III.

Untersuchung über den Indigo;

von

J. J. BERZELIUS.

(Beschluss.)

Lösliches Indigblau.

Wenn concentrirte Schwefelsäure einen Pflanzenstoff auflöst, so wird, wie bekannt, ein größerer oder geringerer Theil derselben zersetzt und in Unterschwefelsäure verwandelt, welche letztere die Eigenschaft hat, sich mit einer Menge organischer Stoffe zu verbinden, auf solche Weise, daß, wenn man sie mit einer Basis sättigt, der organische Stoff nicht abgefondert, sondern mit dem Salze verbunden wird, welches dadurch in seinem Charakter ganz und gar von dem reinen Salze abweicht. Von ähnlicher Art ist die Wirkung des Indigblaus auf concentrirte Schwefelsäure, und bei derselben werden mehrere chemisch merkwürdige Stoffe erzeugt, deren wahre Natur unmöglich eher ermittelt werden kann, als bis deren Verhalten zur Unterschwefelsäure bekannt geworden ist. Alle Resultate, welche ich weiterhin anführe, gelten nur für Auflösungen von Indigblau, welches, nach vorhergegangener Auskochung mit Säure, Alkali und Alkohol, entweder durch Reduction oder durch Sublimation gereinigt ist. Die Auflösung des gewöhnlichen Indigos enthält mehrere fremde Stoffe, welche das Resultat in mehrerer Hinsicht abändern.

Wenn gereinigtes Indigblau mit rauchender Schwefelsäure übergossen wird, so verbindet es sich rasch mit ihr; es wird Wärme entwickelt, schweflig-saures Gas aber nicht, und dieses geschieht auch, wenn man in Indigblau den Dampf condensirt, welchen Nordhäuser Schwefelsäure bei der Destillation entwickelt. In diesem Falle wird, nach Döbereiner, eine prächtig purpurrothe, in den Kanten durchsichtige Flüssigkeit gebildet, welche in der Kälte zu einer carmoisinrothen Masse erstarrt, an der Luft raucht und in Wasser, ohne Rückstand, mit tief dunkelblauer Farbe gelöst wird. Die Lösung von *einem* Theile Indigblau in 6 Thl. rauchender Schwefelsäure färbt 500 000 Mal so viel Wasser deutlich blau. Die Menge der Schwefelsäure, welche es zur Auflösung gebraucht, hängt von der Concentration und von der Temperatur ab. Eine mit der Hälfte ihres Gewichts an Wasser verdünnte Schwefelsäure löst das Indigblau nicht, und die rauchende Säure löst um so mehr, je reicher sie ist an wasserfreier Säure. Die englische Schwefelsäure löst das Indigblau nur, wenn sie auf dem höchsten Grade ihrer Concentration ist, und auch dann braucht man fast ein halb Mal so viel, als von der rauchenden Schwefelsäure. Die Mischung erträgt $+100^{\circ}$ Temperatur ohne zersetzt zu werden, und die Lösung geschieht in der Wärme weit vollständiger, als in der gewöhnlichen Temperatur der Luft.

Die gebildete Lösung besteht nun aus: a) einer Verbindung des löslichen Indigblaus mit Schwefelsäure, b) einer Verbindung desselben mit Unterschwefelsäure, und c) einer Verbindung des Indigblaus, in einer ganz eigenthümlichen Umänderung, die ich *Ind-*

digpurpur nennen will, mit Schwefelsäure, insgesamt aufgelöst in einem Ueberschusse der hinzugesetzten Schwefelsäure. — Ob das Blau in diesen beiden Säuren unverändertes Indigblau sey, das nur durch Einwirkung der Säuren aus seinem indifferenten und unlöslichen Zustande gebracht worden, auf ähnliche Art, wie geglühte Zirkonerde, durch eine gleiche Behandlung in den löslichen Zustand zurückgeht, oder ob, bei der Bildung von Unterschwefelsäure, das unlösliche Indigblau seine Zusammensetzung ändere, — ist noch nicht durch Versuche ausgemacht. Das lösliche Indigblau hat so durchaus den Farbenton des unlöslichen und dessen Eigenschaft der Reducirbarkeit und Wiederoxydirbarkeit behalten, daß man leicht zu der Vermuthung geführt werden muß: die Zusammensetzung desselben sey unverändert geblieben und die Bildung der Unterschwefelsäure auf Kosten einer Portion Indigblau geschehen, welche zur gleichzeitigen Bildung eines andern Stoffes Veranlassung gegeben habe. — Ich will die Verbindung des Farbestoffs mit diesen Säuren: *Indigblau • Schwefelsäure* und *Indigblau • Unterschwefelsäure* nennen.

Die relativen Mengen, worin diese drei neuen Bestandtheile der sauern Auflösung gebildet werden, sind veränderlich. Je rauchender die Säure ist, desto größer ist das Verhältniß, worin die blaue Unterschwefelsäure gegen die blaue Schwefelsäure gebildet wird. Ein Ueberschuss von freier Schwefelsäure treibt die Unterschwefelsäure nicht aus ihrer Verbindung mit dem Farbestoffe, dagegen erhält man dann weniger Indigpurpur. Englische Schwefelsäure giebt mehr blaue Schwefelsäure, als die Nordhäuser; dagegen läßt, wenn man die Lda

fungen beider in Wasser filtrirt, die Nordhäuser selten einen Rückstand auf dem Filtrum, während die eigentliche gewöhnlich eine mehr oder weniger beträchtliche Portion zurückläßt, die Indigpurpur ist. Diese Bestandtheile lassen sich am bequemsten auf folgende Weise scheiden.

