. nach d. Färb.	0,1714 <sup>10)</sup> 0,0881	{ 0,073 <sup>9)</sup> 0,067 0,053				30	13,572	0,1740	1,28
	Kalkküpe v. gleich. { vor d. Färb. Geh. m. Kalkzusatz { nach d. Färb.	0,1554 0,0931	{ 0,150 <sup>9)</sup> 0,151 0,131		22	1	30	12,755	0,1720	1,34
	Kalkküpe v. gleich. { vor d. Färb. Geh. m. NaOH-Zus. { nach d. Färb.	0,1504 0,0898	0,069 0,054	0,021 0,019			30	13,445	0,1653	1,22
2	Kalkküpe nach d. Färb.	0,3286	{ 0,150 0,153 <sup>9)</sup>				15	13,128	0,2109	1,60
	Kalkküpe v. gleich. Geh. m. NaOH-Zus. nach d. Färb.	0,3393	0,143	0,046	5	18	15	12,536	0,1766	1,40
	Küpe von gleichem Geh. nach weiterem NaOH-Zusatz nach d. Färb.	0,3436	0,116	0,141			15	12,809	0,1748	1,36
3	Kalkküpe { vor d. Färb. nach d. Färb.	0,2825 0,2200	nicht analysirt { 0,138 <sup>9)</sup> 0,136				15	13,521	0,2178	1,61
	Kalkküpe v. gleich. Geh. m. NaOH-Zus. nach d. Färb.	0,2345	0,133	0,076	5	1	15	12,823	0,1632	1,27
	Nach weiterem NaOH-Zusatz nach d. Färb.	0,2290	0,117	0,120			15	12,109	0,1589	1,31
4 <sup>12)</sup>	Kalkküpe nach d. Färb.	0,1079	nicht analysirt				10	9,883	0,1253	1,26
	Dieselbe Küpe mit KOH-Zusatz nach d. Färb.	0,1088	"	0,384 <sup>11)</sup>	5 <sup>1/2</sup>	1	10	10,078	0,0961	0,95
5	Kalkküpe { vor d. Färb. nach d. Färb.	0,4196 0,2762	0,166 0,129				30	13,381	0,3854	2,80
	Kalkküpe v. gleich. { vor d. Färb. Geh. m. NaOH-Zus. { nach d. Färb.	0,4112 0,3206	0,118 0,077	0,450 0,431	16	1	30	14,676	0,1985	1,35
	Kalkküpe v. gleich. { vor d. Färb. Geh. nach weiterem NaOH-Zusatz { nach d. Färb.	0,4058 0,3366	0,049 0,026	0,747 0,750			30	14,143	0,2066	1,46
6 <sup>12)</sup>	Kalkküpe nach d. Färb.	0,6148	0,133				15	14,667	0,2884	1,96
	Kalkküpe v. gleich. Geh. m. NaOH-Zus. nach d. Färb.	0,6870		0,655 (0,01 <sup>4</sup> <sub>4</sub> Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	15	1	15	16,191	0,1709	1,05
7 <sup>12)</sup>	Hydrosulfitküpe nach d. Färb.	0,4660		0,844			7	6,770	0,0792	1,10
	Hydrosulfitküpe v. gleichem Gehalt mit NaOH-Zusatz nach d. Färb.	0,4803		5,72	5 Min.	12	7	6,517	0,0321	0,49

<sup>9)</sup> Controlanalysen, bei welchen der Kalk nicht titriert, sondern gefällt wurde.

<sup>10)</sup> Dieses Resultat fiel infolge eines analytischen Versehens etwas zu hoch aus.

<sup>11)</sup> Der Küpe wurde gepulvertes Ätzkali zugesetzt, nicht Natronlauge.

