

LIX.

Untersuchungen über den Indigo.

Von

OTTO LINNÉ ERDMANN.

Erste Abhandlung.

Zusammensetzung des Indigblau. Producte, welche durch die Einwirkung von Chlor und Brom auf dasselbe entstehen. Verhalten dieser Producte gegen die fixen Alkalien.

Die bewundernswürdige Arbeit der Hrn. Liebig und Wöhler über die Natur der Harnsäure hat zuerst dargethan, welcher überaus mannigfaltigen Umsetzungen die Elemente quaternär zusammengesetzter organischer Körper fähig sind. Es liess sich erwarten, dass die wunderbare Beweglichkeit der Atome, welche die genannten Forscher an der Harnsäure nachgewiesen haben; nicht das einzige Beispiel dieser Art bleiben und dass man bald zur Entdeckung ähnlicher merkwürdiger Verhältnisse bei andern stickstoffhaltigen Körpern gelangen werde. Ich richtete meine Aufmerksamkeit in dieser Voraussetzung auf den Indigo, dessen Natur, ohngeachtet der zahlreichen und vortrefflichen darüber angestellten Untersuchungen, doch noch so wenig bekannt ist, dass wir über das Verhalten desselben unter dem Einflusse zersetzender Reagentien kaum mehr als einige unvollständige und unzusammenhängende Erfahrungen besitzen. Eine Reihe von Versuchen, welche ich über das Verhalten des Indigfarbstoffes gegen Chlor, Brom, Salpetersäure und einige Superoxyde angestellt habe, hat mir einen überraschenden Reichtum an merkwürdigen und unerwarteten Thatsachen dargeboten, die in mehrfacher Beziehung für die Theorie der Chemie von Wichtigkeit zu werden versprechen. Indessen sind die beobachteten Erscheinungen zum Theil so räthselhaft und verwickelt und es treten der Untersuchung derselben so viele Schwierigkeiten entgegen, unter denen Mangel an Material, bei den Versuchen mit den in kleineren Mengen sich erzeugenden

323 Erdmann, Untersuchungen über den Indigo.

Substanzen, keine der geringsten ist, dass ich eine baldige Vollendung der ganzen, nach mehreren Richtungen sich verzweigenden Arbeit nicht hoffen kann. Ich werde deshalb die erhaltenen Resultate nur nach und nach in einer Reihe von Abhandlungen veröffentlichen können. Der hier folgende erste Theil meiner Untersuchungen umfasst, nächst den Versuchen über die Elementarzusammensetzung des Indigs, die Zersetzungen, welche derselbe durch Chlor und Brom erleidet, die aus dieser Zersetzung hervorgehenden neuen Verbindungen und die Metamorphosen, welche diese Zersetzungsproducte unter dem Einflusse der fixen Alkalien erleiden.

Das Verhalten der stickstoffhaltigen organischen Körper gegen Chlor ist bisher noch gar nicht der Gegenstand einer besondern Untersuchung gewesen. Das Verhalten des Indigs bei der Zersetzung durch Chlor und Brom, unter Mitwirkung des Wassers, giebt den Beweis, dass hier eins der reichsten Felder für interessante Forschungen vernachlässigt worden ist. Es lässt sich mit Sicherheit erwarten, dass fortgesetzte Untersuchungen, in dieser Richtung angestellt, die wichtigsten Aufschlüsse geben werden.

Ein besonderes Interesse erhalten die hier mitzutheilenden Resultate dadurch, dass sie einen Beitrag zur Lösung der wichtigen Tagesfrage in der organischen Chemie, über die allgemeine Gültigkeit der sogenannten Substitutions-Theorie des Hrn. Dumas, liefern. Ich werde mich zwar zunächst auf die Mittheilung von Thatsachen beschränken und meine Ansichten über die Entstehungsweise und die Constitution der erhaltenen Producte erst nach Beendigung der ganzen Arbeit darlegen, so viel lehren jedoch die mitzutheilenden Versuche mit Gewissheit, dass die Producte, welche der Indig bei der Zersetzung durch Chlor und Brom liefert, nicht durch eine einfache Austauschung von Wasserstoff gegen Chlor und Brom entstehen können.

Bei meinen Analysen habe ich mich, wo nicht das Gegentheil ausdrücklich angegeben ist, des von Hrn. Hess beschriebenen Apparates*) bedient und mich dabei von seiner Zweckmässigkeit vollständig überzeugt. Sicherheit des Resultats,

*) S. Journ. Bd. XVII. p. 399.

Eleganz und Bequemlichkeit in der Handhabung sind unbestreitbare Vorzüge desselben, welche die grössere Kostspieligkeit leicht übersehen lassen.

Man hat diesem Apparate den Vorwurf gemacht, dass er zu complicirt sei. In der That erfordert seine Aufstellung grösseren Raum und die Anwendung setzt Aufmerksamkeit und einige Geschicklichkeit voraus. Man würde deshalb sehr Unrecht thun, Anfängern in der analytischen Chemie ihre Uebungsarbeiten mit diesem Apparate anstellen zu lassen. Wer sich aber mit dem gewöhnlichen Verfahren gehörig vertraut gemacht hat, wird ihn gewiss mit Vortheil benutzen. Ich gestehe, dass ich anfangs gegen die Anwendung desselben eingenommen war und dass erst die Nothwendigkeit, die kleinen Wasserstoffgehalte meiner Indigpräparate mit der möglichsten Schärfe zu bestimmen, mich veranlasste, zu einem Apparate meine Zuflucht zu nehmen, von welchem ich das Vorurtheil hegte, dass seine Anwendung in hohem Grade zeitraubend sei. Dass sie es nicht ist, sobald man den Apparat einmal gehörig vorge richtet hat, davon überzeugt man sich leicht beim Gebrauche. Man ist mit demselben recht wohl im Staade, 2, ja sogar 3 Verbrennungen hinter einander in Zeit von 6 bis 7 Stunden auszuführen. Sobald der Apparat täglich im Gebrauche ist, kann man natürlich ein weit grösseres Gasometer damit verbinden, als Hr. Hess vorschreibt.

Zur Verbrennung der chlor-, brom- und kalihaltigen Substanzen bediente ich mich des chromsauren Bleioxydes. Das bei der Verbrennung mit diesem Salze sich bildende Chlorblei ist weit weniger flüchtig als das Chlorkupfer, indessen wird doch leicht etwas Chlorblei oder Bromblei durch den Gasstrom in die Chlorcalciumröhre übergeführt und es kann also auch bei Anwendung von chromsaurem Bleioxyd nicht immer vermieden werden, dass die Wasserstoffgehalte etwas zu hoch ausfallen. Diess geschieht vorzüglich bei flüchtigen Körpern, die erst vollkommen verbrennen, indem sie dampfförmig über das glühende chromsaure Bleioxyd hinstreichen. Aber auch bei nicht flüchtigen chlor- oder bromhaltigen Körpern tritt dieser Uebelstand ein, wenn man sie in einem in die Röhre geschobenen Schiffchen zersetzt, so dass erst die dampfförmigen Producte der trocknen Destillation derselben durch das chromsaure Bleioxyd

verbrannt werden. Um den hieraus entstehenden Fehler möglichst zu vermeiden, habe ich mich bei meinen neueren Analysen der Schiffchen nicht mehr bedient, sondern die Substanz in der Röhre mittelst eines starken nach Art eines Korkziehers gewundenen Drathes mit dem Verbrennungsmittel gemengt, wobei es auf grosse Genauigkeit der Mengung natürlich nicht ankommt, da der nach beendigter Verbrennung durch die Röhre geleitete Sauerstoffstrom jedes zurückgebliebene Kohlentheilchen vollständig verbrennt. Ich ziehe überhaupt dieses Verfahren, die Substanz in der Röhre mit dem Verbrennungsmittel zu mengen, auch bei chlorfreien Substanzen, der Anwendung der Schiffchen vor. Um nämlich die Zersetzung der im Schiffchen liegenden Substanz mit der erforderlichen Genauigkeit beobachten zu können, darf die unter die Glasröhre gelegte Blechrinne nur ziemlich flach sein. In diesem Falle ist man aber bisweilen einem Zerspringen der Röhre ausgesetzt, indem die Flamme der Lampe die nicht geschützten Seiten der Röhre treffen kann. Hat man dagegen die Substanz mit dem Verbrennungsmittel gemengt, so bedarf es der Beobachtung des Vorgangs in der Röhre nicht. Man kann dann die Röhre in einer Rinne von schwachem Blech mit so hohen Seitenwänden legen, dass das Glas nirgends von der Flamme unmittelbar berührt wird, und in diesem Falle hat man nie, selbst nicht bei Anwendung von schon gebrauchten Röhren, ein Zerspringen derselben zu fürchten. Man regulirt den Gang der Verbrennung, wie bei der Verbrennung ohne Sauerstoff, nach der Gasentwicklung. Es bedarf bei diesem Verfahren natürlich nicht der schwer schmelzbaren böhmischen Röhren, die immer nur schwierig in den brauchbaren Dimensionen zu haben sind. Den hinteren Theil der Verbrennungsröhre, die einige Zolle länger sein muss als bei dem gewöhnlichen Verfahren, verbinde ich nicht durch einen Kork, sondern durch ein Kautschukrohr mit der Kaliröhre, wodurch der Apparat beweglicher wird. Ausserdem verbinde ich den Absorptionsapparat bei stickstoffhaltigen Körpern noch mit einem kleinen gewogenen Rohre mit Kalihydrat. Dieses vermehrt indessen sein Gewicht selten um mehr als 3 Milligramme, selbst wenn 80 — 100 Cb. C. Sauerstoff nach beendigter Verbrennung durch das Rohr geleitet werden. Den Kork, welcher das Chlorcalciumrohr mit der Verbrennungsröhre verbindet,

bekleide ich mit einem Stücke Blattpfel. Man kann denselben auf diese Weise durch einige kleine Handgriffe, die sich allerdings schwerer kurz beschreiben als ausführen lassen, so vollkommen gegen das Eindringen oder Austreten von Feuchtigkeit schützen, dass es ganz überflüssig ist, den Kork zu trocknen, wodurch er immer an Weichheit und Elasticität verliert. Ich habe mich zum Ueberflusse durch einen directen Versuch davon überzeugt, dass mein Verfahren vollkommene Genauigkeit gewährt. Eine in einem Glaskügelchen abgewogene Menge Wasser wurde in die mit glühendem Kupferoxyd gefüllte und erkaltete Röhre gebracht, ein Chlorcalciumrohr mittelst des verbleiten Korkes vorgelegt und dann wie bei einer Analyse verfahren. Nach Beendigung des Versuches fand sich das Gewicht der Chlorcalciumröhre *genau* um das Gewicht des angewandten Wassers vermehrt.

Es ist bei Anwendung der Hess'schen Methode recht wohl möglich, den gewöhnlichen Wasserstofffehler, insofern er von Feuchtigkeit in der Mischung und im Apparate abhängt, vollkommen zu vermeiden. Dagegen kann es geschehen, dass Wasserstoff- und Kohlenstoffgehalt zu klein ausfallen, wenn der Sauerstoffstrom nicht lebhaft genug ist, um ein Zurücktreten von Wasserstoff und Kohlensäure in die Kaliröhre, durch welche der Sauerstoff zugeführt wird, zu verhindern. Ein einfaches Mittel gegen diesen Fehler, den man übrigens bei einiger Aufmerksamkeit leicht vermeidet, besteht darin, dass man das Kaliröhr an seinem gegen die Verbrennungsröhre gerichteten Ende in eine Spitze auszieht, eben weit genug, um den stärksten Gasstrom zu gestatten, welchen man gegen das Ende der Verbrennung nöthig hat. Die kleinen Wasserstofffehler, welche man in den nachstehenden Analysen findet, rühren gewiss grösstentheils, abgesehen von den unvermeidlichen Wägungsfehlern, unvollständiger Reinheit der Präparate u. s. w, davon her, dass kleine Mengen von Chlorblei mit dem Wasser übergingen. Oft waren dieselben durch weissliche Beschläge am vorderen Theile der Chlorcalciumröhren erkennbar, die von Schwefelwasserstoffgas schwarz gefärbt wurden

Bei Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen im Hess'schen Apparate geschieht es leichter als bei der Verbrennung mit blossem Kupferoxyd, dass Stickstoffoxyd sich bildet. Man

erkennt diess an der Bildung gelber Dämpfe im Kallapparate. Der Fehler findet aber fast nie statt, wenn man die Substanz mit dem Verbrennungsmittel gemengt hat, indem dann die Verbrennung noch regelmässiger geleitet werden kann als bei Anwendung der Schiffchen. Ich bin nur selten in dem Falle gewesen, Analysen aus dem Grunde verwerfen zu müssen, weil gelbe Dämpfe bei der Verbrennung erschienen waren.