Die Lösung in Schwefelsäure wird mit dem 50 bis 50fachen ihres Volumens an reinem Wasser verdünnt und filtrirt. Das, was auf dem Filtrum bleibt, ist Indigpurpur; das Waschwasser desselben wird von der Lösung gefondert, aufgefangen und auf die weiterhin anzuführende Art verwandt. Die Lösung digerirt man in gelinder Wärme mit Wolle oder Flanell, welche Stoffe zuvor mit Seife und dann mit Wasser, das $\frac{1}{2}$ kohlenlaures Natron enthält, gewaschen sind, um sie von allen fremden Stoffen zu befreien. Nachdem alles Alkali ausgespült worden ist, legt man die Wolle oder das Wollenzug in die blaue Flüssigkeit. Die Wolle verbindet sich allmählig mit den beiden blauen Säuren und färbt sich tief dunkelblau. Darauf nimmt man sie heraus, läßt sie austrafen und legt neue Wolle hinein, die man digerirt, bis die Flüssigkeit nichts mehr von ihrer Farbe verliert. Alsdann bleibt in dieser die freie Schwefelsäure und, von dem durch Reduction gereinigten Indigo herrührend, zugleich ein wenig Salzsäure und Pflanzenleim zurück.

Die blaue Wolle wäscht man mit reinem Wasser, so lange, bis dieses nicht im geringsten mehr sauer wird, drückt sie aus und digerirt sie alsdann mit Wasser, dem man ein wenig kohlenlaures Ammoniak hinzugesetzt hat. Die blauen Säuren verlassen dann die Wolle, um sich mit dem Ammoniak zu verbind-

den, und die Flüssigkeit färbt sich tief und schön dunkelblau. Man gießt sie ab und laugt die Wolle mit destillirtem Wasser aus, so lange dies noch gefärbt wird. Behält die Wolle noch eine dunkelblaue Farbe, während sich das Wasser nur unbedeutend färbt, so setzt man kohlenfaures Ammoniak hinzu und digerirt abermals. Am Ende hält die Wolle nur eine geringe Spur von Blau zurück, welches man, was sich aber nicht der Mühe lohnt, mit concentrirterem Ammoniak ausziehen kann. Die blaue Flüssigkeit wird bei $+60^{\circ}$ zur Trockne verdunstet und alsdann mit Alkohol von 0,833 übergossen, welcher das indigblau-unterschwefelsaure Ammoniak auflöst und das entsprechende blaue schwefelsaure Salz ungelöst zurückläßt.

Die *Indigblau-Schwefelsäure* erhält man, wenn man das letztgenannte Salz in Wasser auflöst und mit essigsaurem Bleioxyd fällt, wodurch ein Niederschlag von schwefelsaurem Indigo-Bleioxyd entsteht, den man auf ein Filtrum bringt. Das Durchgehende ist gewöhnlich noch blau von etwas aufgelöstem Indigpurpur. Das gewaschene blaue Bleisalz wird in Wasser eingerührt, und durch Schwefelwasserstoffgas zerlegt; man erhält eine gelbe oder beinahe farblose Flüssigkeit, welche aus Schwefelsäure, verbunden mit reducirtem und nach Filtration an der Luft blau werdenden Indigo, besteht, und, bei höchstens $+50^{\circ}$ getrocknet, eine schwarzblaue, feste Masse zurückläßt, welche die Indigblau-Schwefelsäure ist. Sie wird feucht an der Luft, und löst sich in Wasser mit schön dunkelblauer Farbe. Sie löst sich auch in Alkohol. Sie hat einen eignen, angenehmen Geruch, ähnlich dem, wenn sich die Lösung des reducirten unlöslichen Indigblaus

an der Luft oxydirt. Sie schmeckt sauer und zugleich zusammenziehend.

Indigblau - Unterschwefelsäure erhält man, wenn man die Lösung des blauen unterschwefelsauren Ammoniakfalzes in Alkohol mit einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd in Alkohol vermischt; es fällt dabei ein blaues Bleisalz nieder, das, nach einer ähnlichen Behandlung wie die beim schwefelsauren, eine erst reducirte gelbe und später blaue Unterschwefelsäure giebt. Die alkoholische Lösung, welche keinen Niederschlag mehr mit Bleizucker giebt, ist noch blau, und giebt, mit etwas Ammoniak versetzt, einen neuen Niederschlag von basisch unterschwefelsaurem Indigo-Bleioxyd, wovon man die Säure ebenfalls erhält, wenn man ihn durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Man kann auch die alkoholische Lösung des Ammoniakfalzes abdunsten, in Wasser lösen, mit basisch essigsaurem Bleioxyd fällen und den Niederschlag, nachdem man ihn gut ausgewaschen hat, durch Schwefelwasserstoffgas zersetzen; aber in diesem Falle muß man das Bleisalz in die blaue Lösung eintröpfeln. Im Anfange wird nichts gefällt. Sobald indeß die Farbe ausgefällt ist, hört man mit dem Zusetzen des basischen Salzes auf, weil durch einen Ueberschuß desselben die Farbe sich ins Grüne zieht, besonders wenn sie nicht aus reinem Indigblau bereitet worden ist. Die abgedunstete Indigblau - Schwefelsäure wird an den Rändern völlig trocken, in der Mitte aber bleibt sie weich und wird an der Luft ein wenig feucht. Ob dieses von zwei verschiedenen Sättigungsgraden mit Farbstoff herrühre, lasse ich dahin gestellt. Sie schmeckt sauer und verhält sich im Uebrigen wie die blaue

Schwefelsäure. Bei der Bereitung, sowohl der vorhergehenden als auch dieser Säure, muß man sich hüten, die Mischung eher zu filtriren, als bis aller Schwefelwasserstoff entfernt und die Flüssigkeit blau geworden ist, weil, wenn man die reducirte Flüssigkeit filtrirt, ein Theil der ihres Farbestoffs beraubten Säure durch das Filtrum geht, und alsdann beim Auswaschen der abgeschiedene Farbestoff, welcher nun außer Verbindung mit der Säure ist, wieder oxydirt und aufgelöst wird.

Diese Verbindungen der beiden Schwefelsäuren mit löslichem Indigblau, haben den Namen: schwefelsaurer Indigo, erhalten, und gewiß ist der Farbestoff hier Basis gegen die Säure. Er weicht indess von der Aehnlichkeit im Verhalten mit Basen darin ab, daß er nicht von diesen aus der Verbindung getrieben wird, sondern darin zurückbleibt, gleich als wenn das Blau in der Verbindung mit Säure eine eigne Säure von bestimmtem Charakter ausmachte. Diefß hat Anlaß zu den Namen gegeben, welche ich diesen blauen Verbindungen beigelegt habe, und welche sie mehr als saure Körper, wie als Salze bezeichnen.