<sup>12)</sup> Genau 800 ccm enthielten nur die Küpen der Versuche 1, 2, 3 und 5. Die übrigen Versuche wurden zu einer früheren Zeit angestellt, als die Arbeitsmethode noch nicht ganz feststand. Es kamen dabei verschiedene Gefäße von 800—850 ccm Inhalt zur Anwendung.

durch Hindurchsaugen von Luft geschehen, welche durch zwei Natronkalkhürme gestrichen ist. Es wird dann rasch filtrirt und nach der bekannten Methode das Ätzalkali neben Carbonat bestimmt. In vorstehender Arbeit kam diese Methode nur einmal zur Anwendung. Im Übrigen brauchten wir nur solches Ätznatron, welches aus metallischem Natrium jedesmal frisch bereitet war, also kein Carbonat oder jedenfalls nur verschwindend kleine Mengen enthielt.

Die zu färbende Baumwolle war stets ein und dieselbe Sorte leichten Satins. Der Stoff wurde in zwanglosen Falten in den Färbezyylinder gebracht. Die Gleichmässigkeit der Färbung wird durch Falten in der Küpe, wie es scheint, nicht beeinträchtigt, wenigstens nicht bei genügend langer Dauer des Färbens und vollkommener Durchdringung der Faser durch stundenlanges Verweilen in der Küpe. Dagegen sind Falten nach dem Färben zu vermeiden. Das Gewebe muss rasch aus dem Cylinder herausgezogen und mit möglichster Eile faltenlos der Luft exponirt werden. Wir erzielten auf diese Weise Färbungen, welche zwar stellenweise etwas streifig, im Übrigen aber gleichmässig waren. Nach vollkommenem Vergrünen wurden die Färbeproben mit Salzsäure gesäuert, gründlich mit destillirtem Wasser gewaschen, bei  $110^{\circ}$  getrocknet, für die Analyse gewogen und mit Eisessig im Soxhlet extrahirt. Die Resultate sind in der Tabelle zusammengestellt.

Die Resultate der Tabelle zeigen, dass die Intensität der mit einer Kalkküpe erzielten Färbung abnimmt, wenn in der Küpe der Kalk durch Natronlauge ersetzt wird. Schon bei einem Zusatz von nur 0,02 g NaOH auf 100 ccm Küpe macht sich der Unterschied in geringem Maasse bemerkbar (Versuch 1), Zusätze von rund 0,05 bis 0,14 g NaOH auf 100 ccm drücken die Menge des aus einer reinen Kalkküpe aufgezogenen und fixirten Indigotins im Verhältniss von 16 zu ungefähr 13 herab (Versuche 2 und 3); bei weiterer Steigerung der Alkalität bis zu 0,4—0,7 g NaOH in 100 (Versuche 5 und 6) wird nur halb so viel fixirt wie mit Indigeweisscalciumlösung. Diese Zahlen sind natürlich nicht als Constante aufzufassen, sie würden jedenfalls mit der Concentration des Indigeweiss, mit der Natur der Faser und der Dauer des Waschens variiren. Von der Dauer des Färbens und des Vergrünens dagegen scheint der Vorgang unabhängig zu sein, wenigstens bleibt die Erscheinung qualitativ dieselbe, gleichgültig ob man die Faser viele Stunden in der Küpe lässt (Versuch 1 bis 6), wie es im Senkküpenbetrieb vorkommt,

oder nur wenige Minuten (Versuch 7), wie bei der Continuiefärberei. In den vorliegenden Versuchen wurde mit Absicht eine lange Dauer des Färbens und Vergrünens gewählt, um sowohl das Aufziehen des Indigeweissalkalis als auch seine Oxydation mit Sicherheit bis zum Ende der Reaction zu führen.

In einem Falle (Versuch 1) wurde der Einfluss eines Kalküberschusses geprüft<sup>13)</sup>. Die betreffenden Färbungen waren für das Auge gleich; analytisch sind die erhaltenen Zahlen (1,34 und 1,28) für den Procentgehalt des fixirten Farbstoffes ebenfalls so nahe gleich, wie es die Genauigkeit der Methode gestattet.