Die Stickstoffbestimmung geschah nach dem Verfahren von Dumas, mittelst des von Marchand und mir beschriebenen Apparates. *) Zur Bestimmung des Chlors und Broms wurde die Substanz mit reinem gebranntem Kalk gemengt, das Gemenge in eine gewöhnliche Verbrennungsröhre gefüllt, auf deren Boden sich etwa 1 Zoll hoch Kalk befand, vor dieselbe noch eine Schicht Kalk in Stücken gebracht und dann die Röhre allmählig fortschreitend, wie bei einer organischen Analyse, zwischen Kohlen oder über der Hess'schen Lampe erhitzt, die gebrannte Masse in Salpetersäure gelöst, von der Kohle abfiltrirt und mit salpetersaurem Silber gefällt.

Indigblau.

Um mir die zu meinen Versuchen erforderlichen sehr bedeutenden Mengen von Indigblau zu verschaffen, bediente ich mich anfangs der Methode von Berzelius, musste dieselbe aber wegen zu grosser Umständlichkeit und Kostspieligkeit verlassen. Ich bereitete das Indigblau später blos durch Reduction ohne vorherige Behandlung des Indigs mit Schwefelsäure, Kali u. s. w. Man erhält nämlich, wie schon W. Crum angegeben hat, ein ziemlich reines Indigblau durch Fällung der klaren Flüssigkeit einer kalten Indigküpe mittelst Salzsäure und Auswaschen des gefällten Farbstoffes. Ich stellte zu diesem Behufe eine sehr concentrirte kalte Küpe (Indigansatz der Färber) mit 5 Pfd. des feinsten Indigs, 15 Pfd. Kalk, 10 Pfd. Eisenvitriol und etwa 300 Pfd. Wasser nach der gewöhnlichen Weise an. Die geklärte Auflösung von reducirtem Indigblau wird mittelst eines Hebers in ein Gefäss, welches verdünnte Salzsäure enthält, unter beständigem Umrühren der sauren Flüssigkeit übergezogen und der gebildete Niederschlag an der Luft ausge-

*) S. Journ. Bd. XIV. p. 206.

waschen. Der Rückstand in der Küpe wird wiederholt mit heissem Wasser, nöthigenfalls unter Zusatz von Kalk, aufgerührt und giebt nach dem Klären noch neue Mengen von Indigblau.

Das auf diese Art gewonnene Indigblau enthält noch den grössten Theil des Indigroth und etwas schwefelsauren Kalk, dessen Menge jedoch 0,75 p.C. in der Regel nicht übersteigt. Das Indigroth lässt sich dem gefällten Indig nur sehr schwierig durch oft wiederholtes Auskochen mit Alkohol entziehen. Man kann aber den grössten Theil desselben dadurch entfernen, dass man den gefällten Indig auf's Neue reducirt und durch Salzsäure ausfällt. Die vom wiederholt gefällten Indig ablaufende saure Flüssigkeit, welche im ersten Augenblicke blassgelb oder fast farblos ist, färbt sich an der Luft bald bräunlich-violett, früht sich und setzt beim Stehen ein violettes Pulver ab, das fast reines Indigroth zu sein scheint und sich in siedendem Alkohol ohne Rückstand mit tief roth-violetter Farbe auflöst. Indigblau, welches viermal hinter einander reducirt und wieder ausgefällt worden war, färbte den Alkohol beim Sieden damit nur noch rein blassblau. Das Auskochen mit Alkohol von 0,83 spec. Gew. wurde 5 — 6mal wiederholt. Bisweilen geschah es, dass die letzten Antheile von Alkohol sich fast gar nicht mehr färbten. In der Regel färbt er sich aber auch nach 4 — 6maligem Auskochen noch blau durch Aufnahme von Indigblau.

Dumas hat für das Indigblau die Formel $C_{16}H_{10}N_2O_2$ aufgestellt. Einige früher von mir durch Verbrennung mit Kupferoxyd angestellte Analysen von reinem Indigblau lieferten mir Resultate, welche sich dieser Formel ziemlich gut anpassten, aber doch einen höheren Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt gaben, als die Formel fordert.

Meine neueren Versuche mit dem Hess'schen Apparate dagegen haben mir sehr abweichende Resultate gegeben. Es wurde dazu das viermal reducirte und durch Alkohol, völlig erschöpfte Indigblau angewandt.

0,228 Grm gaben 0,622 \ddot{C} 0,082 \ddot{H} .

0,242 Grm. gaben 0,660 \ddot{C} 0,086 \ddot{H} .

0,253 Grm. gaben 23 Cb. C. Stickstoff bei 13° und 0,747 M. B. = 0,02675 Stickstoff.

328 Erdmann, Untersuchungen über den Indigo.

0,359 Grm. gaben 32 Cb.C. bei 6° C. und 0,740 M. B.
= 0,03828 Stickstoff.

Diese Zahlen geben für 100 Th.:

	1.	2.
Kohlenstoff	75,430	75,406
Wasserstoff	3,992	3,940
Stickstoff	10,573	10,650.

Ein Theil des zu den vorstehenden Versuchen angewandten Indigblau wurde vorsichtig im luftleeren Raume sublimirt, die Krystalle zerrieben, mit Alkohol ausgekocht, der sich dabei anfangs wieder violett, nach mehrmaligem Auskochen aber nur rein hellblau färbte, und dann nochmals analysirt.

0,255 gaben 0,700 Ö und 0,088 H.

Dies gibt in 100 Th.:

Kohlenstoff	75,904
Wasserstoff	3,828.

Der gefundene Kohlenstoffgehalt ist, wie man sieht, bedeutend höher, als man ihn bisher angenommen hat, eine Folge der vollkommenen Verbrennung im Sauerstoffstrome. Bei keinem der angeführten Versuche zeigte sich eine Spur von gelben Dämpfen im Kaliapparate. Um jedoch dem Einwurfe, dass die Bildung von Stickstoffoxyd den Kohlenstoffgehalt habe höher erscheinen lassen, vollständig zu begegnen, habe ich das Indigblau auch ohne Anwendung von Sauerstoffgas im Liebig'schen Apparate verbrannt. Ich bediente mich dabei einer 3 Fuss langen Röhre, mischte das Indigblau äusserst sorgfältig mit einer sehr grossen Menge Kupferoxyd und legte vor die Mischung und das Kupferoxyd noch eine 8 Zoll lange Schicht von feinertheiltem metallischen Kupfer.

0,563 gaben hierbei 1,544 Kohlensäure = 75,808 p.C. Kohlenstoff.

Dieser Versuch beweist, dass die Bildung von Stickstoffoxyd keinen nachtheiligen Einfluss auf die Richtigkeit meiner Versuche gehabt haben kann, um so weniger, als der Indig überhaupt nicht zu den Körpern gehört, welche bei der Verbrennung leicht Stickstoffoxyd liefern. Er zeigt aber zugleich, dass es bei recht sorgfältiger Mischung wohl möglich ist, den Indig mit Kupferoxyd allein vollständig zu verbrennen. Dass diess indessen schwierig ist, haben mir meine früheren Versuche

gelehrt, bei welchen ich 72,9 — 73,9 p.C. Kohlenstoff erhielt. Diese Schwerverbrennlichkeit des Indigs erklärt auch den Umstand, dass die Bestimmung des Stickstoffgehalts, wenn dabei die Röhre mit gehöriger Sorgfalt luftleer gemacht wird, immer etwas zu niedrig ausfällt, denn es ist einleuchtend, dass die unverbrannt in der Verbrennungsröhre zurückbleibende Kohle etwas Stickstoff zurückhalten muss.

Die erhaltenen Zahlen führen auf folgende Formel:

	Berechnet.	Gef. im Mittel.
$C_{32} = 2445,92$	75,84	75,70
$H_{20} = 124,79$	3,87	3,92
$N_4 = 354,08$	10,90	10,61
$O_3 = 300,00$	9,39	9,77
$3224,79$	$100,00$	$100,00$.

Marchand hat auf meine Bitte eine Analyse des Indigblau angestellt, deren Resultat ganz dem meinigen entspricht. Er wendete sublimirtes und wiederholt mit Alkohöol ausgekochtes Indigblau an. 0,412 Grm gaben ihm 1,128 Kohlensäure und 0,150 Wasser = 75,70 C und 4,04 H.

0,609 Grm. gaben ferner bei 8° und 752 M. B. 55 Cb. C. Stickstoff = 10,88 p.C.

Das Wasser war bei diesem Versuche besonders aufgefangen worden und zeigte keine saure Reaction.

Die von mir angenommene Formel giebt ganz nahe das Doppelte des von Dumas aus der Verbindung des Indigblau mit Schwefelsäure abgeleiteten Atomgewichts, und der Unterschied zwischen der von mir gefundenen Zusammensetzung von den durch Hrn. Dumas bestimmten Zahlen beschränkt sich auf den Sauerstoffgehalt, welcher eine Aenderung erleidet, die den Ansichten von Dumas über die Indigblauschwefelsäure keinesweges ungünstig ist.

Das Indigblau, dessen ich mich zu meinen Versuchen über die Einwirkung des Chlors und Broms bediente, wurde gewöhnlich mit seinem ganzen Gehalte an Indigroth angewandt, nachdem ich mich überzeugt hatte, dass das Indigroth keinen wesentlich nachtheiligen Einfluss auf die Reaction ausübt. Das Indigroth verwandelt sich bei der Behandlung mit Chlor in eine braune harzähnliche, in Wasser unlösliche, in Alkohöol lösliche Masse, deren Trennung von den Hauptproducten der Reaction

330 Erdmann, Untersuchungen über den Indigo.

des Chlors auf das Indigblau keinen Schwierigkeiten unterliegt. Uebrigens ist auch die Menge des dem Indigblau anhängenden Indigroth überaus gering.

Verhalten des Indigblau gegen Chlor.

Im trocknen Zustande wirken Chlor und Indigblau weder bei niedriger Temperatur noch bei 100^o auf einander ein. Ich brachte getrocknetes und feinzerrichtetes Indigblau in den Liebig'schen Trockenapparat und leitete einen Chlorstrom, der zuerst durch Schwefelsäure und dann noch durch ein Rohr mit Chlorcalcium gegangen war, anhaltend bei — 2^o darüber. Es erfolgte keine Veränderung, das Indigblau behielt seine Farbe und es entband sich nicht eine Spur von Chlorwasserstoffsäure. Der Erfolg blieb derselbe, als der Apparat mit siedendem Wasser umgeben wurde. Die Erscheinungen sind also wie beim Lakmus, das nach Davy's Versuchen von trockenem Chlor ebenfalls nicht verändert wird.

Wird dagegen das Indigblau mit Wasser zum dünnen Brei angerührt und dann ein Strom von Chlorgas hineingeleitet, so verschwindet die blaue Farbe des Indigs allmählig, die Masse färbt sich erst graugrün und zuletzt gelb. Die dabei entstehende Chlorwasserstoffsäure bleibt fast gänzlich in der Flüssigkeit aufgelöst. Es entwickelt sich während der Reaction weder Kohlensäure noch ein anderes gasförmiges Product. Die Erscheinungen bei der Zersetzung des Indigs durch Chlor sind etwas verschieden je nach der Temperatur, bei welcher sie erfolgt. Im Allgemeinen ist es am besten, die Temperatur möglichst niedrig zu halten. Die Zersetzung erfolgt dann vollständiger und schneller. Der gechlorte Indig scheidet sich, wenn man die Flüssigkeit, nachdem sie kein Chlor mehr absorbiert, ruhig stehen lässt, als ein rostgelber oder fast orangefarbener zarter Brei ab. Die überstehende Flüssigkeit ist gelbroth gefärbt. Hat man die Temperatur nicht niedrig gehalten, so fällt der Absatz mehr körnig aus und hat eine tiefere Farbe; hält man aber die Flüssigkeit warm, so bäckt die Masse zu harzigen Klumpen zusammen, welche auch nach der längsten Einwirkung des Chlors noch viel unzersetzten Indig enthalten.

Die mit Chlor behandelte Masse ist ein Gemenge verschiedener Producte. Unterwirft man sie der Destillation, so geht mit der wässrigen Flüssigkeit ein festes flüchtiges Product über,

das sich in weissen Schüppchen oder nadelförmigen Krystallen im Halse der Retorte und in der Vorlage anlegt.

Dieses flüchtige Product will ich vorläufig *Chlorindopten* nennen. Man wird später sehen, dass es sich durch Kali in zwei verschiedene Verbindungen zerlegen lässt.