Wenn man die blauen Säuren, nach dem Eintrocknen, in Destillationsgefäße erhitzt, so werden sie zersetzt; aus beiden entwickelt sich schweflige Säure und schwefligsaures Ammoniak, nebst vielem Wasser und einer geringen, sich nur durch den Geruch verrathenden Spur von flüchtigem Oele. Das sublimirte schwefligsaure Salz wird blau, wenn man es in Wasser löst, wahrscheinlich mehr durch mechanisch fortgerissenes, als durch sublimirtes, lösliches Indigblau; denn kein farbiges Gas und kein sublimirtes unlösliches In-

digblau zeigt sich je, wenn man die blaue Schwefelsäure zuvor mit einer feuerfesten Basis sättigt und das blaue Salz im luftleeren Raume erhitzt. Dabei entwickelt sich wenig oder gar kein Gas, eine Spur von einem sublimirten Ammoniaksalze, Wasser, und ein wenig brenzliches Oel. Die blauen Säuren hinterlassen eine Kohle, welche schwer und ohne einen Rückstand verbrennt.

Beide blauen Säuren verbinden sich mit Salzbasen zu eignen Salzen, von welchen ich einige ihrem Charakter nach untersucht habe und weiterhin beschreiben werde. Wenn man in eine Lösung einer dieser mit Farbestoff gesättigten Säuren, Zink- oder Eisenfeilicht legt, so wird das Metall auf Kosten des blauen Farbestoffs oxydirt, ohne daß sich Wasserstoff entwickelt, und man erhält eine blaue, oder bei Ueberschuß von Säure, eine farblose oder gelbliche Auflösung, die ein Zink- oder Eisensalz enthält, verbunden mit reducirtem löslichen Indigo, der augenblicklich blau wird, wenn die Flüssigkeit mit Luft oder Sauerstoffgas zusammentrifft. Er ist das empfindlichste aller Reagentien auf Sauerstoffgas bei Versuchen mit Gasarten.

Auch von Schwefelwasserstoffgas wird das Blau in diesen Säuren reducirt, weshalb man eine gelbe Auflösung erhält, wenn man sie durch Schwefelwasserstoffgas aus ihrer Verbindung mit Blei abscheidet. Leitet man Schwefelwasserstoffgas in eine Auflösung der blauen Säure, so wird in mehreren Stunden ihre Farbe nicht geändert; wenn man aber dann die Flüssigkeit bis ungefähr $+ 50^{\circ}$ und darüber erhitzt, so wird sie reducirt, es scheidet sich Schwefel aus dem Gase

ab und die blaue Farbe verschwindet. Ein Ueberschuß von freier Säure hindert sehr bedeutend die Einwirkung des Schwefelwasserstoffgases. Wenn man eine reducirte saure Flüssigkeit, welche mit Schwefelwasserstoff gesättigt worden ist, damit sie bei Berührung mit der Luft nicht sogleich blau werde, zugleich mit schwach-befeuchteter Pottasche in den Recipienten einer Luftpumpe bringt und die Luft auspumpt, so verdunstet sie zu einer dunkelgelben, zähen Masse, welche an der Luft Feuchtigkeit anzieht, und erst schmutzig grün und dann blau wird. Auch Zinnchlorür reducirt die blaue Farbe dieser Säuren, wenn man die Mischung erwärmt.

Die Verbindung, welche die blauen Säuren mit der Wolle, die dabei gefärbt wird, eingehen, hat in sofern Analogie mit den Salzen, daß die Wolle aus dieser Verbindung durch Salzbasen abgeschieden wird, ohne daß sie im Stande ist, diese von den blauen Säuren zu trennen. Deshalb wird die Wolle in einer blauen Auflösung, die mit einer Salzbasis gesättigt ist, nicht gefärbt, wie lange man sie auch mit derselben digerirt. Wenn man aber eine Säure, selbst eine der schwächeren, z. B. Essigsäure, hinzusetzt, wird die Wolle gefärbt, die Essigsäure verbindet sich mit der Basis in der Flüssigkeit, und die blauen Schwefelsäuren vereinigen sich mit der Wolle. Durch Kochen mit Wasser und auch mit Alkohol, kann eine Portion von den beiden blauen Säuren aus der Wolle gezogen werden.

Eine ähnliche Verwandtschaft wie zur Wolle, haben diese blauen Säuren auch zur gut ausgebrannten Pflanzenkohle, oder noch mehr zur Blutaugenkohle.

Digerirt man die saure Auflösung in Schwefelsäure mit Blutlaugenkohle, so verliert sie ihre Farbe und die ungefärbte Säure bleibt allein in der Flüssigkeit. Die Kohle kann durch Auswaschen mit kaltem Wasser von diesen Säuren befreit werden, und alsdann lassen sich die blauen Säuren mit kohlensaurem Alkali ausziehen. Setzt man dann eine freie Säure hinzu, so verbindet sich diese mit dem Alkali und die blauen Säuren werden wieder von der Kohle aufgenommen.

Blaue schwefelsaure und unterschwefelsaure Salze. Diese Salze erhält man auf mehrere Arten. Am reinsten und besten erhält man sie, wenn man jede der Säuren für sich mit der erforderlichen Basis sättigt. Sie sind nicht als Doppelsalze anzusehen. Der Farbstoff nimmt keinen Theil der Säure auf, sondern ist in dem Salze ungefähr so enthalten, wie Kry stallwasser in wasserhaltigen Salzen. Dafs dem so ist, ersieht man leicht daraus, dafs, wenn man das blaue schwefelsaure Barytsalz durch Kochen mit concentrirter Salpetersäure zersetzt, und die Flüssigkeit alsdann verdünnt und filtrirt, sie nicht von Chlorbarium gefällt wird, welches nothwendig geschehen müfste, wenn das Salz eine Verbindung von schwefelsaurem Baryt mit schwefelsaurem Indigblau wäre. Ob der Farbstoff in allen blauen Salzen in demselben bestimmten Verhältnisse zur Säure stehe, habe ich nicht mit Sicherheit ausmachen können; aber es scheint der Fall zu seyn. Fällt man eine Auflösung von dem, durch Sättigung der gemischten sauren blauen Lösung mit Kali erhaltenen, schwefelsauren Kali mit essigsaurem Blei, so erhält man oft eine blaue Flüssigkeit, welche durch einen weitem Zusatz von Bleisalz nicht gefällt wird. Es sieht