Es war von vornehmerein nicht mit Bestimmtheit vorauszusehen, wo sich der geschilderte Einfluss des Ätznatrons geltend macht, ob in der Küpe oder ausserhalb derselben. Es schien denkbar, dass das Ätznatron ausserhalb der Küpe, d. h. bei der Oxydation auf und in der Faser ungünstig wirke und die Menge des beim Waschen abfallenden Indigo vergrössere. Denn das Alkali spielt bei der freiwilligen Oxydation von Phenolen eine grosse Rolle<sup>14)</sup> und es wird noch zu untersuchen sein, inwiefern das bei der Oxydation des Indigeweissalkalis auf der Faser in Betracht kommt. Darüber, ob Natronlauge in der Küpe die Menge des aufziehenden Farbstoffes zurückdrängt, liegen analytische Angaben unseres Wissens noch nicht vor<sup>15)</sup>; dass es tatsächlich der Fall ist, zeigen die oben mitgetheilten Zahlen. Die Küpen, welche Ätznatron als Zusatz erhalten hatten, waren nach dem Färben stets stärker als die reinen Kalkküpen, und zwar wird die Flotte um so weniger ausgezogen, je mehr Ätznatron sie enthält. Ein deutliches Bild hiervon erhält man, wenn man die Gesammtmenge des von der

<sup>13)</sup> Der Kalkgehalt einer Zinkkalkküpe richtet sich ganz nach der Menge Kalkmilch, welche zum „Vorschärfen“ benutzt wird. Man bezeichnet damit bekanntlich die Operation des Zusetzens von Alkali und Reductionsmittel zur Färbeküpe vor Einfüllen der Stammküpe, wodurch dem Wasser der Färbeküpe sein Sauerstoffgehalt genommen wird. Die von uns gefundene Thatsache, dass entgegen der bisherigen Annahme der Indigeweissgehalt der Küpe durch Kalküberschuss nicht sinkt (s. diese Zeitschr. 1899, 5, 515) ist durch die Untersuchung der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik bestätigt worden (a. a. O. S. 22). Durch das Vorschärfen wird also kein Indigeweiss ausgefällt.

<sup>14)</sup> Vergl. Manchot, „über freiwillige Oxydation“ Leipzig bei von Veit & Co. 1900 S. 36.

<sup>15)</sup> Kalk im Überschuss verhindert das Aufziehen des Farbstoffes beim Färben von Wolle (Badische Anilin und Soda-Fabrik, a. a. o. S. 153, 154). — v. Georgievics („Der Indigo“ S. 72, 1892) sagt, dass  $FeSO_4 \cdot NaOH$  Küpen langsamer färben als solche mit Kalk.

Faser aus der ganzen Küpe aufgenommenen Indigeweiss aus den analytischen Daten berechnet. So z. B. enthält in Versuch 5 die Kalkküpe in 800 ccm

3,3568 g Indigeweiss vor dem Färben

2,2096 g - nach -

1,1472 g Differenz = der Menge des aufgezogenen Indigeweiss. Die erste Ätznatronküpe (0,45 g Na OH in 100 ccm):

3,2896 g Indigeweiss in 800 ccm vor dem Färben

2,5648 g - nach -

0,7248 g Differenz = aufgezogenes Indigeweiss.

Die zweite Ätznatronküpe (0,74 Na OH in 100 ccm):

3,2464 g

2,6928 g

0,5536 g Differenz = aufgezogenes Indigeweiss.

Die Menge des aufgezogenen Indigeweiss ist natürlich gleich dem auf der Faser fixirten + dem beim Waschen abgefallenen.