Die zugleich übergehende wässrige Flüssigkeit besitzt einen Geruch, welcher an Ameisensäure erinnert. Destillirt man dieselbe nochmals für sich, sättigt die zuerst übergehende Portion mit Silberoxyd und kocht die vom gebildeten Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit, so wird metallisches Silber reducirt. Diess veranlasste mich anfangs zu der Annahme, dass die Flüssigkeit etwas Ameisensäure enthalte. Indessen besitzt auch die wässrige Auflösung des durch wiederholte Sublimation gereinigten Chlorindoptens die Eigenschaft, das Silber in der Siedehitze zu reduciren, und ich habe mich später durch einen ganz entscheidenden Versuch von der Abwesenheit der Ameisensäure überzeugt. Sättigt man nämlich die vom Chlorsilber abfiltrirte silberhaltige Flüssigkeit mit Kali, dampft sie nach dem Abfiltriren ab und destillirt den Rückstand mit Phosphorsäure, so geht Chlorindopten über; die mit demselben überdestillirende Flüssigkeit besitzt nicht den Geruch der Ameisensäure und giebt mit Bleizuckerlösung keine Reaction. Der der Ameisensäure ähnliche Geruch des ersten Destillats gehört demnach der Mischung von Salzsäure und Chlorindopten an.

Kocht man, nachdem der grösste Theil des Chlorindoptens übergegangen ist, den Rückstand in der Retorte wiederholt mit vielem Wasser aus, so wird er, mit Zurücklassung einer bald grösseren bald kleineren Menge einer braunen harzähnlichen Substanz aufgelöst. Die siedend filtrirte Auflösung setzt beim Erkalten ein rothgelbes krystallinisches Pulver ab. Die Flüssigkeit, aus welcher sich dasselbe abgesetzt hat, liefert beim Abdampfen noch einen Antheil, der aber unreiner und harzhaltig ist. Man reinigt ihn durch nochmaliges Auskochen mit Wasser, wobei der grösste Theil des Harzes zurückbleibt. Das erhaltene Product löst sich in siedendem Alkohol, mit Zurücklassung von etwas Gips aus dem Indigblau, auf und krystallisirt beim langsamen Erkalten der Lösung in morgenrothen verworrenen Blättchen und Nadeln. Die Zusammensetzung dieser Krystalle ist indessen eben so wenig constant als die des

332 Erdmann, Untersuchungen über den Indigo.

aus der wässerigen Lösung abgesetzten Pulvers. Nach vielen vergeblichen Versuchen, in die erhaltenen widersprechenden Resultate der Analysen Uebereinstimmung zu bringen, ergab sich endlich, dass das rothe Product aus zwei einander in allen ihren Eigenschaften überaus ähnlichen Verbindungen gemengt ist, die man durch wiederholtes Umkrystallisiren scheiden kann, indem die eine löslicher in Alkohol ist als die andere. Ich nenne die schwerer lösliche und zuerst anschliessende Verbindung *Chlorisatin*, die leichter lösliche, weil sie, bei übrigens gleicher Zusammensetzung, doppelt so viel Chlor enthält als die erste, *Bichlorisatin*. Die letztere Verbindung entsteht immer, selbst wenn die Zersetzung des Indigo durch Chlor nicht vollständig geschehen ist, in grösserer und vielleicht doppelt so grosser Menge als das Chlorisatin.

Wird die saure Flüssigkeit, aus welcher das Gemenge von Chlorisatin und Bichlorisatin sich abgesetzt hat, abgedampft, so entwickelt sie eine reichliche Menge von Salzsäure und zuletzt erhält man Krysfalle von Salmiak. Ich gehe jetzt zur Beschreibung der genannten Producte der Reaction und ihrer Veränderungen durch die Alkalien über.

Chlorindopten.

Man erhält diesen Körper, wie ich angeführt habe, wenn die durch Behandlung des Indigo mit Chlor erhaltene Masse destillirt wird. Es ist schwer, sich grössere Quantitäten dieses Körpers zu verschaffen. Obwohl nämlich die Menge, in welcher er sich erzeugt, nicht ganz unbedeutend ist, so geht doch die Destillation der breiartigen Masse, wobei ein heftiges Aufstossen kaum zu vermeiden ist, nur sehr schwierig von Statten. Erhält man die Temperatur der Flüssigkeit unter dem Siedepuncte, so geht fast nichts als Wasser über, und selbst wenn man den Siedepunct durch Auflösen von Chlorcalcium in der Flüssigkeit erhöht, muss die gechlorte Masse wiederholt mit der übergegangenen Flüssigkeit destillirt werden, um einen einigermaassen beträchtlichen Theil des flüchtigen Productes zu erhalten. Kocht man dagegen die Masse an der Luft aus, so verflüchtigt sich das Chlorindopten ziemlich leicht, wie man an dem erstickenden und reizenden Geruche der siedenden Flüssigkeit

sigkeit erkennt. Man würde die Destillation aus diesem Grunde vielleicht am besten in einem Gasstrome vornehmen.

Die übergegangene feste Substanz wird durch nochmalige Destillation mit Wasser oder durch sehr vorsichtige Sublimation gereinigt, wobei sie in Gestalt sehr weisser, feiner, leichtzerreiblicher Nadeln und Blättchen von einem eigenthümlichen unangenehmen Geruche erhalten wird. Sie gleicht in ihren äussern Eigenschaften einem Stearopten. In der Wärme schmilzt sie zu einem farblosen Oele und beginnt zu verdampfen. Bei zu starker Einwirkung der Wärme wird sie gebräunt und theilweise zersetzt. Für sich ist sie nicht sehr leicht flüchtig, leichter verflüchtigt sie sich im Dampfe von siedendem Wasser. In kaltem Wasser ist sie sehr wenig, reichlicher in heissem löslich und scheidet sich daraus beim Erkalten in krystallinischen Flocken aus. In Alkohol löst sie sich schon in der Kälte, weit leichter aber in der Wärme auf und wird aus dieser Lösung durch Wasser ausgefällt. Sowohl die wässrige als die weingeistige Lösung des sorgfältig ausgewaschenen Chlorindoptens reagiren sauer. Die Lösung wird durch salpetersaures Silberoxyd nicht verändert. Das Chlorindopten enthält keinen Stickstoff; es besteht aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Chlor.

Um die Substanz trocken zu erhalten, wurde sie einige Tage im Vacuo über Schwefelsäure aufbewahrt, wobei sie indessen fortwährend durch Verdampfung an Gewicht verlor. Die Verbrennung lässt sich nicht in Schiffschen bewirken, da sich der Körper bei einer gewissen Temperatur plötzlich zersetzt. Sie wurde deshalb mit chromsaurem Bleioxyd in die Röhre gemischt, wobei die Verbrennung leicht vor sich geht.

0,573 Grm. gaben 0,084 Wasser, 0,766 Kohlensäure.

0,379 Grm. gaben 0,060 Wasser, 0,515 Kohlensäure.

0,316 Grm. gaben 0,043 Wasser, 0,423 Kohlensäure.

0,495 Grm. gaben, mit Kalk geglüht, 1,086 Chlorsilber.

0,389 Grm. gaben, mit Kalk geglüht, 0,858 Chlorsilber.

Diess giebt in 100 Theilen:

	1.	2.	3.
Kohlenstoff	36,962	37,536	37,012
Wasserstoff	1,626	1,721	1,515
Chlor	54,123	54,411	
Sauerstoff	6,289	6,331	

334 Erdmann, Untersuchungen über den Indigo.

Ich habe in einer vorläufig publicirten Notiz aus diesen Zahlen die Formel $C_8 H_4 Cl_4 O$ oder $C_{32} H_{16} Cl_{16} O_4$ abgeleitet, welche der gefundenen Zusammensetzung ziemlich nahe entspricht, wie folgende Vergleichung zeigt.

	At.	Ber.	Gef. Mittel.
$C_8 =$	611,48	37,70	37,170
$H_4 =$	24,95	1,53	1,619
$Cl_4 =$	885,30	54,58	54,267
$O =$	100,00	6,19	6,944
	<hr/> 1621,73	100,00	100,000.

Indessen zeigt das Verhalten der Substanz gegen Kali, dass sie aus zwei Substanzen besteht, von denen die eine ein indifferenten Körper, die andere aber eine Säure ist. Ich halte es für wahrscheinlich, dass beide nur mit einander gemengt sind. Uebergießt man nämlich den Körper, welchen ich Chlorindopten genannt habe, mit Kalilauge, so verändert sich augenblicklich der unangenehme Geruch desselben in einen ziemlich angenehmen, welcher einige Aehnlichkeit mit Fenchel oder noch mehr mit Kerbel (*Scandix Cerefolium* Linn.) besitzt. Die Veränderung erfolgt eben so leicht bei Anwendung von kohlen-saurem Kali, wobei sich zugleich Kohlensäure entwickelt. Dieser Umstand scheint hinreichend zu beweisen, dass die beiden Körper, in welche das Chlorindopten zerlegt wird, nicht erst durch einen zersetzenden Einfluss des Kali's gebildet werden.

Erwärmt man das Gemisch von Chlorindopten mit reinem oder kohlen-saurem Kali in einer Retorte, so löst sich das Chlorindopten vollständig auf und es geht ein festes Product von dem Geruche der Flüssigkeit über, das im Uebrigen alle äusseren Eigenschaften des Chlorindoptens zeigt. Es unterscheidet sich aber von demselben dadurch, dass es weder mit Wasser befeuchtet, noch in Alkohol gelöst, saure Reaction zeigt. Die Menge desselben ist nur äusserst gering. Ich nenne diesen Körper *Chlorindatmit*. (Nach dem Rathe des Hrn. Comthur G. Hermann von *ἀζυος* Duft, Ausgehauchtes, abgeleitet.) Von erwärmter Salpetersäure wird er unter Entwicklung rother Dämpfe zersetzt. Es bildet sich bei dieser Zersetzung keine Kleesäure. Setzt man zu der gelben Flüssigkeit Ammoniak oder Kali, so färbt sie sich roth. Salpetersäure bringt diese Farbe nach einiger Zeit zum Verschwinden, ohne etwas niederzuschlagen.

Erdmann, Untersuchungen über den Indigo. 333

Aus Mangel an Material habe ich nur wenige Versuche mit diesem Körper anstellen können.

0,308 Grm. gaben 0,411 Kohlensäure und 0,062 Wasser.

0,209 Grm. gaben 0,454 Chlorsilber.

Diess giebt in 100 Theilen:

Kohlenstoff	36,89
Wasserstoff	2,23
Chlor	53,58,

entsprechend der theoretischen Zusammensetzung:

	Ber.
$C_{12} = 917,22$	36,76
$H_3 = 49,92$	2,00
$Cl_6 = 1327,95$	53,22
$O_2 = 200,00$	8,02
	2495,09.

Die nach dem Abdestilliren des Chlorindatmits in der Rectorte zurückbleibende Kaliverbindung erstarrt beim Erkalten, oder nach dem Eindampfen, zu einem Brei von feinen durchsichtigen und farblosen Krystallnadeln. Die von diesen abfiltrirte kalihaltige Mutterlauge enthält fast nichts davon aufgelöst und giebt mit Säuren keinen Niederschlag. In reinem Wasser dagegen ist die Kaliverbindung leicht löslich, etwas weniger in Alkohol. Man lässt dieselbe nach dem Auspressen an der Luft liegen, so dass das überschüssige Kali sich mit Kohlensäure sättigen kann, und löst sie dann in möglichst wenig siedendem Alkohol auf. Beim Erkalten krystallisirt die Verbindung in haarförmigen Krystallen. Säuren schlagen aus der Auflösung einen dem Chlorindopten ähnlichen Körper in weissen Flocken nieder, dessen Geruch weit widriger als der des Chlorindoptens ist, der sich aber übrigens diesem ganz ähnlich verhält und stark sauer reagirt. Ich nenne ihn *Chlorindoptensäure*. Das chlorindoptensaure Kali giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen sehr voluminösen citrongelben, in siedendem Wasser nur sehr wenig löslichen, in kaltem Wasser aber völlig unlöslichen Niederschlag, mit essigsäurem Bleioxyd eine weisse, mit schwefelsaurem Kupferoxyd eine dunkel purpurviolette Fällung. Ich habe das Silbersalz zur Bestimmung des Atomgewichts der Chlorindoptensäure benutzt.

0,308 Grm. chlorindoptensaures Silberoxyd, bei 120° getrocknet, wurden mit kohlen-säurem Kali geglüht. Der nach dem

336 Erdmann, Untersuchungen über den Indigo.

Auswaschen mit Wasser verbleibende Rückstand der gegläuhten Masse hinterliess beim Glühen an der Luft 0,112 Silber = 38,70 p.C. Silberoxyd. Diess giebt für die Chlorindoptensäure das Atomgewicht = 2299,3.