also aus, als wäre hier ein Theil des Farbestoffs aus dem Bleisalze abgeschieden, und dem essigsauren Kali überlassen; wenn man aber den Ueberschuß des Bleioxyds durch Schwefelwasserstoffgas fällt, und die Flüssigkeit, nach der Reoxydation, verdunstet, so wird sie purpurroth, zum Beweise, daß diese blane Farbe vom Indigpurpur herrührt. — Die Auflösung dieser Salze ist beim Hindurchsehen roth, wenn man sie gegen die Sonne oder das Licht einer Kerze betrachtet. Von ein wenig eingemengtem Präcipitat verschwindet diese. Ebenso durch einen einzigen Tropfen einer Lösung von einem Kupfersalze, sogar von einem Zinksalze, von welchem jedoch eine größere Menge erforderlich ist. Freie Säure stellt das Roth wieder her. Im Wiederscheine behält die Flüssigkeit ihr Ansehen ganz unverändert.

Der blane Farbestoff in den Salzen wird noch leichter, als in den Säuren reducirt, und am allerleichtesten, wenn ein Ueberschuß von Basis hinzukommt. Dann scheidet er sich von dem Salze ab, und stellt im reducirten Zustande einen elektronegativen Körper gegen die überschüssige Basis vor, welcher durch Oxydation wieder in Blau übergeht. Bei überschüssiger Basis wird das lösliche Blau von allen Stoffen reducirt, welche das unlösliche reduciren. Am besten sieht man die Verschiedenheit in der Leichtigkeit der Reduction, je nachdem die Flüssigkeit neutral oder alkalisch ist, wenn man schwefelsaures Eisenoxydul als Reduktionsmittel anwendet. Dieses Salz kann man in einer neutralen blauen Flüssigkeit auflösen und damit erhitzen, ohne daß sie reducirt wird. Man kann einen großen Theil des Eisenoxyduls mit einem Alkali niederschla-

gen, ohne daß die Flüssigkeit ihre Farbe verliert, aber sobald alles Oxydul gefällt ist, und ein Ueberschuß von Alkali hinzukommt, geschieht die Reduction augenblicklich. Setzt man nun eine freie Säure hinzu, welche das Gefällte wieder auflöst, so wird die Flüssigkeit bald blau. Vermischt man die Lösung eines Indigblau-Salzes mit einer Lösung von Schwefelkalium oder Schwefelcalcium im Maximum (Hepar), so wird augenblicklich Schwefel gefällt, und eine Portion der Hepar, auf Kosten der blauen Farbe, in schwefelsaures Salz verwandelt. Schwefelcalcium im Minimum reducirt die Farbe auch und verwandelt sich in Gips, aber ohne Fällung von Schwefel. Alle diese reducirten Flüssigkeiten werden an der Luft sehr rasch blau, wenn sie nicht den reducirenden Stoff aufgelöst enthalten, z. B. wenn die Reduction mit Eisenvitriol und Kalk geschieht; wenn aber ein Ueberschuß des reducirenden Stoffs in der Flüssigkeit gelöst ist, so wird sie nur an der Oberfläche blau, oder wenn man Luft hineinbläst, durch und durch; nach einer Weile reducirt sie sich aber wieder und wird gelb. Läßt man sie an offner Luft stehen, so ist die Oberfläche beständig blau, bis zur Tiefe einer halben Linie, welches, wenn das Reductionsmittel anfängt, völlig oxydirt zu werden, sich allmählig nach unten fortpflanzt. Wenn eine Mischung eines blauen Salzes mit Zinnchlorur der Luft überlassen wird, so fällt daraus allmählig ein weißes Pulver, welches Zinnoxid ist, mit reducirtem Farbstoffe, der aber zugleich eine Veränderung in der Zusammensetzung erlitten hat, und an der Luft nur grün wird. Die Farbe dieser reducirten Auflösungen ist von verschiedener Nuance. Wenn die Flüssigkeit sauer

ist, so ist sie so blasgelb, daß sie, im verdünnten Zustande, beinahe farblos erscheint. Die neutralen Lösungen werden gelb, und die, welche einen Ueberschuß an Basis haben, werden brandgelb. Die Auflösungen von Eisenoxyd- und Kupferoxydsalzen stellen die blaue Farbe augenblicklich wieder her, und das Metallsalz geht in Oxydsalz über. Wird die Auflösung eines reducirten Salzes im luftleeren Raume verdunstet, so hinterläßt sie einen trocknen dunklen Rückstand, welcher, gerieben, dunkelgelb, und, auf mehrere Tage der Luft ausgesetzt, blau wird.

Die blauen Salze schmecken schwach salzig, aber stark nach Indigo. Je nach den Säuren haben sie verschiedenartige Eigenschaften, obgleich sie im Ganzen große Aehnlichkeit mit einander besitzen. Die schwefelsauren Salze mit alkalischer Basis werden aus ihrer Lösung zum großen Theile von der Basis des ungefärbten schwefelsauren Salzes gefällt, oder sogar von anderen Salzen, und sie sind schwach oder gar nicht in Alkohol von 0,84 löslich. Die unterschwefelsauren Salze der nämlichen Basen werden nur höchst unbedeutend von dem ungefärbten Salze oder von anderen Salzen gefällt, und lösen sich in Alkohol von 0,84. Die blauen schwefelsauren Salze mit feuerfestem Alkali oder Erde zur Basis schmelzen nicht, geben Wasser, ertragen starke Hitze, ohne daß das Blau in ihnen zersetzt wird, geben endlich Ammoniak, theils freies, theils kohlensaures, Cyanammonium, schwache Spur von flüchtigem Oele, und endlich bildet sich Kohlensäure, und die Basis bleibt geschwefelt zurück. Das Ammoniaksalz schmilzt und schwillt auf wie Borax, erträgt starke Hitze, ohne zersetzt zu werden, und ob-