Ausser dem Indigeweiss zieht die Faser, wie aus den Analysen hervorgeht, auch Alkali aus der Küpe aus. Dies ist geeignet, auf eine Frage Licht zu werfen, die v. Georgievics in seiner Monographie über den Indigo aufwirft<sup>16)</sup> „ob beim Färben das Indigeweiss sein Alkali, an welches es gebunden ist, verlässt, um sich mit der Faser zu verbinden.“ v. Georgievics hält es zwar für wahrscheinlich, dass dies stattfindet, lässt aber die Frage noch offen. Sie ist nach unseren Befunden, wie wir glauben, zu verneinen, allerdings ist das vorliegende Material noch nicht umfangreich genug, um ein endgültiges Urtheil zu gestatten. Es sei nur darauf hingewiesen, dass nach dem Färben der Kalkgehalt stets schwächer ist als vorher. Wo Natronlauge zugesetzt wurde, röhrt das von einem allmählichen Ausfallen des Kalkes her; bei den reinen Kalkküpen aber fällt dieser Einwand fort. Es kann sich da nur um Kalk handeln, der zugleich mit dem Farbstoff auf die Faser gegangen ist. Es wurden von der Faser absorbirt in 100 ccm der reinen Kalkküpe von Versuch 1: 0,0833 g Indigeweiss; 0,019 g Ca O; in 100 ccm der reinen Kalkküpe von Versuch 5: 0,1434 g Indigeweiss; 0,037 g Ca O; für neutrales Indigeweisscalcium wären erforderlich 0,017 und 0,030 g Ca O. Es scheint danach, dass in der Kalkküpe unverändertes Indigeweisscalcium auf die Baumwolle aufzieht. Die Anschauung von Gnehm und Rötheli dürfte den Vorgang am besten erklären.

Zum Schluss dieses Abschnittes noch ein Wort über die von uns angewandte Methode der Indigobestimmung in der Küpe und auf

der Faser. Aus der schon citirten Untersuchung der Badischen Anilin- und Soda-fabrik geht hervor, dass der aus der Küpe abgeschiedene oder von der Faser mit Eisessig abgezogene Indigo kein chemisch reines Indigotin ist, sondern dass er Verunreinigungen hartnäckig festzuhalten pflegt. Es wird eine Methode angegeben, nach der der wirkliche Indigotingehalt bestimmt werden kann. Als diese Methode bekannt wurde, war ein Theil unserer Arbeit bereits erledigt. Im Übrigen handelt es sich bei den Zahlen der oben mitgetheilten Tabelle um Vergleichsresultate, wir sahen daher auch bei der Fortsetzung der Arbeit von der Anwendung der Methode einstweilen ab, beabsichtigen aber an der Hand derselben eine erneute Untersuchung des Gegenstandes, zumal da zur endgültigen Lösung des behandelten Problemes eine Erweiterung des analytischen Materials nothwendig ist.

#### Über krystallinisches Indigeweiss.

Bei dem Versuche, eine Hydrosulfitküpe mit möglichst wenig Natronlauge anzusetzen, erhielten wir eine prachtvoll krystallinische Leukoverbindung des Indigos, über deren Entstehen und Beschaffenheit in der Literatur bisher keine Angaben vorliegen. Zur Gewinnung und Analyse der Substanz verfahren wir folgendermaassen:

Eine schwach alkalische Lösung von Natriumhydrosulfit (auf die bekannte Art bereitet aus 400 ccm Natriumbisulfit 38° Bé., 950 ccm Wasser, Zinkstaub und Kalkmilch) wurde mit Natriumbisulfitlösung neutralisiert, bis Curcumapapier nicht mehr gebräunt wurde. Mit 100 ccm dieser Lösung wurden 1,0330 g Indigo (B.A.S.F. pulverförmig, vor dem Wiegen bei 110° getrocknet) in einem geräumigen, von Kohlensäure durchströmten Kolben erhitzt. Bei einige Minuten dauern dem Kochen trat langsame Entfärbung der Farbstoffpartikelchen ein und schliesslich verwandelten sie sich in schöne diamantglänzende Krystallschuppen. Wir vermuteten in denselben zunächst eine Doppelverbindung des Indigeweiss mit Natriumhydrosulfit, umso mehr als das Entstehen einer ähnlichen Verbindung bei der Einwirkung von hydroschwefiger Säure auf Indigosulfosäure durch die Mittheilungen von Schönbein<sup>17)</sup> und von Schaer<sup>18)</sup> wahrscheinlich gemacht ist. Die Untersuchung bestätigte aber diese Vermuthung nicht, vielmehr erwiesen sich die Krystalle als reines Indigeweiss. Die Analyse wurde so ausgeführt, dass nach vollkommenem Absitzen-

<sup>17)</sup> Journ. prakt. Chem. 61, 203. 1854.