0,336 Grm. gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,029 Wasser (es sublimirte etwas Chlorblei, so dass diese Zahl zu hoch ausgefallen ist), und 0,303 Kohlensäure.

0,186 Grm. gaben 0,165 Kohlensäure.

0,657 Grm. gaben 0,050 Wasser und 0,585 Kohlensäure (Bei diesem Versuche war die grösste Sorgfalt angewandt worden, um jeden Wasserstoffüberschuss zu vermeiden, dennoch sublimirten Spuren von Chlorblei.)

0,440 Grm. gaben 0,630 Chlorsilber.

Diese Zahlen entsprechen folgender Zusammensetzung:

	Ber.	Gef.		
		1.	2.	3.
$C_{12} =$	917,22	24,64	24,93	24,62
$H_4 =$	24,96	0,67	0,95	0,84
$Cl_8 =$	1327,95	35,69	35,32	
$Ag =$	1451,61	39,00	38,80	
	<u>3721,74</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	

Freie Chlorindoptensäure, durch Salzsäure oder Schwefelsäure aus dem Kalisalze abgeschieden und im luftleeren Raume getrocknet, zeigte folgende Zusammensetzung:

0,200 Grm. gaben 0,275 Kohlensäure und 0,032 Wasser.

0,358 Grm. gaben 0,485 Kohlensäure und 0,055 Wasser.

0,332 Grm. gaben 0,734 Chlorsilber.

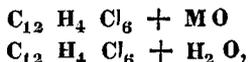
Diese Zahlen geben in 100 Theilen:

	1.	2.
Kohlenstoff	38,02	37,46
Wasserstoff	1,77	1,70
Chlor	54,53	
Sauerstoff	5,68	

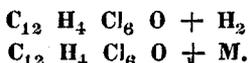
entsprechend der theoretischen Zusammensetzung:

	Ber.	
$C_{12} =$	917,22	38,48
$H_6 =$	37,44	1,57
$Cl_8 =$	1327,95	55,73
$O =$	100,00	4,22
	<u>2382,61</u>	<u>100,00</u>

Diesen Resultaten zufolge verliert die Chlorindoptensäure, wenn sie sich mit Basen verbindet, 1 At. Wasser, das sie bei der Abscheidung von der Basis wieder aufnimmt,



oder sie ist eine Wasserstoffsäure, deren Radical sich mit dem Radical der Basis verbindet, während ihr Wasserstoff sich mit dem Sauerstoffe derselben zu Wasser vereinigt,



Das Chlorindatmit würde das Hydrat der Wasserstoffsäure sein: $C_{12} H_4 Cl_6 O + H_2 + H_2 O$.

Mangel an Material hat mich verhindert, die Untersuchung dieser Substanzen weiter auszudehnen, oder die Versuche über die Zusammensetzung derselben so zu vervielfältigen, als ich wohl gewünscht hätte.

Chlorisatin.

Die rothgelbe feste Substanz, welche das Hauptproduct der Einwirkung des Chlors auf das Indigblau ausmacht, besteht, wie erwähnt, aus zwei Körpern, welche man, vermöge ihrer verschiedenen Löslichkeit in Alkohol, durch wiederholtes Umkrystallisiren von einander trennen kann. Wird das Gemenge der beiden Stoffe in siedendem Alkohol gelöst, so erhält man beim Erkalten der Lösung einen Anschuss von rothgelben oder rothbraunen Krystallen, welche hauptsächlich aus *Chlorisatin* bestehen. Durch wiederholtes Umkrystallisiren, wobei das noch beigemengte Bichlorisatin in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt, erhält man das Chlorisatin rein. Bisweilen bleiben die Krystalle auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren braun gefärbt durch eine kleine Menge der harzigen Substanz, welche sich zugleich mit dem Chlorisatin bildet. Man muss deshalb suchen die Bildung von grossen Krystallen, durch Umrühren der erkaltenden Auflösung, zu verhindern. Vollkommen frei von Harz kann das Chlorisatin aus dem weiter unten beschriebenen chlorisatinsauren Kali erhalten werden.

Das Chlorisatin krystallisirt in orangegelben durchsichtigen vierreihigen Prismen oder glänzenden Blättchen. Es ist geruchlos und besitzt einen bitteren Geschmack. Der Staub davon reizt

338 Erdmann, Untersuchungen über den Indigo.

zum Niesen. An der Luft erhitzt, schmilzt das Chlorisatin zu einer braunen Flüssigkeit, stösst gelbe Dämpfe von einem ähnlichen Geruche wie verbrennendes Indigblau aus, brennt mit leuchtender Flamme und hinterlässt eine schwer entzündliche Kohle, welche beim Verbrennen in der Weingeistflamme diese grünlich färbt. Das Chlorisatin verträgt eine Temperatur von 160°, ohne sich zu zersetzen oder Wasser zu verlieren. Stärker erhitzt, sublimirt es zum Theil unverändert in orangegelben durchsichtigen Nadeln, der grösste Theil aber wird schwarz, schmilzt und zersetzt sich unter starkem Aufblähen. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, in siedendem löst es sich mit rothgelber Farbe auf. Eine siedend filtrirte Auflösung von Chlorisatin, dem noch etwas Bichlorisatin beigemischt war, hinterliess beim Abdampfen etwa $\frac{1}{2}$ p. C. feste Substanz. Die erkaltete Lösung ist blassgelb gefärbt. 100 Grm. einer bei 0° gesättigten Lösung enthielten nur 0,09 Grm. Chlorisatin. In Alkohol löst sich das Chlorisatin mit tief orangegelber Farbe auf. 32,228 Grm. einer bei 14° C. gesättigten Auflösung in Alkohol von 0,830 sp. G. hinterliessen beim Abdampfen 0,146 Grm. Hiernach lösen 100 Th. Alkohol vom angegebenen sp. G. 0,455 Chlorisatin auf. Die Auflösung ertheilt der Haut einen unangenehmen sehr fest anhängenden Geruch. Die Pflanzenfarben werden weder durch die wässrige noch durch die weingeistige Auflösung verändert. Das Chlorisatin ist also keine Säure. Concentrirte Schwefelsäure löst das Chlorisatin mit dunkelrothbrauner Farbe auf; durch Zusatz von Wasser wird es scheinbar unverändert wieder ausgeschieden. Salpetersäure von gewöhnlicher Stärke löst das Chlorisatin selbst in der Siedehitze nicht viel reichlicher als Wasser; von concentrirter, rauchender Salpetersäure wird es zersetzt und liefert dabei neue Producte, die ich später beschreiben werde. Salzsäure äussert keine besondere Wirkung auf das Chlorisatin. Die Bestandtheile des Chlorisatins sind Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Chlor. Letzteres wird durch salpetersaures Silberoxyd nicht angezeigt.

1) 0,330 Grm. (aus chlorisat. Kali) gaben 0,661 Kohlensäure und 0,070 Wasser.

2) 0,331 Grm. (aus Alkohol kryst.) gaben 0,661 Kohlensäure.

3) 0,240 Grm. (aus Alkoholkryst.) gaben 0,4775 Kohlen-
säure und 0,050 Wasser.

4) 0,212 Grm. (aus Kalisalz) gaben 0,425 Kohlen-
säure.

5) 0,501 Grm. (aus Kalisalz) gaben 0,999 Kohlen-
säure und 0,103 Wasser.

1) 0,319 Grm. (aus Alkoholkryst.) gaben 20 Cb. C. Stick-
stoff bei 4° und 762 Mm. B.

2) 0,357 Grm. (aus Kalisalz) gaben 25,5 Cb.C. Stickstoff
bei 9° C. und 749 M. B.

3) 0,537 Grm. (aus Kalisalz) gaben 35 Cb.C. Stickstoff
bei 2° C. und 740 M. B.

1) 0,561 Grm. gaben 0,452 Chlorsilber.

2) 0,496 Grm. gaben 0,401 Chlorsilber.

Diess giebt in 100 Theilen:

	1.	2.	3.	4.	5.
Kohlenstoff	55,38	55,22	55,00	55,43	55,13
Wasserstoff	2,35		2,31		2,28
Stickstoff	7,80	8,40	7,95		
Chlor	19,87	19,94,			

entsprechend folgendem Atomenverhältniss:

	Berechnet.	Gef. Mittel.
C ₁₆ = 1222,96	55,77	55,23
H ₈ = 49,92	2,27	2,31
N ₂ = 177,04	8,07	8,05
Cl ₂ = 442,65	20,18	19,90
O ₃ = 300,00	13,71	14,51
	<hr/> 2192,57	<hr/> 100,00
		<hr/> 100,00.

Chlorisatinsäure.

Vermischt man eine Auflösung von Chlorisatin mit ätzen-
dem Kali, so erhält sie im ersten Augenblicke eine tiefrothe
Farbe, nach kurzer Zeit aber verschwindet diese Färbung und
die Flüssigkeit nimmt eine blassgelbe Farbe an. Die Entfärbung
erfolgt augenblicklich, wenn man die Flüssigkeit erwärmt. Ue-
bergiesst man festes Chlorisatin mit Kalilauge, so nimmt es eine
fast schwarze Farbe an, löst sich aber allmählig mit hellgel-
ber Farbe auf. Beim Erhitzen geschieht diess sehr schnell. Es
entwickelt sich bei dieser Reaction keine Spur von Ammoniak.
Ist die Auflösung einigermassen concentrirt, so krystallisirt

340 Erdmann, Untersuchungen über den Indigo.

aus derselben beim Erkalten ein hellgelbes Salz von metallischem Perlmutterglanz; oft erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einem Brei von glänzenden Krystalschuppen. Diese Krystalle sind das Kalisalz einer neuen Säure, welche entsteht, indem das Chlorisatin ($C_{16} H_3 N_2 Cl_2 O_3$) ein Atom Wasser aufnimmt. Ich nenne dieselbe *Chlorisatinsäure*. Das erhaltene Kalisalz ist in Wasser sehr leichtlöslich. Um es zu reinigen, wird es zwischen Papier ausgepresst und, nachdem das anhängende freie Kali sich durch Liegen an der Luft mit Kohlensäure gesättigt hat, in siedendem Alkohol aufgelöst, aus welchem es beim Erkalten in glänzenden Schuppen krystallisirt. Durch doppelte Zersetzung lassen sich aus dem Kalisalze die Salze vieler andern Basen darstellen. Die Chlorisatinsäure kann nicht isolirt werden. Setzt man zu der Auflösung des chlorisatinsauren Kali's eine stärkere Säure, z. B. Salzsäure, so sieht man im Augenblicke des Zusammentreffens der beiden Flüssigkeiten einen gelben Niederschlag entstehen, allein dieser löst sich sofort wieder auf, zugleich färbt sich die Flüssigkeit orange, trübt sich allmählig und setzt nach einiger Zeit Chlorisatin in krystallinischen Schüppchen oder Körnern ab. Erwärmt man die mit Salzsäure versetzte Auflösung des chlorisatinsauren Kali's, so wird sie augenblicklich tief orange und giebt beim Erkalten Krystalle von Chlorisatin. Essigsäure verändert die Auflösung des chlorisatinsauren Kali's in der Kälte nicht, beim Erwärmen scheidet sich sogleich Chlorisatin aus. Dieses Verhalten des chlorisatinsauren Kali's gewährt das sicherste Mittel, um das Chlorisatin im reinen Zustande zu erhalten.

Die Chlorisatinsäure hat hiernach eine so geringe Beständigkeit, dass sie im Momente des Freiwerdens, besonders unter Einfluss einer erhöhten Temperatur, sofort in Chlorisatin und Wasser zerfällt.

Chlorisatinsaures Kali. Durch wiederholtes Umkrystallisiren in Alkohol wird dasselbe leicht vollkommen rein erhalten. Auch aus einem unreinen Chlorisatin, welches noch Harz und Bichlorisatin enthält, kann man es rein erhalten, indem das entsprechende bichlorisatinsäure Salz schwerer krystallisirt und die Kaliverbindung des Harzes als ganz unkrystallisirbar in der Mutterlauge zurückbleibt. Das chlorisatinsäure Kali bildet durchsichtige glänzende blassgelbe Schuppen oder flache vierseitige

Nadeln. In Wasser ist es leicht mit hellgelber Farbe löslich, schwerer in Alkohol, und zwar um so schwerer, je stärker er ist. In siedendem Alkohol löst es sich in grösserer Menge als in kaltem. Das Salz besitzt einen intensiv bitteren Geschmack. Beim Erhitzen zersetzt es sich plötzlich mit einiger Heftigkeit und hinterlässt dabei schlackig aufgetriebenes und mit Kohle gemengtes Chlorkalium. Das aus Alkohol krystallisirte Salz enthält kein Krystallwasser. Es verlor bei 160° nicht an Gewicht.