gleich die Masse kohlig ausieht, löst sie sich doch hernach oft zu einer blauen Flüssigkeit auf. Es wird schweflichtsaures Ammoniak sublimirt. Blaue unterschwefelsaure Salze geben bei recht gelinder Hitze schwefligsaures Gas; der blaue Farbestoff bleibt dabei unzerstört; in einer höheren Temperatur verändert er sich und wird grün, welches man indess erst nach der Wiederauflösung bemerkt, und endlich sublimirt sich schwefligsaures Ammoniak, und bei stärkerer Hitze bleibt die Basis geschwefelt zurück. Beide Klassen von Salzen, im Zustande der Reinheit, lassen, nach dem Verdunsten zur Trockne, nichtkrySTALLisirte Massen zurück, welche einen starken, fast metallischen Kupferglanz besitzen, der den des unlöslichen Indigblaus übertrifft.

Indigblau-schwefelsaures Kali erhält man, wenn man die blaue Wolle mit etwas kohlensaurem Kali auszieht, und die verdunstete Salzlösung, mit Weingeist vom unterschwefelsauren Salze befreit, auch hernach mit Essigsäure und Alkohol, vom kohlensauren Kali, falls es im Ueberschusse zugesetzt gewesen ist. Sättigt man die reine blaue Schwefelsäure mit kohlensaurem Kali, und setzt dieß ein wenig in Ueberschusse hinzu, so geseht sie zu einer Gallerte. Dieß Salz wird gewöhnlich im Großen aus dem im Handel vorkommenden Indigo bereitet, indem man diesen im 10fachen seines Gewichts ganz concentrirter englischer Schwefelsäure auflöst, die Lösung nach 24 Stunden mit dem 10fachen ihres Volumens Wasser verdünnt, und durch Papier filtrirt. Wenn man dann die saure Flüssigkeit bis zu einem gewissen Grade mit kohlensaurem Kali sättigt, so entsteht ein blauer Niederschlag, welcher dieses

Salz darstellt, das von dem zugleich gebildeten angefarbten schwefelsauren Salze ausgefällt worden ist. Derselbe Niederschlag wird auch gebildet, wenn man die saure Flüssigkeit mit anderen Kalisalzen (Salpeter ausgenommen, welcher die Farbe zerstört) ohne vorhergegangene theilweise Sättigung vermischt. Das blaue unterschwefelsaure Kali bleibt in der Lösung. Den Niederschlag bringt man auf ein Filtrum, läßt ihn gut abtropfeln, und presst ihn sodann aus. Crum schreibt vor, ihn von der Mutterlauge durch Auswaschen mit einer Lösung von 4 Thl. essigsaurem Kali in 100 Thl. Wasser zu befreien, und alsdann das essigsaure Salz mit Alkohol wegzunehmen. Feucht, ist er voluminös, aber beim Trocknen fällt er zusammen und wird kupferglänzend. Er löst sich leicht in siedend-heißem Wasser, und fällt beim Erkalten zum Theile daraus nieder in Form von Flocken, wenn die Lösung gesättigt ist. Kaltes Wasser löst $\frac{1}{10}$ auf, und wird so tief blau, daß sie undurchsichtig ist. Die Lösung verdunstet, läßt eine kupferglänzende Masse zurück, wie zuvor. Bergmann nannte dieses Salz *präcipitirten Indigo*, und hielt es für den Farbestoff des Indigo, der aus der Säure wieder niedergeschlagen sey. In Deutschland wird es gewöhnlich *Indigo- Carmin* genannt; in Frankreich, weit passender: *indigo soluble*, und Crum, welcher zuerst zeigte, daß es eine Verbindung von Salz mit Indigo im löslichen Zustande ist, und, daß es statt des Kalisalzes, auch schwefelsaures Natron oder schwefelsaures Ammoniak enthalten kann, nannte den Farbestoff darin *Caerulin* (von *caeruleus*, blau) und die Salze *caeruleo-sulphates*.

Indigblau-schwefelsaures Natron und *schwefelsaures Ammoniak* gleichen dem vorhergehenden Salze, werden aber weniger vollständig gefällt. Die Bereitung ist ebenfalls dieselbe. Das Ammoniaksalz ist weit löslicher, als das Kali- und Natronsalz.

Indigblau-unterschwefelsaures Kali, Natron und *Ammoniak* erhält man von besten durch Ausziehung der blauen Wolle mit kohlensaurem Alkali, welches man in so nahe wie möglich abgepaßter Menge hinzusetzt, um die Wirkung des Alkali auf die Wolle zu verhindern. Man verdunstet das Salz und zieht das unterschwefelsaure mit wasserhaltigem Alkohol aus. Nach dem Trocknen gleicht es dem schwefelsauren Salze. Aus der sauren Auflösung von Indigo in rauchender Schwefelsäure erhält man, nach Sättigung mit kohlensaurem Alkali, wenig blaues schwefelsaures, aber viel blaues unterschwefelsaures Salz, verunreinigt durch die Verbindung der übrigen Bestandtheile des Indigos mit Schwefelsäure und bisweilen mit Unterschwefelsäure und Alkali, wodurch diese Farbe gewöhnlich in bedeutendem Grade verschlechtert wird.

Indigblau-schwefelsaurer Baryt wird in Form eines dunkelblauen flockigen Stoffs gefällt, wenn man das Kalisalz mit Chlorbarium vermischt; es ist nicht ganz unlöslich in Wasser, und färbt das Waschwasser stets bläulich. In siedendem Wasser löst er sich zu einer dunkelblauen Flüssigkeit, die beim Erkalten das Salz in großen dunkelblauen Schuppen absetzt. Es wird nicht durch einen geringen Zusatz von Schwefelsäure gefällt. Der schwefelsaure Baryt hat größere Verwandtschaft zu diesem Farbestoffe, als irgend ein anderes Salz, und nimmt ihn auch aus den blauen unter-

schwefelsauren Salzen auf, so daß, wenn man zu einem blauen unterschwefelsauren Salze Schwefelsäure hinzusetzt, und Chlorbarium eintröpfelt, oder auch umgekehrt, sich blauer schwefelsaurer Baryt niederschlägt, wodurch man endlich den Farbestoff ganz ausfallen kann. Dies erfordert jedoch einen Ueberschuß von schwefelsaurem Baryt, und wenn der Niederschlag zu Anfange dunkelblau ist, wird er am Ende nur mittelblau. Das unterschwefelsaure Salz bleibt dann fast farblos in der Flüssigkeit zurück. Sogar schon gefällter schwefelsaurer Baryt färbt sich in der Auflösung eines blauen Salzes, wenn man es mit ihr digerirt, wird aber nur hellblau.