<sup>18)</sup> Berichte 9, 340. 1876.

lassen der Krystalle die darüber stehende Flüssigkeit zunächst mit Wasser stark verdünnt und dann in ein grosses Gefäss hingehebert wurde unter Nachströmen von Kohlensäure. Das wurde mehrere Male wiederholt, bis das Waschwasser mit Baryumchlorid keinen Niederschlag mehr gab. Insgesamt wurden zum Auswaschen 2900 ccm gebraucht. Sodann wurden die Krystalle mit 600 ccm verdünnter Kalilauge überschüttet. Sie gingen grösstentheils in Lösung, ein kleiner Rest hatte sich anscheinend durch den Sauerstoff des Waschwassers oxydiert und blieb als Indigblau am Boden des Gefäßes. Nach vollkommenem Absitzen dieses Niederschlages wurden 435 ccm der klaren Küpe abgehebert, durch Umschwenken oxydiert und der Indigo auf einem Filter von bekanntem Gewicht gesammelt. Derselbe wog 0,5032 g. Der Rest der Küpe, meist aus Bodensatz bestehend, betrug 165 ccm und gab nach der Oxydation und gründlichem Auswaschen mit Säure und Wasser 0,3548 g Rückstand. Waren die auf diese Weise zur Wägung gebrachten Krystalle eine Doppelverbindung des Indigweiss mit Hydrosulfit, so musste sich Schwefel in irgend welcher Form in den Filtraten finden. Letztere wurden daher mitsamt den Waschwässern mit Bromwasser oxydiert und mit Baryumchlorid versetzt. Es entstand nicht die Spur eines Niederschlages.

In die 2900 ccm Waschwasser war ein Theil des krystallinischen Niederschlages übergegangen. Mit Alkali entstand eine schwache Küpe, enthaltend 0,1381 g Indigo. Die Summe des aus den Krystallen wiedergewonnenen Farbstoffes betrug also  $0,5032 + 0,3548 + 0,1381 = 0,9961$  g von 1,033 g angewandtem Indigo. Merkliche Überreduction hatte demnach durch das starke Kochen mit neutralem Hydrosulfit nicht stattgefunden.

Häufig giebt Hydrosulfitlösung beim Erhitzen auch bei Abwesenheit von Indigo einen krystallinischen Niederschlag. Es ist das immer dann der Fall, wenn bei der Bereitung ein Überschuss an Alkali angewandt wurde, da dann Zink in Lösung geht und sich in Form eines krystallinischen Doppel-salzes ausscheidet, dessen Zusammensetzung Bernthsen<sup>19)</sup> festgestellt hat. Das Hydrosulfit, welches bei obigem Versuch zur Verwendung kam, gab beim Erhitzen für sich diesen Niederschlag in deutlichen Mengen nicht, nur eine schwache Opalescenz; die analysirten Krystalle waren also fast frei von dieser Verunreinigung.

<sup>19)</sup> Lieb. Ann. 208, 148.

Über das Indigweiss sagt Berzelius: „Trocken ist es zusammenhängend, graulich weiss, mit einem gewissen Seidenglanze, welcher deutlich etwas Krystallinisches an den Theilen zeigt. Chevreul führt an, dass er bei der Destillation von Alkohol, den er mit zuvor durch Wasser ausgelaugtem Waide gekocht hatte, gegen das Ende der Destillation kleine, weisse, krystallinische Körper erhalten habe, die an der Luft blau wurden. Dies könnte anzeigen, dass dieser Körper die Eigenschaft habe, zu krystallisiren, wenn der Versuch bewiesen hätte, dass es nicht eine Verbindung des reducirten Indigos mit einer Salzbase gewesen war<sup>20)</sup>“.