0,352 Grm., mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,073 Wasser, 0,5405 Kohlensäure.

0,371 Grm. gaben 0,235 Chlorsilber.

0,477 Grm., mit Salzsäure geglüht, hinterliessen 0,159 Chlorkalium (kohlehaltig).

Nach der Formel $C_{16}H_{10}N_2Cl_2O_4 + K$, welche sich auf die Bestimmung des Atomgewichts aus dem Silber- und Bleisalz gründet, muss das Kalisalz enthalten:

	Berechnet.	Gefunden.
$C_{16} = 1222,96$	42,24	42,45
$H_{10} = 62,40$	2,15	2,30
$N_2 = 177,04$	6,11	
$Cl_2 = 442,65$	15,28	15,62
$O_4 = 400,00$	13,86	
$K = 589,91$	20,36	21,08
	<u>2894,96</u>	<u>100,00</u>

Chlorisatinsaures Silberoxyd. Man erhält dieses Salz durch Vermischung einer Auflösung des Kalisalzes mit salpetersaurem Silberoxyd als einen blassgelben Niederschlag, der sich in siedendem Wasser auflöst. Beim Erkalten der Auflösung krystallisirt das Salz in büschelförmig vereinigten, gewöhnlich gekrümmten Nadeln und baumartigen Verästelungen von gelblicher Farbe.

0,487 Grm., mit Salzsäure und Alkohol in der Wärme zersetzt, lieferten 0,2245 Chlorsilber = 0,1816 Silberoxyd = 37,3 p. C.

0,484 gaben, auf gleiche Weise behandelt, 0,224 Chlorsilber oder 37,44 p. C. Silberoxyd.

Bei Untersuchung der vom Chlorsilber abfiltrirten Flüssigkeit fand sich in derselben Chlorsilber aufgelöst, das beim Abdampfen bis zur Trockne und Uebergiessen mit Wasser zurückblieb. Einige directe Versuche bestätigten, dass sich Chlor-

342 Erdmann, Untersuchungen über den Indigo.

silber in einer Mischung von Alkohol und Salzsäure in merklicher Menge auflöst. Wird Chlorsilber mit salzsäurehaltigem Alkohol gekocht, so trübt sich die klar abfiltrirte Flüssigkeit schon beim Erkalten, indem sie einen Theil des aufgelösten Chlorsilbers fallen lässt.

Um eine genauere Bestimmung des Silbergehaltes zu erhalten, musste das Salz mit Salzsäure in der Wärme zersetzt, das entstehende Gemenge von Chlorsilber und Chlorisatin auf einem Filter gesammelt und nach dem Abfließen der sauren Flüssigkeit das Chlorisatin durch Alkohol gewaschen werden.

0,484 Grm. gaben, auf diese Weise behandelt, 0,230 Chlorsilber = 38,444 Silberoxyd.

0,382 Grm. wurden mit kohlensaurem Kali in einem Porcellantiegel geglüht, die gebrannte Masse mit Wasser ausgelaugt und der aus Kohle und Silber bestehende Rückstand an der Luft geglüht. Er wog 0,137 Grm. = 38,521 p. C. Silberoxyd.

Das Mittel beider Zahlen = 38,48 giebt für das Atomgewicht der Säure die Zahl 2320,8 während das nach der Formel $C_{16} H_{10} N_2 Cl_2 O_4$ berechnete Atomgewicht = 2304,9 ist.

0,639 Grm., mit chroms. Bleioxyd verbrannt, gaben 0,760 Kohlensäure, 0,102 Wasser.

Dies giebt folgende Zusammensetzung des Salzes:

	Berechnet.	Gefunden.
C_{16} =	1222,96	32,55
H_{10} =	62,39	1,66
N_2 =	177,04	4,71
Cl_2 =	442,65	11,77
O_4 =	400,00	10,67
Ag =	1451,61	38,64
	<hr/>	
	3756,65	100,00.

Chlorisatinsaurer Baryt. Wird eine Auflösung von chlorisatinsaurem Kali in der Wärme mit Chlorbaryum vermischt, so erhält man den chlorisatinsauren Baryt nach dem Erkalten krystallisirt. Die Krystalle, welche in der Regel erst ziemlich spät nach dem Erkalten sich absetzen, sind bald zu Büscheln vereinigte zarte Nadeln von blassgelber Farbe, bald tief goldgelbe glänzende Blätter. Bisweilen erscheinen beide Formen zugleich in derselben Flüssigkeit, und beim Umkrystallisiren geht die eine Form leicht in die andre über. Diese zwei Arten von Krystallen

Erdmann, Untersuchungen über den Indigo. 343

unterscheiden sich durch ihren Wassergehalt. Durch Auflösen von Chlorisatin in Barytwasser, Abdampfen und Umkrystallisiren erhielt ich chlorisatinsauren Baryt in Gestalt blumenkohlartig zusammengehäufte Körner ohne regelmässige Form.

Das dunkelgelbe Salz verliert schon bei 100° Wasser, die letzten Reste entweichen aber erst bei 150° bis 160°, das dunkelgelbe Pulver nimmt beim Trocknen eine blassgelbe Farbe an.

1,130 Grm. verloren 0,117 Wasser = 10,354 p. C.

1,587 Grm. verloren 0,165 Wasser = 10,38 p. C.

0,913 Grm. verloren 0,097 Wasser = 10,62 p. C.

Diess entspricht nahe 3 Atomen Wasser, welche, wenn das Atomgewicht des Salzes nach der Formel $C_{16} H_{10} N_2 Cl_2 O_4 + 3Ba$ 3261,9 beträgt, 9,4 p. C. geben müssten.

0,815 Grm. des getrockneten Salzes, mit Schwefelsäure zersetzt, gaben 0,358 schwefelsauren Baryt = 28,82 p. C. Baryt.

0,393 Grm., mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,522 Kohlensäure, 0,073 Wasser.

0,233 Grm. gaben 0,131 Chlorsilber.

0,849 Grm. des blassgelben in Nadeln krystallisirten Salzes verloren, bei 160° getrocknet, 0,027 Wasser = 3,180 p.C. was fast genau 1 Atom = 3,08 p.C. entspricht.

0,180 desselben Salzes gaben 0,353 schwefelsauren Baryt = 28,6 p.C. Baryt.

Hiernach ist die Zusammensetzung des wasserfreien Salzes:

	Ber.	Gef.
$C_{16} =$ 1222,96	37,49	36,72
$H_{10} =$ 62,40	1,91	2,06
$N_2 =$ 177,04	5,42	
$Cl_2 =$ 442,65	13,56	13,86
$O_4 =$ 400,00	12,29	
$Ba =$ 956,88	29,33	28,82
3261,93	100,00.	

Das hellgelbe Salz enthält ausserdem 1 At. und das dunkelgelbe 3 At. Wasser.

Chlorisatinsaurer Bleioxyd. Die Bildung dieses Salzes bietet eine sehr merkwürdige Erscheinung dar. Setzt man zu einer Auflösung von chlorisatinsauerm Kali, essigsaueres oder salpetersaures Bleioxyd, so erhält man einen glänzend-gelben

344 Erdmann, Untersuchungen über den Indigo.

gallertartigen Niederschlag, der im Verlaufe einiger Minuten, besonders schnell beim Umschütteln der Flüssigkeit, flockig wird und eine prachtvolle Scharlachfarbe annimmt, welche der des Quecksilberjodids fast vollkommen gleicht. Die Umwandlung erfolgt bisweilen plötzlich, bisweilen verbreitet sich die Röthung von einzelnen Punkten aus langsam durch die ganze Masse. Beobachtet man diese Erscheinung unter dem Mikroskope, so sieht man, dass der gelbe Niederschlag pulvrig ist, ohne alle Andeutung krystallinischer Beschaffenheit, dass aber in demselben plötzlich rothe baumartige Verästelungen anschiessen, während der gelbe Niederschlag verschwindet. Andere Male fehlen die dendritischen Krystalle und der Niederschlag wandelt sich in grössere krystallinische Körner und Zusammenhäufungen von solchen um, an denen man nur hier und da Andeutungen von regelmässigen Flächen bemerkt. Die Erscheinung der Farbenverwandlung ist also wesentlich durch eine Krystallisation des Bleisalzes bedingt.

In siedendem Wasser löst sich der rothe Niederschlag zu einer gelben Flüssigkeit auf. Beim Erkalten der Lösung setzt sich das Salz in scharlachrothen Körnern ab, an denen jedoch keine deutliche Krystallform wahrgenommen werden kann. Bei 150° — 160° getrocknet, verliert das Salz Wasser und nimmt dabei eine schmutzig ziegelrothe Farbe an.

0,366 Grm. des rothen Salzes verloren bei 160° 0,021 Wasser = 5,7 p.C. oder 2 At.

0,343 Grm. des entwässerten Salzes, mit Schwefelsäure geglüht, gaben 0,173 schwefels. Bleioxyd = 37,11 p.C. Bleioxyd.

0,233 Grm. des wasserhaltigen Salzes, bei gewöhnlicher Temperatur im luftleeren Raume getrocknet, gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,267 Kohlensäure, 0,056 Wasser.

0,324 lieferten bei 17° und 753 M. B. 12 Cb. C. Stickgas.

Das wasserfreie Salz ist hiernach $C_{16}H_{10}N_2Cl_2O_4 + Pb$ = 37,68 Bleioxyd; gefunden wurden 37,11 p.C.

Das wasserhaltige Salz $C_{16}H_{10}N_2Cl_2O_4 + Pb + 2H_2O$ enthält:

	Berechnet.	Gefunden.
Kohlenstoff	31,17	31,69
Wasserstoff	2,22	2,32
Stickstoff	4,50	4,26 u. s. w.

Von den übrigen Salzen der Chlorisatinsäure ist besonders das Kupfersalz wegen der Erscheinungen bei seiner Bildung bemerkenswerth. Beim Vermischen von chlorisatinsaurem Kali mit salpetersaurem oder schwefelsaurem Kupferoxyd entsteht im ersten Augenblicke ein gelbbrauner voluminöser Niederschlag von dem Ansehen des Eisenoxydhydrates; dieser nimmt aber plötzlich eine tief blutrothe Farbe an und setzt sich als ein körniges schweres Pulver zu Boden. Bei Anwendung von essigsäurem Kupferoxyd erfolgt die Umänderung des braunen Niederschlages in den rothen sehr langsam. In einer stark verdünnten Auflösung von chlorisatinsaurem Kali bringt essigsäures Kupferoxyd keinen Niederschlag hervor. Erwärmt man aber die Flüssigkeit, so entstehen voluminöse braune Flocken, die erst nach längerem Stehen roth und körnig werden. Bei dem bichlorisatinsauren Kupferoxyd, welches ein gleiches Verhalten wie das chlorisatinsäure zeigt, werde ich auf diese merkwürdige Erscheinung zurückkommen.

Die übrigen Salze der Chlorisatinsäure habe ich nicht genauer untersucht und mich begnügt, das Verhalten des chlorisatinsauren Kali's gegen einige Metallauflösungen zu prüfen.

Schwefelsäure Magnesia und Alaun geben keine sichtbare Veränderung.

Schwefelsaures Eisenoxydkali giebt einen rothbraunen Niederschlag.

Schwefelsaures Zinkoxyd giebt einen gelben Niederschlag.

Schwefelsaures Nickeloxyd und Chlornickel geben nach einiger Zeit einen schwachen gelben krystallinischen Niederschlag.

Salpetersaures Quecksilberoxydul giebt einen hellgelben Niederschlag.

Salpetersaures Quecksilberoxyd giebt einen dunkelgelben Niederschlag.

Quecksilberchlorid giebt anfangs keine Veränderung, später eine schwache krystallinische Fällung.

Salpetersaures Wismuthoxyd giebt einen tief orange gelben flockigen Niederschlag.

Chlorcadmium giebt einen gelben Niederschlag.

Schwefelsaures Eisenoxydul giebt keine Fällung.

Chlorcalcium verhält sich wie Chlorbaryum und giebt ein gelbes krystallisirbares Salz.

Bichlorisatin.