Indigblau-unterschwefelsaurer Baryt erhält man am besten, wenn man ein lösliches blaues unterschwefelsaures Salz in concentrirter Auflösung mit Chlorbarium in Ueberschuß vermischt. Der unterschwefelsaure Baryt schlägt sich in dunkelblauen Flocken nieder, welche man auf ein Filtrum bringen, und von der Flüssigkeit durch Auspressen befreien kann. Sie lösen sich leicht in reinem Wasser, und die Lösung giebt nach Verdunstung einen kupferglänzenden Ueberzug. Versucht man, dieses Salz durch Sättigung der gemischten sauren Auflösung mit kohlensaurem Baryt zu bereiten, so nimmt der schwefelsaure Baryt allen Farbestoff auf.

Indigblau-schwefelsauren Kalk erhält man, wenn man die gemischte blaue Auflösung in Schwefelsäure, verdünnt mit dem 40 bis 50fachen ihres Volumens Wasser, mit gepulvertem weißen Marmor reibt, bis die Flüssigkeit neutral ist, dann filtrirt und die unlösliche Gipsmasse, welche im Anfange hellblau ist, so

lange wäscht, bis sie roth aussieht. Die Lösung wird zu einer größeren Consistenz verdunstet, und dann mit Alkohol vermischt, wodurch ein flockiger, beim Hindurchsiehen rother Stoff gefällt wird, den man auf ein Filtrum bringt, und mit VVeingeist wäscht. Dieser ist das blaue schwefelsaure Kalksalz. Es ist löslicher in Wasser als ungefärbter Gips, und die Lösung verdunstet, setzt es wieder in blauen Flocken ab, und trocknet zu einer dunkelblauen, ins Purpurfarbene spielenden Haut ein. Trocknet man es ein, ohne dass man es auflöst, so zieht sich die Farbe mehr ins Purpurfarbene. Aus der Lösung eines indigblau-unterschwefelsauren Salzes, vermischt mit Chlorcalcium, fällt Schwefelsäure oder schwefelsaures Alkali farblosen Gips.

Indigblau-unterschwefelsauren Kalk erhält man, wenn man die blaue Lösung, aus der das vorhergehende Salz mit Alkohol gefällt worden ist, zur Trockne verdunstet. Es hat einen besonders schönen Kupferglanz, und löst sich leicht in Wasser und VVeingeist. Wenn die weingeistige Lösung mit gleichfalls in VVeingeist gelöstem essigsauren Bleioxyd gefällt wird, so ist der Niederschlag ein Doppelsalz von blauem unterschwefelsauren Kalke und Bleioxyde, aus welchem das Bleioxyd durch Schwefelwasserstoffgas abgeschieden werden kann, wo dann saurer indigblau-unterschwefelsaurer Kalk zurückbleibt, der indess sehr schwach auf Säure reagirt, und gar nicht sauer schmeckt.

Indigblau-schwefelsaure Talkerde ist leicht löslich in Wasser, und wird durch einen Ueberschuss von schwefelsaurer Talkerde in der Flüssigkeit nicht gefällt. Das *unterschwefelsaure Salz* verhält sich eben-

so. Sie werden mittelst Alkohol von einander geschieden. Sie werden nicht feucht an der Luft.

Die *Thonerde-Salze* sind beide in Wasser löslich, und trocknen ein, wie die vorhergehenden. Wenn man die Lösung eines blauen Salzes mit einem Thonerde-Salze vermischt, und ein wenig kauftisches Ammoniak hinzusetzt, so fällt ein basisches Thonerde-Salz von der blauen Säure nieder, welches, im Falle es nicht mit basischem ungefärbten Salze vermischt ist, dunkelblau; pulverförmig, und nach dem Trocknen schwarzblau ist. Setzt man Alkali in Ueberschuß hinzu, so wird die farbige Säure wieder ausgezogen. Wenn man die blauen Salze aus Indigo bereitet; wie er im Handel vorkommt; so bleibt die Lösung, aus der das basische blaue Salz gefällt ist, grün im Reflexe und roth beim Hindurchsehen, und wenn man Alkali in Ueberschuß hinzusetzt, so bleibt das Blau in der Lösung und der Niederschlag wird grün.

Indigblau-schwefelsaures Bleioxyd wird gefällt mit einer Lösung von Bleizucker aus einer Lösung des blauen Kalisalzes, ist flockig, dunkelblau, und in geringem Grade in Wasser löslich, so daß dieses beim Auswaschen sich schön blau färbt. Nach dem Trocknen ist es schwarzblau. Wird ein blaues schwefelsaures Salz mit basisch essigsaurem Bleioxyde gefällt, so erhält man basisch indigblau-schwefelsaures Bleioxyd; das mit hellblauer Farbe niederfällt, und im Trocknen dunkler wird. Aus den Lösungen der mit einem löslichen Bleisalze gemischten blauen unterschwefelsauren Salze fällt Schwefelsäure farbloses schwefelsaures Bleioxyd:

Indigblau - unterschwefelsaures Bleioxyd erhält man am besten auf die Weise, daß man eine Lösung des Ammoniaksalzes in Alkohol mit einer Lösung von Bleizucker in Alkohol fällt. Es ist ein blaues Pulver, das sich langsam, aber vollständig in Wasser löst, und welches auch in geringer Menge von Alkohol aufgenommen wird. Es schmeckt zusammenziehend, aber nicht im geringsten süß. Man erhält dieses Salz auch, wenn man die gemischte saure blaue Auflösung in Schwefelsäure, verdünnt mit Wasser, mit kohlensaurem Bleioxyd bis zur völligen Sättigung reibt, filtrirt, mit Wasser so lange auslaugt, als die Flüssigkeit blau durchgeht, und darauf zur Trockne abdunstet. Man erhält indeß dabei eine Portion von schwefelsaurem Salze eingemengt. Basisch erhält man dieses Salz durch Fällung mit basisch essigsaurem Bleioxyde.