Nach unserem soeben mitgetheilten analytischen Resultat kann man annehmen, dass die Krystalle, welche Chevreul erhielt, wirklich Indigweiss waren, es fehlt nur noch der Nachweis, dass sich Indigweiss auch ohne Hydrosulfit krystallinisch erhalten lässt. Das gelingt auf folgende Weise. 50 ccm einer Küpe, bereitet aus 30 g Indigotin, 30 g Zinkstaub, 30 g Ätznatron in 1 l, werden in einen mit Kohlensäure gefüllten Kolben in eine siedende Lösung von 1,6 ccm Eisessig in 50 ccm Alkohol hineinpipettirt. Das Indigweiss fällt zunächst nicht aus, wie es sonst beim Ansäuren von Küpenlösung der Fall ist. Beim Erkalten dagegen scheidet es sich ab, und zwar in Form von mehrere mm breiten, ausnehmend schönen, glänzenden Krystallblättern, welche sehr an stark lichtbrechende Glimmerschuppen erinnern<sup>21)</sup>.

Krystallinisches Indigweiss erhält man noch auf eine dritte Art, wenn man nämlich Indigo mit Zinkstaub in wässrigem Alkohol unter Zusatz von Chlorcalcium erhitzt. Passende Mengenverhältnisse sind: 10 g Indigo, 7 g Zinkstaub, 60 ccm Alkohol, 15 ccm Wasser, 1,5 g Chlorcalcium; es wird unter Einleiten von Kohlensäure 1 Stunde lang auf dem Wasserbad gekocht. Beim Erkalten scheidet sich das Indigweiss in mikrokristallinischer Form aus. Giesst man ein wenig von dem heißen Inhalt des Kolbens in ein Becherglas mit heißem Wasser, so erhält man eine wässrige Indigweisslösung, welche gegen Oxydation eine Zeit lang beständig ist und von Wolle aufgenommen wird. Bei mehrmaligem Umziehen des Faserstoffes in der Flotte und Oxydation an der Luft erhält man eine tiefblaue Färbung mit prachtvollem Kupferglanz. Der Indigo zeigt

<sup>20)</sup> Lehrbuch d. Chemie. Übersetzt von Wöhler, 7. Band, S. 206. 4. Aufl. 1838.

<sup>21)</sup> „Flimmernde Flöckchen“ von Indigweiss können sich am Boden der Wollküpe absetzen, wenn nicht genügend Alkali zugegen ist (B. A. S. F. a. a. O. S. 157).

sich aber nicht im Geringsten fixirt, er lässt sich mit Leichtigkeit wieder abreiben. Neutrales Indigweiss hat also zur Wolffaser keinerlei Verwandtschaft. Echte Färbungen kommen nur mit Indigweissalkali zustande. Wir gedenken, auf diese Beobachtung zurückzukommen, da sich möglicherweise weitere Schlüsse auf die Theorie der Küpenfärbung daraus werden ziehen lassen.

Bei der vorliegenden Arbeit erfreuten wir uns der geschickten und eifrigen Unterstützung des Herrn Dr. Kufferath, dem wir dafür unseren besten Dank aussprechen.

Bonn, Pharmakologisches Institut der Universität, und Siegfried, bei Rolffs & Co.

### Zur Theorie des Schwefelsäurebildungsprocesses.

Von Dr. Theodor Meyer.

In seiner unter diesem Titel in No. 14 dieser Zeitschrift abgedruckten, sehr beachtenswerthen Abhandlung wirft Eduard Loew u. A. die Frage auf, aus welcher Ursache die Schwefelsäurekammergase nach dem Übertritt in eine folgende Kammer plötzlich in lebhaftere Reaction wieder treten. Die Erklärung, dass die erneute Mischung der im Laufe der durchflossenen Kammer entmischt Gase dies bewirke, weist er mit Entschiedenheit zurück. Und jedenfalls mit Recht, sofern er dabei eine schichtenweise Entmischung im Sinne hat.