Diese Verbindung ist in den weingeistigen Lösungen des gechlorten Indigs enthalten, aus welchen das Chlorisatin herauskrystallisirt ist. Man destillirt den Alkohol mit Unterbrechungen ab, entfernt die beim jedesmaligen Abkühlen sich bildenden Anschüsse, welche ein Gemenge von Chlorisatin mit anfangs mehr und später mit immer weniger Bichlorisatin sind, bis die zuletzt sich absetzenden Anschüsse eine constante Zusammensetzung zeigen. Sie sind das Bichlorisatin. Um es zu reinigen, wird es in schwachem Alkohol umkrystallisirt oder auf die später anzugebende Weise in Kalisalz verwandelt und aus diesem wieder abgeschieden. Die zuerst erhaltenen Anschüsse von Chlorisatin und Bichlorisatin werden ebenfalls durch wiederholtes Umkrystallisiren getrennt; sie liefern dabei nach und nach reines Chlorisatin, während das Bichlorisatin gelöst bleibt. Das Bichlorisatin gleicht in allen seinen physischen und chemischen Eigenschaften so sehr dem Chlorisatin, dass es schwer ist, sie, ohne die Analyse anzustellen, zu unterscheiden. Ich kann nur zwei Mittel zur Unterscheidung der beiden Körper angeben: das erste gründet sich auf die grössere Löslichkeit des Bichlorisatins in Alkohol, das zweite auf das verschiedene Verhalten der Bleisalze von Chlorisatin- und Bichlorisatinsäure. Man löst die Substanz in kochender Aetzkalilauge auf, presst das beim Erkalten sich bildende gelbe Salz zwischen Lösspapier aus und krystallisirt es nach dem Trocknen in Alkohol um. Das bichlorisatinsäure Kali liefert mit Bleioxydlösungen einen gelben Niederschlag, welcher seine Farbe unverändert beibehält, während das chlorisatinsäure, wie erwähnt, sich röthet. Indessen kann dieses Mittel nicht angewendet werden, um in einem der beiden Körper einen geringen Gehalt des andern zu entdecken, da das chlorisatinsäure Kali, auch wenn ihm ziemlich viel bichlorisatinsäures beigemengt ist, noch einen rothen Niederschlag mit den Bleisalzen giebt. Bichlorisatinsäures Kali dagegen, welches viel chlorisatinsäures enthält, giebt einen gelben Niederschlag, aus welchem sich nach längerem Stehen rothe Körner abscheiden. Die Bestimmung der Löslichkeit könnte ebenfalls zur Erkennung der beiden Substanzen dienen, allein das Verfahren ist gewiss umständlicher und weniger zuverlässig als die Anstellung einer Analyse, welche hier in der That das einzig sichere Reagens ist. Man kann sich dabei auf die

Kohlenstoffbestimmung beschränken. Chlorisatin muss in runder Zahl nicht unter 55, Bichlorisatin nicht viel über 46,5 p. C. Kohlenstoff liefern. Wenn sich die Producte dieser Zusammensetzung möglichst nähern, so kann man sie nochmals umkrystallisiren und dann von der Reinheit des aus der Lösung des Chlorisatins zuerst und des aus der Lösung des Bichlorisatins zuletzt krystallisirenden oder in der Mutterlauge zurückbleibenden Antheils überzeugt sein. Das Bichlorisatin erscheint, wenn es sich aus wässriger Lösung beim Erkalten abgeschieden hat, als ein gelbrothes körniges Pulver oder bildet, bei langsamer Abkühlung der Lösung, dendritische Verästelungen. Aus Alkohol krystallisirt es in kleinen morgenrothen glänzenden Nadeln und Blättchen. Bisweilen erkennt man deutlich 4seitige Prismen. Beim Erhitzen im verschlossenen Raume sublimirt es zum Theil, während die grösste Menge zu einer schwarzen kohligen Masse schmilzt. An der Luft erhitzt, schmilzt es und verbrennt mit russender Flamme unter Zurücklassung von Kohle, welche beim Verbrennen in der Alkoholflamme die Ränder derselben grün färbt. Das Bichlorisatin ist in Wasser etwas löslicher als das Chlorisatin, wie man an der dunkleren Farbe der Auflösung bemerkt. Die Löslichkeit des Bichlorisatins in Alkohol ist viel bedeutender als die des Chlorisatins. 27,93 Grm. einer bei 14° gesättigten Auflösung von Bichlorisatin in Alkohol von 0,830 sp. G. hinterliessen beim Abdampfen 0,920 Grm. 100 Theile Alkohol vom angegebenen sp. Gewichte lösen also bei 14° 3,40 Th. Bichlorisatin. Die Auflösung verhält sich ganz wie die des Chlorisatins.

Die Zusammensetzung des Bichlorisatins unterscheidet sich von der des Chlorisatins dadurch, dass es doppelt so viel Chlor enthält als jenes. Es enthält kein Wasser und kann ohne Gewichtsverlust bei 160° getrocknet werden.

1) 0,213 Grm. Bichlorisatin, durch wiederholtes Umkrystallisiren von Chlorisatin befreit, gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,036 Wasser, 0,360 Kohlensäure.

2) 0,240 Gr., aus bichlorisatins. Kali bereitet, gaben 0,041 Wasser, 0,402 Kohlensäure. 0,672 Gr. gaben 0,905 Chlorsilber.

3) 0,201 Gr., durch Umkrystallisiren bereitet, gaben 0,036 Wasser, 0,336 Kohlensäure. 0,599 gaben 35 Cb. C. Stickstoff bei 9° und 743 M. B.

Diess giebt in 100 Theilen:

348 Erdmann, Untersuchungen über den Indigo.

	1)	2)	3)
Kohlenstoff	46,71	46,31	46,22
Wasserstoff	1,87	1,89	1,98
Stickstoff			6,89
Chlor		33,22	
entsprechend der Zusammensetzung:			
		Ber.	Gef. Mittel.
C ₁₆ =	1222,96	46,40	46,41
H ₈ =	49,92	1,89	1,91
N ₂ =	177,08	6,72	6,89
Cl ₄ =	885,30	33,59	33,22
O ₃ =	300,00	11,40	11,67
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	2635,26	100,00	100,00.

Bichlorisatin.

Das Bichlorisatin löst sich in Kalilauge in der Kälte mit tiefrother Farbe auf. Beim Erhitzen verschwindet diese Färbung, die Auflösung wird blassgelb und erstarrt beim Erkalten oder nachdem man sie abgedampft hat, zu einer Masse von glänzenden gelben Krystalschuppen, die man durch Auspressen und Umkrystallisiren in starkem Alkohol reinigt. Sie sind das Kalisalz einer neuen Säure, der Bichlorisatinsäure, deren Zusammensetzung zu der des Bichlorisatins in demselben Verhältnisse steht wie die Chlorisatinsäure zum Chlorisatin. Versetzt man die concentrirte wässrige Auflösung des bichlorisatinsäuren Kali's in der Kälte mit Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Kleesäure oder Weinsäure, so wird die Bichlorisatinsäure als ein gelbes Pulver niedergeschlagen. Essigsäure bewirkt keine Fällung. Die Bichlorisatinsäure ist in Wasser ziemlich leicht löslich, sie kann deshalb nicht ausgewaschen werden, und aus verdünnten Auflösungen des Kalisalzes wird durch stärkere Säuren nichts ausgefällt. Wenn man die gefällte Säure durch Auspressen zwischen Fliesspapier so viel als möglich gereinigt hat, erscheint sie als ein dunkel aber rein gelbes Pulver. In Kali löst sie sich sehr leicht zu einer gelblichen Flüssigkeit auf, ohne dabei zuerst, wie das Bichlorisatin, eine rothe Farbe anzunehmen. Zeigt sich bei der Auflösung zuerst eine rothe Farbe, so ist die Säure schon theilweise zersetzt und enthält Bichlorisatin. Obwohl die Bichlorisatinsäure beständiger ist als die Chlori-

tinsäure, so gelingt es doch nur schwer, sie in einem einigermassen reinen Zustande darzustellen, indem sie sich schon beim Trocknen im luftleeren Raume, selbst in niedriger Temperatur, sehr leicht in Bichlorisatin und Wasser zersetzt. Wasser löst sie sich mit blassgelber Farbe auf; erhitzt man aber die Lösung nur bis auf 60° , so färbt sie sich rothgelb und trübt sich, wenn sie concentrirt war, sogleich, unter Abscheidung von Bichlorisatin, oder sie setzt wenigstens beim Erkalten Bichlorisatin in Krystallen ab. Selbst bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt allmählig eine Zersetzung der aufgelösten Säure in Wasser und Bichlorisatin. Erhitzt man die trockne Säure bis 100° , so verwandelt sie sich unter Abgabe von Wasser in Bichlorisatin. Ich habe versucht, die Zusammensetzung der Säure auf diesem Wege direct zu bestimmen. Bichlorisatinsäure, welche durch Schwefelwasserstoff aus dem Bleisalze abgeschieden und dann unter der Luftpumpe bei gewöhnlicher Temperatur eingetrocknet worden war, hatte bereits beim Trocknen eine beginnende Zersetzung erlitten und zeigte an den Rändern der flockig krystallinischen Masse eine gelbrothe Färbung. Bei 100° getrocknet, verlor sie 8,171 p.C. Wasser. Eine durch Fällung des Kalisalzes mit Salzsäure, oberflächliches Waschen mit eiskaltem Wasser und wiederholtes Auspressen erhaltene im Vacuo getrocknete Portion, die aber ebenfalls beim Zusammenbringen mit Kali schon eine schwache rothe Färbung gab, verlor bei 100° 7,239 p.C. Wasser. Diese Versuche, mit den Resultaten der nachfolgenden Analysen einiger Salze der Bichlorisatinsäure verglichen, zeigen, dass die freie Bichlorisatinsäure ausser dem zu ihrer Constitution gehörigen Wasser noch 1 At. Hydratwasser enthält. Zuzufolge der Analysen ist nämlich das Atomgewicht der trocknen Säure = 2747,8, bei der Verwandlung in Bichlorisatin = 2635,3, unter Abgabe von 1 At. Wasser würde sie 4,9 p.C. verlieren; Bichlorisatinsäure + 1 At. Wasser aber = 2860,2 muss bei der Verwandlung in Bichlorisatin 7,8 p.C. Wasser abgeben, was sehr nahe mit dem Mittel aus den beiden Versuchen (= 7,7 p.C.) übereinstimmt.

Bichlorisatinsäures Kali. Dieses Salz bildet, nachdem es mehrmals in starkem Alkohol umkrystallisirt worden ist, blassgelbe metallisch glänzende Blättchen und Nadeln. In kaltem Wasser löst es sich sehr leicht mit blass strohgelber Farbe auf. In siedenden

350 Erdmann, Untersuchungen über den Indigo.

dem löst es sich in noch grösserer Menge auf, so dass die concentrirte Lösung beim Erkalten zu einer aus glänzenden Blättchen bestehenden Masse erstarrt, aus welcher die Mutterlauge nur durch Pressen entfernt werden kann. In kaltem Alkohol ist es schwer, in siedendem reichlicher löslich, und zwar um so reichlicher, je wasserhaltiger der Alkohol ist. Das Salz enthält Krystallwasser, welches es erst bei 130° vollständig und selbst bei dieser Temperatur nur schwierig abgiebt.

2,447 Grm., im luftleeren Raume bei 130° getrocknet, verloren 0,153 Grm. = 6,25 p. C.

1,340 Grm., bei 160° getrocknet, verloren 0,085 Grm. = 6,343 p. C.

Wird das Salz in absolutem Alkohol umkrystallisirt, so verliert es einen Theil des Krystallwassers.

0,212 Grm., aus absolutem Alkohol krystallisirt, verloren 0,009 Wasser = 4,2 p. C.

0,123 Grm. verloren 0,005 Grm. = 4,0 p. C.

2,360 Grm. verloren 0,109 Grm. = 4,6 p. C.

Erhitzt man das Salz über freiem Feuer, so schwärzt es sich zuerst und zersetzt sich dann plötzlich mit einer Art von Verpufung unter Erglimmen und Ausstossung eines gelben Rauches, wobei eine schlackig aufgetriebene kohlige Masse zurückbleibt, die durch Glühen an der Luft zu Chlorkalium mit Spuren von kohlen saurem Kali wird. Dieses Verhalten des Salzes erschwert die Bestimmung des Kaligehaltes durch Verbrennen des Salzes an freier Luft; auch macht sie es unmöglich, das Salz bei der Analyse im Schiffchen zu verbrennen. Mit chromsaurem Kali gemengt, verbrennt es dagegen sehr gut.

0,730 Grm. wasserfreies Salz, mit Salmiak gemengt und dann an der Luft geglüht, wobei die Zersetzung ruhig vor sich geht, hinterliessen 0,198 Chlorkalium = 0,12524 Kali oder 17,1 p.C.

0,592 Grm., mit Salzsäure zersetzt und geglüht, hinterliessen 0,157 Chlorkalium = 0,099 Kali oder 16,7 p.C.