Die Verbindungen der übrigen Basen mit den blauen Säuren habe ich nicht untersucht.

Der Farbestoff in diesen Salzen ist nicht mit einer so starken Verwandtschaft an die Schwefelsäuren gebunden, daß er nicht zu anderem Salze übergehen könnte. Wenn man so z. B. die Auflösung eines unterschwefelsauren Salzes mit einer Lösung von Chlorbarium vermischt, und alsdann phosphorsaures oder kohlensaures Natron zusetzt, so wird phosphorsaurer oder kohlenaurer Baryt von hellblauer oder höchstens mittelblauer Farbe gefällt. Mischt man Chlorcalcium zu einer blauen Lösung, so fällt phosphorsaures Natron einen schön blauen phosphorsauren Kalk. Kohlensaures Alkali fällt kohlensauren Kalk mit einer schwächer blauen Farbe, die durch Auswaschen nicht fortgeht. Schwerlösliche Talkerdesalze fallen

farblos nieder. Mischt man die Auflösung eines blauen unterschwefelsauren Salzes mit essigsaurem Bleioxyd oder mit Gerbestoffe, so entsteht kein Niederschlag; mischt man sie aber mit beiden zugleich, so fällt ein gerbstoffhaltiges blaues Bleioxyd nieder, das den größten Theil des Farbestoffes mit sich gezogen hat. Es ist möglich, daß eine solche Verpflanzung des Farbestoffs auf andere schwerlösliche Salze in Zukunft ein Resultat von praktischer Anwendung geben kann.

Das lösliche Indigblau hat eine ebenso veränderliche und unbeständige Farbe, wie die vegetabilischen Saftfarben. Lange dem Sonnenlichte ausgesetzt, wird es zerstört, und im isolirten Zustande, wie man es beim Ausziehen aus Schwefelblei erhält (S. 223), wird es beim Verdunsten grün, und ändert seine Zusammensetzung. Von Salpetersäure wird es zerstört. Mischt man eine blaue Auflösung mit Salpetersäure, und erhitzt die Mischung, so geht sie bei einer gewissen Temperatur, welche von der Concentration der freien Säure abhängt, in ein Paar Sekunden vom Blau ins Gelbe über.

Kauflische Alkalien und alkalische Erden verändern die Farbe sogleich in eine braungelbe um, oder wenn die Flüssigkeit verdünnt ist, machen sie dieselbe erst grün, und dann gelb, und dies geschieht, die Luft mag Zutritt haben oder nicht. Kauflisches Ammoniak bewirkt diese Umänderung langsamer, und kohlensaure Alkalien ändern die Farbe gar nicht.

I n d i g g r ü n .

Den *grünen Farbestoff*, den ich *Indiggrün* nennen will, bereitet man am leichtesten aus dem unreinen

Indigblau, das man aus gewöhnlichem Indig erhält, wird aber auch aus dem reinen gebildet. Man kann ihn isolirt erhalten, wenn man ein unterschwefelsaures blaues Salz in Alkohol auflöst, und die blaue Flüssigkeit mit feuchtem Kalkhydrate in kleinen Portionen vermischt, so lange bis sie grün wird. Man filtrirt die Flüssigkeit, wäscht den grünen Niederschlag mit ein wenig Weingeiste, und zersetzt ihn alsdann mit einer Lösung von Oxalsäure in Wasser, die man in geringem Ueberschusse hinzusetzt. Diesen Ueberschuß nimmt man durch Reiben mit ein wenig weißem Marmor weg, filtrirt darauf die Flüssigkeit, und dunstet sie ab. Sie hinterläßt einen grünen, festen Rückstand, welcher sich leicht im Wasser löst. Die Lösung desselben wird von Kalk und Eisenvitriol nicht zu gelb reducirt, wird an der Luft von Kalkwasser gelb gefärbt, vom Bleizucker grün gefällt, aber nicht von Quecksilberchlorid oder Gerbestoffe getrübt.

I n d i g g e l b .

Der *gelbe Farbestoff*, das *Indiggelb*, ist das letzte Product der zerstörenden Einwirkung der Alkalien. Man erhält es in isolirter Form, wenn man blauen unterschwefelsauren Kalk in Kalkwasser auflöst, und verdunstet, bis die Flüssigkeit gelb geworden ist. Man setzt Oxalsäure hinzu, bis sie im Ueberschusse da ist, nimmt den Ueberschuß durch Reiben mit gepulvertem weißen Marmor weg, filtrirt darauf die Lösung, und verdunstet sie nicht völlig bis zur Trockne. Wenn man dann Alkohol hinzumischt, so wird ein brauner, zäher, extractähnlicher Stoff ausgeschieden. Dies ist ein Kalksalz, chemisch verbunden mit einer Portion

von dem gelben Farbestoffe. Ob es noch eine andere Säure als Unterschwefelsäure enthalte, habe ich nicht ausgemittelt. Die Lösung in Alkohol giebt, nach Verdunstung, einen harten, gelben, durchscheinenden Stoff, dem alle Reaction auf Säure oder Alkali abgeht, und der sich sowohl in Alkohol als Wasser mit rein gelber Farbe auflöst. Er enthält zugleich ein wenig unterschwefelsauren Kalk. Die gelbe Lösung wird unvollkommen vom neutralen essigsauren Bleioxyde gefällt, aber vollkommen von dem basischen Salze. Der Niederschlag ist hellgelb. Er wird von schwefelsaurem Eisenoxyde, schwefelsaurem Kupferoxyde, Quecksilberchloride, und Galläpfelaufgüsse nicht gefällt. Dagegen verbindet er sich begierig mit Kalksalzen, und wird z. B. durch Oxalsäure und schwefelsauren Kalk gefällt, freie Schwefelsäure zieht ihn aber aus. Erhitzt, schwillt er auf, verkohlt sich, riecht animalisch, und läßt Kohle zurück, welche langsam, mit Hinterlassung von etwas Gips, verbrennt.