In der Mischung der Gase ist aber meines Erachtens dennoch die Hauptursache für die Wiederbelebung des Schwefelsäurebildungsprocesses zu erblicken, nur muss der Begriff „Mischung“ in andrer Bedeutung gefasst werden, nämlich als das lebhafte Inberührung bringen der vorher in verhältnissmässig träger Ruhe nebeneinander schwebenden kleinsten Theilchen mit einander. Gewiss ist doch wohl die Annahme einleuchtend, dass gerade die feinen Nebeltheilchen der gebildeten Schwefelsäure und Nitrosylschwefelsäure, daneben wohl auch der Stickstoff, als indifferentes „Isolierungsmittel“ für die chemische Einwirkung der kleinsten Theilchen von schwefiger Säure, Sauerstoff, Dampf und salpetriger Säure fungiren, und dass nun beim Übertritt in die nächste Kammer die letzteren, bei dem lebhaften Durcheinanderwirbeln in vielfache Berührung mit einander gebracht, auch wieder kräftiger auf einander einwirken. Es ist ja doch bekannt, dass nicht nur Wärme, Licht, Electricität sich direct in chemische Energie umzuwandeln vermögen, sondern

auch mechanische Arbeit. Dieselbe ist vornehmlich als Druck wirksam, doch vielfach auch als Bewegung. Als Beispiel sei nur genannt die Bildung von phosphorsaurer Ammon-Magnesia in Lösung, welche durch Röhren oder Schütteln in ganz ausserordentlichem Maasse beschleunigt wird. Ganz ähnlich wirkt offenbar die Bewegung bei der Schwefelsäurebildung in den Bleikammern, und ich trage kein Bedenken, Loew's Lehrsatz: „Die in den Bleikammern verlaufende chemische Reaction ist eine Function der Temperatur und der Concentration der reagirenden Moleküle“ zu ergänzen durch den Zusatz „sowie deren Bewegungsenergie“. Und zwar wird unter gleichen übrigen Bedingungen die Intensität der chemischen Einwirkung in directem Verhältniss stehen zur Grösse der von den Gastheilchen geleisteten Bewegungsarbeit. Der Beweis für diese Behauptung ist allerdings noch zu erbringen. Immerhin findet die Annahme, dass die Bewegung ein kräftiger Factor im Bleikammerprocess sei, eine starke Stütze bereits durch die Betriebsergebnisse meines Tangentialkammersystems<sup>1)</sup>), welches durch eigenartige Anordnung der Gaszu- und abströmungsrohre die Gase zwingt, einen sehr langen spiralförmigen Weg innerhalb der Kammern zurückzulegen. Nach den bisherigen Erfahrungen in Harburg und Rendsburg<sup>2)</sup> ist mit solchen Kammern annähernd die doppelte Leistung zu erreichen wie mit gleich grossen der alten Art. Während Loew behauptet, es „sei gegen alle Theorie, dass die Form des Reactionsraumes einen Einfluss auf die Reaction habe“, zeigt nicht nur der Erfolg mit der Tangentialkammer, dass ein solcher Einfluss tatsächlich besteht, sondern ich glaube auch den Beweis erbracht zu haben, dass dies vollkommen der Theorie entspricht.

Eine zweite Ursache für die Belebung der Reaction beim Eintritt in eine folgende Kammer liegt übrigens in der Temperaturdifferenz zwischen den eintretenden Gasen und dem Kammerinhalt. Für ihre Temperatur mit Feuchtigkeit gesättigt, gelangen die Gase plötzlich in kältere Umgebung, es tritt also Condensation von Wasser ein, welches auf die Nitrosylschwefelsäure-Nebeltheilchen zersetzend wirkt, Schwefelsäure niederschlägt und  $N_2O_3$  zu neuer Reaction frei macht. Dieser Effect wird nun wahrscheinlich auch innerhalb der Kammern zu erreichen sein, wenn man durch künstliche

<sup>1)</sup> Diese Ztschr. 1899, 159.

<sup>2)</sup> Eine Veröffentlichung hierüber wird erst erscheinen, wenn Durchschnittszahlen von mehrmonatlichem Betriebe vorliegen.