Im Maximo von fünf Versuchen, bei welchen das Salz durch vorsichtiges Glühen an der Luft, um alles Verspritzen zu vermeiden, zersetzt wurde, erhielt ich 16,94 p.C. Kali, das Mittel betrug 16,75 p.C. Da indessen bei allen diesen Bestimmungen die Verdampfung von etwas Chlorkalium nicht

Erdmann, Untersuchungen über den Indigo. 351

vermieden werden konnte, so musste die gefundene Menge von Kali natürlich etwas zu klein ausfallen.

0,6925 wasserfreies bichlorisatinsaures Kali, mit Kalk ge-
glüht, gaben 0,749 Chlorsilber = 0,18475 oder 26,65 p. C. Chlor.

0,455 Grm. gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt,
0,6015 Kohlensäure.

0,567 Grm. gaben 0,760 Kohlensäure und 0,095 Wasser.

0,673 Grm. gaben 0,880 Kohlensäure.

0,751 Grm. gaben 0,124 Wasser.

0,419 Grm. krystallisirtes Kalisalz gaben bei 738 M. B.
und 5° C. 17,5 Cb. C. Stickstoffgas.

Diess gibt für das wasserfreie Salz in 100 Theilen:

	1.	2.	3.	4.
Kohlenstoff	36,55	37,06	36,16	
Wasserstoff		1,84		1,83
Chlor	26,65			
Stickstoff (auf wasserfreies Salz berechnet)				5,33
Kali (nach der höchsten Bestimmung)				17,1

entsprechend folgender Zusammensetzung:

	Ber.	Gef.	Mittel.
C ₁₆ = 1222,96	36,67	36,59	
H ₁₀ = 62,39	1,86	1,83	
N ₂ = 177,08	5,30	5,33	
Cl ₄ = 885,30	26,50	26,65	
O ₄ = 400,00	12,00	12,50	
K = 589,90	17,67	17,10	
	3337,63	100,00	100,00.

Das krystallisirte Salz enthält 2 At. Wasser = 6,41 p. C.
(gef. 6,22 p. C.); durch absoluten Alkohol wird demselben, wie
es scheint, 1 At. Wasser = 3,26 p. C. (gefunden 4,2 p. C.)
entzogen.

Bichlorisatinsaurer Baryt. Man erhält dieses Salz krystal-
lisirt durch Vermischen einer siedenden Auflösung von bichlor-
isatinsaurem Kali mit Chlorbaryum. Es schießt erst längere
Zeit nach dem Erkalten der Flüssigkeit in goldgelben glänzen-
den Nadeln oder schmalen Blättern an. Beim Vermischen einer
kalten concentrirten Lösung von chlorisatinsaurem Kali mit Chlor-
baryum fällt es als ein gelbes Pulver nieder.

352 Erdmann, Untersuchungen über den Indigo.

Das krystallisirte Salz ist wasserhaltig und erfordert zur völligen Entwässerung eine sehr hohe Temperatur.

0,431 Grm. verloren bei 160° im luftleeren Raume getrocknet 0,025 Grm. = 5,80 p.C.

0,652 Grm. verloren bei 160° 0,037 Grm. = 5,67 p.C.

0,871 Grm. wasserhaltiges Salz, im luftleeren Raume über Schwefelsäure von anhängender Feuchtigkeit befreit, gaben mit Schwefelsäure zersetzt, 0,322 schwefelsauren Baryt = 24,260 p.C.

0,436 Grm. desselben gaben, mit Salzsäure erhitzt, 0,147 Chlorbaryum = 24,832 Baryt.

0,376 desselben gaben 0,139 schwefelsauren Baryt = 24,26 p.C.

0,612 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,240 schwefelsauren Baryt = 25,735 Baryt.

0,307 wasserfreies Salz gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbraucht 0,366 Kohlensäure und 0,0477 Wasser.

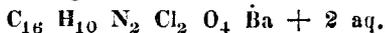
0,340 Grm. gaben 15 Cb.C. Stickstoff bei 756 M.B. und 20°.

0,709 Grm. gaben 0,685 Chlorsilber.

Diess giebt für das bei 160° getrocknete Salz folgende Zusammensetzung:

	Ber.	Gefunden.
C ₁₆ = 1222,96	33,01	32,96
H ₁₀ = 62,39	1,68	1,72
N ₂ = 177,08	4,80	5,09
Cl ₄ = 885,30	23,89	23,83
O ₄ = 400,00	10,80	10,67
Ba = 956,90	25,82	25,735
	<hr/>	<hr/>
	3701,63	100,00

Das wasserhaltige Salz enthält nach der Formel:



24,3 Baryt und 5,5 Wasser. Gefunden wurden im Mittel 24,45 Baryt und 5,8 — 5,67 Wasser.

Bichlorisatinsaures Kupferoxyd. Durch Fällung von bichlorisatinsaurem Kali mit schwefelsaurem oder salpetersaurem Kupferoxyd erhält man im ersten Augenblicke einen voluminösen Niederschlag von der Farbe des Eisenoxydhydrates; in wenigen

Augenblicken wird dieser flockig und blass grünlichgelb, zuletzt aber nimmt er eine sehr schöne carminrothe Farbe an und fällt als schweres körniges Pulver in der Flüssigkeit zu Boden. Beobachtet man diese Veränderungen unter dem Mikroskope, so sieht man, dass der zuerst entstehende Niederschlag vollkommen amorph und dass der Uebergang in die gelblichgrüne Färbung eine Krystallisationserscheinung ist.

Die ganze Masse des Niederschlages geht dabei plötzlich in Zusammenhäufungen durchscheinender haarförmiger und büschelförmig vereinigter Krystalle über, an denen man jedoch auch bei der stärksten Vergrößerung keine regelmässigen Flächen wahrnehmen kann. Im Momente des Rothwerdens, welches von einzelnen Puncten aus sich rasch verbreitet, verschwinden die Krystalle wieder und statt derselben erscheinen einzelne unregelmässig gestaltete, durchscheinende rothe Körner, an denen ebenfalls keine ausgebildeten Flächen zu bemerken sind.

Es ist nicht möglich, das Salz in einem der beiden Zustände, welche dem Rothwerden vorangehen, einer Untersuchung zu unterwerfen; die Farbenveränderung erfolgt, ehe man im Stande ist, die Flüssigkeit zu entfernen. Essigsäures Kupferoxyd giebt mit dem bichlorisäure Kali einen braunen Niederschlag, der erst nach längerem Stehen roth wird, ohne vorher die gelblichgrüne Farbe anzunehmen. Das rothe bichlorisäure Kupferoxyd ist im getrockneten Zustande von carminrother Farbe; es würde als vorzügliche Malerfarbe dienen können, wenn es möglich wäre, dasselbe zu einem niedrigen Preise darzustellen. Mit einem harten Körper gedrückt, nimmt es Goldglanz an, welchen man auch schon, obwohl in schwächerem Grade, an dem Schaume der Flüssigkeit bemerkt, woraus es sich absetzt.

0,318 Grm. bichlorisäures Kupferoxyd, bei 150° getrocknet, wobei es Wasser verlor, das, seiner Menge nach zu urtheilen, nicht blos hygroskopisch zu sein schien, wurden mit kohlsaurem Kali geglüht, die Masse mit Wasser ausgelaugt und das zurückbleibende Kupferoxyd an der Luft geglüht. Es wog 0,048 Grm.

0,913 Grm., durch Sieden mit starker Kalllauge zersetzt, hinterliessen 0,138 Kupferoxyd.

354 Erdmann, Untersuchungen über den Indigo.

0,255 Grm. geben 0,275 Chlorsilber.

0,257 Grm., mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, lieferten 0,352 Kohlensäure und 0,045 Wasser.

0,257 Grm. gaben 12 Cb. C. Stickstoff bei 753 M. B. u. 15°.

Hiernach ist die Zusammensetzung des Salzes:

C ₁₆ =	1222,96	37,73	37,86
H ₁₀ =	62,39	1,92	1,94
N ₂ =	177,08	5,45	5,42
Cl ₄ =	885,30	27,30	26,60
O ₄ =	400,00	12,32	12,93
Cu =	495,70	15,28	15,25
	3243,43	100,00	100,00.

Bichlorisatinsaures Silberoxyd. Das Salz wird durch Fällung von bichlorisatinsaurem Kali mit salpetersaurem Silberoxyd als ein blassgelber Niederschlag erhalten, der sich in vielem siedenden Wasser auflöst. Aus der erkaltenden Lösung schiesst das Salz in kleinen büschelförmig vereinigten durchsichtigen Nadeln von gelblicher Farbe an. An der Luft erhitzt, schmilzt es zu einer braunen Masse, aus welcher sich Bichlorisatin sublimirt. Nach dem Glühen bleibt metallisches kohlehaltiges Silber, mit etwas Chlorsilber gemengt, zurück.

Bei der Bestimmung des Silbergehaltes durch Behandlung des Salzes mit Salzsäure und Alkohol begegnete ich derselben Schwierigkeit, wie bei dem chlorisatinsauren Silberoxyde; es lösten sich deutliche Spuren von Chlorsilber in dem salzsäurehaltigen Alkohole auf.

0,432 Grm. gaben 0,179 Chlorsilber = 33,52 Oxyd.

0,586 Grm. gaben 0,242 Chlorsilber = 33,4 Oxyd.

0,288 Grm., mit kohlenensaurem Kali geglüht, liessen nach dem Auswaschen und Glühen 0,095 Silber zurück = 35,43 Oxyd.

Das Mittel dieser Versuche giebt 34,11 Silberoxyd.

1,394 Grm., mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 1,468 Kohlensäure und 0,188 Wasser.

Diess giebt die Zusammensetzung:

	Berechnet.	Gefunden.
C ₁₆ = 1222,96	29,12	29,07
H ₁₀ = 62,39	1,48	1,47
N ₂ = 177,08	4,22	
Cl ₄ = 885,30	21,07	
O ₄ = 400,00	9,55	
Ag = 1451,60	34,56	34,11
	4199,27	100,00.

Die übrigen Verbindungen der Bichlorisatinsäure habe ich nicht genauer untersucht. Das bichlorisatinsäure Kali giebt mit den Auflösungen der Metallsalze Reactionen, welche im Allgemeinen denen des chlorisatinsäuren gleich sind.

Mit salpetersaurem Wismuthoxyd liefert es einen orangegelben flockigen Niederschlag.

Quecksilberchlorid giebt keine Fällung.

Salpetersaures Quecksilberoxyd und salpetersaures Quecksilberoxydul geben gelbe Niederschläge.

Salpetersaures Nickeloxyd giebt eine geringe braungrüne Fällung; schwefelsaures Eisenoxydkali eine voluminöse braunrothe Fällung.

Schwefelsaures Manganoxydul, schwefelsaure Magnesia, Alaun und schwefelsaures Chromoxydkali geben keine Niederschläge.

Harzige Substanz.

Beim Auskochen des mit Chlor behandelten Indigs bleibt, wie ich erwähnt habe, eine harzähnliche Substanz zurück, die ich für ein zufälliges secundäres Product zu halten geneigt bin, da ihre Menge, je nach den Umständen, sehr verschieden ausfällt. Man erhält sie in der grössten Menge, wenn der Indig in der Wärme mit Chlor behandelt wird, oder wenn man Indigblau in Schwefelsäure auflöst und dann bis zur vollständigen Zersetzung mit Chlor behandelt. Ich erhielt in diesem Falle eine braune Masse, die nur wenig Chlorisatin und Bichlorisatin enthielt und der Hauptsache nach aus harziger Substanz bestand. Ich bin jedoch nicht gewiss, ob das auf diese Weise erhaltene Product mit dem ohne Mitwirkung von Schwefelsäure erhaltenen identisch ist. In der geringsten Menge erhält man sie, wenn die Einwirkung in der Kälte geschieht und man sie,

356 Erdmann, Untersuchungen über den Indigo.

ehe der Indig vollständig zersetzt ist, unterbricht. Ich halte es für sehr wahrscheinlich, dass die Bildung dieser harzigen Substanz mit der des Chlorindoptens und des Ammoniaks in Verhältniss steht. Wirklich glaube ich das Chlorindopten immer dann in der grössten Menge erhalten zu haben, wenn sich viel von dem Harze gebildet hatte. Durch Einwirkung von Chlor auf reines Chlorisatin oder Bichlorisatin bildet sich diese Substanz nicht. Ich lege den wenigen Versuchen, welche ich über diesen Körper angestellt habe, keinen besondern Werth bei, da ich durchaus nicht gewiss bin, ein reines Product untersucht zu haben. Ich bedaure, dass meine Arbeit in diesem Punkte unvollständig bleiben musste, allein es ist fast unmöglich, sich die Substanz in der zu einer durchgeführten Untersuchung erforderlichen Menge vollständig rein zu verschaffen. Man würde zur Gewinnung von einigen Grammen des reinen Harzes eine sehr bedeutende Menge von vollkommen reinem Indigblau verwenden müssen. Das von mir angewandte Indigblau enthielt immer eine gewisse Menge Indigroth und das Product, welches dieser Körper mit dem Chlor liefert, blieb grösstentheils bei dem Harze zurück.