I n d i g p u r p u r.

Der *Indigpurpur* ist eine Abänderung des löslichen Indigblaus, welche sich allenthal bildet, wenn man unlösliches Indigblau mit englischer Schwefelsäure behandelt, und nach ein Paar Stunden mit dem 40fachen ihres Volumens Wasser verdünnt; auch kann man Nordhäuser Schwefelsäure anwenden, wenn man die Lösung sogleich mit Wasser verdünnt. Es scheint ein intermediärer Körper zu seyn, worin sich das unlösliche Indigblau verwandelt, ehe es in lösliches Indigblau übergeht, und es verschwindet meistens, wenn die Einwirkung der Säure verlängert wird, oder mit

Hülfe von Wärme geschieht. Es ist schwer löslich, man möchte sagen unlöslich, in der verdünnten sauren Flüssigkeit, und bleibt auf dem Filtrum als ein dunkelblauer Ueberzug, welcher sich allmählig mit blauer Farbe in dem Waschwasser auflöst. Deshalb muß das Waschwasser, auf die schon genannte Weise, besonders aufgefangen werden. Dieses Waschwasser enthält nun, neben einer Portion nicht abgeschiedener Indigblau-Schwefelsäure, eine Verbindung von Schwefelsäure, und möglicherweise auch von Unterschwefelsäure mit Indigpurpur. Abgedunstet läßt es einen blauen, im reinen Wasser löslichen Rückstand, welcher sich im Aeußeren nicht von der Indigblau-Schwefelsäure unterscheidet, und welcher fest und dunkelblau wird. Wenn man zu der Auflösung desselben in Wasser ein Salz hinzusetzt, das sich in ihr löst, so wird die Flüssigkeit trübe, und es setzt sich ein flockiger purpurfarbener Stoff ab, welchen man auf ein Filtrum bringen, und mit einer Lösung des zur Fällung angewandten Salzes waschen kann. Dieser purpurfarbene Niederschlag ist eine Verbindung von Schwefelsäure, Indigpurpur und der Basis des zugesetzten Salzes; er hat, mit allen Basen, ein gleiches Ansehen, aber eine bedeutend verschiedene Löslichkeit in Wasser. So fallen Natron- und Ammoniaksalze die purpurfarbene Verbindung nur so weit bis die Flüssigkeit nur $\frac{1}{6}$ aufgelöst enthält, Kalisalze bis $\frac{1}{10}$, Salze von Talkerde, Zinkoxyd und Kupferoxyd bis $\frac{1}{100}$, schwefelsaures Eisenoxydul bis $\frac{1}{1000}$ und Alaun oder Chlorcalcium bis $\frac{1}{8000}$. Wenn man die Verbindung mit dem Ammoniaksalze erhitzt, so wird, unter Entwicklung eines rothen Gases, eine Portion Indigblau sublimirt,

welches indess nicht ganz dem sublimirten Indigblau gleicht, und vielleicht Indigpurpur im isolirten Zustande ist. Es hat zuweilen in den untersten Kanten eine glänzende grüne Farbe, gleich den Flügeln der spanischen Fliegen, und wird beim Glätten braun, aber nicht kupferglänzend. Die Salze der feuerfesten Basen halten es zurück. Zugleich wird schwelligsaures Gas entwickelt, und schwelligsaures Ammoniak sublimirt. Die Purpursalze lösen sich besser in Alkohol, als in Wasser, und die Lösung ist auch dort blau; die, welche Kalkerde, Talkerde, Zinkoxyd, Eisenoxydul und Kupferoxyd zur Basis haben, lösen sich so unbedeutend in Wasser, daß dasselbe, wenigstens bei den drei letzteren, kaum gefärbt wird. Uebergießt man sie mit concentrirter Schwefelsäure, besonders mit der rauchenden, so lösen sie sich auf, und nachdem die Einwirkung eine Weile gedauert hat, ist der Purpur in lösliches Indigblau verwandelt. Wenn man die löslichen Purpursalze mit Schwefelwasserstoffe in der Wärme behandelt, oder mit Eisenvitriol und Kalkhydrat oder freiem Alkali, so erleidet der Purpur eine ähnliche Reduction zum Gelben wie das Indigblau, und oxydirt sich wieder zu einer blauen Flüssigkeit, welche bei Hinzumischung eines fällenden Salzes Purpur absetzt. Die Auflösung des Purpurs färbt dadurch Wolle schwach blau, ohne alle Farbe zu verlieren. Diese Blau rührt wahrscheinlich von unabgeschiedenem blauen Farbstoffe her. Zusatz von Säure befördert die Färbung nicht.

Der rothe Gips, welcher nach Sättigung der sauren blauen Lösung mit Kalke und nach Auswaschung,

zurückbleibt, hat seine Farbe von purpurfarbenem Gips. Man kann viel von dem ungefärbten abscheiden durch Zersetzung mit kohlensaurem Alkali, durch Auswaschung und Auflösung des kohlensauren Kalks in Salzsäure. Der Rückstand ist dunkel purpur gefärbt, und der Alkohol zieht beim Sieden das reine Purpur-salz aus, obgleich dazu sehr viel Alkohol gehört.

Wenn man Indigo, so wie er im Handel vorkommt, mit dem 10fachen seines Gewichtes an Schwefelsäure behandelt, und nach drei Stunden die Mischung mit Wasser verdünnt, so bleibt auch eine blaue Masse auf dem Filtrum, welche, in reinem Wasser gelöst, mit Salzen Purpur giebt, aber von viel dunklerer und unangenehmer Farbe.

Der Indigpurpur ist zuerst von Crum entdeckt und beschrieben worden, welcher ihn von *pourviξ*, purpurfarben, *Phoenicin* genannt hat *).

*) Auch Hr. Hofr. L. Gmelin (dies. Ann. Bd. 79. S. 341) hat die Bildung des Phoenicins bemerkt. P.