Das Harz, wie es nach dem Auskochen zurückbleibt, enthält noch Chlorisatin und Bichlorisatin. Um es hiervon zu trennen, wird es mit verdünntem Aetzkali behandelt, worin es sich sehr leicht löst. Die abfiltrirte Lösung übersättigt man mit Essigsäure, wobei das Harz ausgefällt wird, während Chlorisatin und Bichlorisatin aufgelöst bleiben. Das ausgewaschene Harz löst man in Alkohol, welcher dasselbe nach dem Verdunsten als eine schwarzbraune, glasige, spröde Masse von starkem Harzglanze zurücklässt. In siedendem Wasser schmilzt es und löst sich dabei in geringer Menge auf. Die weingeistige Auflösung giebt mit Bleizucker einen Niederschlag von bräunlicher Farbe. Die Substanz enthält Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Chlor.

0,218 Grm. gaben 0,69 Wasser und 0,380 Kohlensäure.

0,347 Grm., mit Kalk geglüht, lieferten 0,412 Chlorsilber.

0,515 Grm. gaben bei 60° und 766 M. B. 15 Cb. C. Stickstoff.

Hiernach würde die Zusammensetzung in 100 Theilen betragen:

Kohlenstoff	48,19
Wasserstoff	3,51
Chlor	29,28
Stickstoff	3,59
Sauerstoff	15,43
<hr/>	
100,00.	

Diese Zahlen nähern sich dem Verhältnisse :

Berechnet in 100 Th.		
C ₂₀	1528,7	49,27
H ₁₆	99,8	3,21
Cl ₄	885,3	28,53
N ₁	88,5	2,85
O ₅	500,0	16,14.

Man würde dafür die Formel C₁₀ H₃₂ Cl₈ N₂ O₁₀ aufstellen können.

Nimmt man diese Formel als richtig an, so kann man sich von der Vertheilung des Kohlenstoffes und Stickstoffes bei der Zersetzung des Indigs durch Chlor die Vorstellung machen, dass

20 At. Indig	=	C ₆₄₀	N ₈₀
sich verwandeln in			
10 At. Chlorisatin	=	C ₁₆₀	N ₂₀
20 At. Bichlorisatin		320	40
10 At. Chlorindoptensäure		120	
9 At. Ammoniak			18
1 At. Harz		40	2
		<hr/>	
		C ₆₄₀ N ₈₀ .	

Es ist indessen sehr wahrscheinlich, dass sowohl Chlorindopten als Ammoniak und Harz unwesentliche in wechselnden Verhältnissen entstehende Producte sind und dass unter günstigen Umständen die Reaction sich bloß auf die Erzeugung von Chlorisatin und Bichlorisatin beschränken würde.

1 At. Indig	=	C ₃₂	H ₂₀	N ₄	O ₃	Cl.
3 At. Wasser	=		6		3	
16 At. Chlor	=					16
		<hr/>				
		C ₃₂	H ₂₆	N ₄	O ₆	Cl ₁₆

könnten in diesem Falle liefern:

1 At. Chlorisatin	=	C ₁₆	H ₈	N ₂	O ₃	Cl ₂
1 At. Bichlorisatin		16	8	2	3	4
10 At. Salzsäure				10		10
		<hr/>				
		C ₃₂	H ₂₆	N ₄	O ₆	Cl ₁₆ .

358 Erdmann, Untersuchungen über den Indigo.

Es bedarf wohl kaum der Bemerkung, dass auch diese Gleichung nur als ungefähre Vorstellung zu betrachten ist, da natürlich Chlorisatin und Bichlorisatin auch in jedem andern Verhältnisse sich erzeugen können, ohne dass andere Producte entstehen müssten.

Einwirkung des Broms auf das Indigblau.

Die Producte der Einwirkung des Broms auf das Indigblau sind denen, welche das Chlor liefert, überaus ähnlich. Wird die gelbe Masse, welche durch Behandlung von feuchtem Indigblau mit Brom entsteht, destillirt, so erhält man das dem Chlorindopten entsprechende Product. Es gleicht ganz dem Chlorindopten, besitzt aber einen angenehmeren, süßeren Geruch. Aus Mangel an Material habe ich mich mit einer Bestimmung des Kohlenstoff- und Bromgehaltes der gemengten flüchtigen Substanz begnügen müssen. Beide Versuche waren zwar nicht als völlig gelungen zu betrachten, machen aber doch wahrscheinlich, dass das Bromindopten dem Chlorindopten entsprechend zusammengesetzt ist.

0,276 Grm. gaben 0,494 Bromsilber = 75,1 p.C. Brom.

0,257 Grm. gaben 0,203 Kohlensäure = 21,8 p.C. Kohlenstoff. Das Wasser ging verloren.

Nach der Formel $C_{12} H_6 Br_6 O$ muss das Bromindopten enthalten 73,5 Brom und 22,9 Kohlenstoff.

Wird das Bromindopten mit Kali behandelt, so entweicht das Bromindatmit, das zurückbleibende bromindoptensaure Kali ist weit schwerer in Wasser löslich als das chlorindoptensaure.

Bromisatin.

Durch Auskochen des mit Brom behandelten Indigs erhält man ein Gemenge von Bromisatin und Bibromisatin. Es bleibt eine kleine Menge harzähnlicher Substanz zurück. Das Bromisatin habe ich nur in geringer Menge erhalten, das Bibromisatin dagegen in sehr reichlichen Quantitäten. Beide gleichen den entsprechenden Chlorverbindungen. Mangel an Material hat mir nicht gestattet, das Bromisatin genauer zu studiren. Folgende Versuche sind jedoch hinreichend, seine Existenz darzuthun. Das durch Auskochen der mit Brom behandelten Masse erhaltene Product wurde in Alkohol umkrystallisirt.

0,433 Grm. des ersten Anschusses, mit Kupferoxyd, ohne Anwendung von Sauerstoffgas, verbrannt, gaben 0,624 Kohlen- säure = 39,83 p.C. Kohlenstoff.

0,576 Grm. gaben 0,562 Bromsilber = 42,16 Brom.

0,6025 Grm. lieferten bei 14° und 744 M.B. 36 Cb. C. Stickstoff = 6,93 p.C.

Bei zweimaliger Verbrennung desselben Productes mit Kupferoxyd in einem Strome von Sauerstoffgas erschien nach beendigter Verbrennung, als Sauerstoffgas im Ueberschusse durch die Verbrennungsröhre geleitet wurde, freies Brom im Chlor- calciumrohre, das sich nach dem Auseinandernehmen des Ap- parates deutlich als solches erkennen liess. Die erhaltenen Zah- len wurden hierdurch ganz unzuverlässig. Diese Entwicklung von freiem Brom bei Verbrennung von bromhaltigen Körpern mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome habe ich mehrmals gemein- schaftlich mit Marchand zu beobachten Gelegenheit gehabt. Bei Anwendung von chromsaurem Bleioxyd findet dieser Uebelstand nicht statt. Ein Theil des Productes, welches die angeführte Zusammensetzung zeigte, wurde nochmals in Alkohol umkryst- allisirt und der Anschuss mit chromsaurem Bleioxyd ver- brannt.

0,305 lieferten jetzt 0,472 Kohlenensäure und 0,055 Wasser.

0,225 gaben 0,342 Kohlenensäure und 0,039 Wasser,
in 100 Theilen also:

	1.	2.
Kohlenstoff	42,78	42,03
Wasserstoff	2,00	1,92.

Der geringe Rest der zu diesen Versuchen benutzten Sub- stanz wurde nochmals mit Alkohol umkrystallisirt.

0,136 der erhaltenen sehr gut ausgebildeten kleinen Krys- talle gaben 0,217 Kohlenensäure = 44,1 p.C. Kohlenstoff.

Dieser Kohlenstoffgehalt entspricht der Zusammensetzung:

	Atome.	Berechnet.	Gef.
C ₁₆ =	1222,9	44,8	44,1
H ₈ =	49,9	1,8	
N ₂ =	177,0	6,5	
Br ₂ =	978,3	35,0	
O ₃ =	300,0	10,9	
	<hr style="width: 100%; border: 0; border-top: 1px solid black; margin-bottom: 5px;"/> 2728,1	<hr style="width: 100%; border: 0; border-top: 1px solid black; margin-bottom: 5px;"/> 100,0.	

360 Erdmann, Untersuchungen über den Indigo.

Das Bromisatin verhält sich gegen Kali wie das Chlorisatin. Die Bildung von bromisatinsaurem Kali erfolgt schon in der Kälte, bei längerem Stehen des mit Kalilauge übergossenen Bromisatins. Aus Mangel an reinem Material habe ich die Salze der Bromisatinsäure nicht untersuchen können.

Nach der Berechnung ist das Atomgewicht der Bromisatinsäure = 2304,9.

Bibromisatin.

Diese Verbindung bleibt in der weingeistigen Auflösung des mit Brom behandelten Indigs zurück, nachdem das Bromisatin herauskrystallisirt ist. Es gleicht in allen seinen Eigenschaften dem Bichlorisatin, besitzt jedoch eine noch glänzendere orange Farbe als dieses.

0,3695 Grm., mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, lieferten 0,442 Kohlensäure und 0,049 Wasser.

0,621 Grm. gaben 26 Cb. C. Stickstoffgas bei 749 M.B. und 16° C.

0,332 Grm. gaben, mit Kalk geglüht, 0,424 Bromsilber.

Diese Zahlen geben folgende Zusammensetzung:

	At.	Ber.	Gefunden.
C_{16}	= 1222,96	33,00	33,07
H_9	= 49,92	1,34	1,47
N_2	= 177,08	4,78	4,85
Br_4	= 1956,61	52,78	53,62
O_3	= 300,00	8,10	6,99
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	3706,57	100,00	100,00.

Bibromisatinsäure.

Das Bibromisatin löst sich in Kali mit rother Farbe auf, die Lösung entfärbt sich aber nach einiger Zeit und es entsteht ein dem bichlorisatinsauren entsprechendes bibromisatinsaures Kali. Beim Erwärmen erfolgt diese Veränderung augenblicklich.

Das bibromisatinsaure Kali wird sehr leicht krystallirt erhalten. Es bildet strohgelbe glänzende Nadeln, die in Wasser und Alkohol schwerer löslich sind als das entsprechende bichlorisatinsaure Salz. Die Krystalle sind wasserhaltig.

Erdmann, Untersuchungen über den Indigo. 361

2,432 Grm. bibromisatinsäures Kali verloren, bei 155° im luftleeren Raume getrocknet, 0,113 Grm. = 4,64 p.C.

0,558 Grm. des entwässerten Salzes, mit Schwefelsäure behandelt, dann in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak und zuletzt an der Luft geglüht, lieferten 0,136 schwefelsaures Kali = 0,07353 Kali.

0,344 Grm., mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,345 Kohlensäure und 0,0465 Wasser.

0,743 Grm. gaben 0,775 Bromsilber.

Diese Versuche geben folgende Zusammensetzung des wasserfreien Salzes:

	At.	Ber.	Gef.
C ₁₆ =	1222,96	27,73	27,73
H ₁₀ =	62,39	1,42	1,50
N ₂ =	177,08	4,02	
Br ₄ =	1956,61	44,37	43,79
O ₄ =	400,00	9,07	
K =	589,99	13,39	13,17
	<u>4409,03</u>	<u>100,00.</u>	

Das Atomgewicht der Bibromisatinsäure ist also: 3819,04. Das krystallisirte Kalisalz enthält 2 Atome Wasser, berechnet: 4,99 p.C., gefunden 4,64.

Zersetzt man die concentrirte Auflösung des bibromisatinsäuren Kali's mit Salzsäure, so fällt die Bibromisatinsäure als ein gelbes in zugesetztem Wasser lösliches Pulver nieder; es ist indessen nicht möglich, die Säure trocken zu erhalten. Sie verwandelt sich beim Trocknen im luftleeren Raume über Schwefelsäure schon bei der gewöhnlichen Temperatur in Bibromisatin.

Die Reactionen des bibromisatinsäuren Kali's sind denen des bichlorisatinsäuren fast vollkommen gleich.

Mit schwefelsaurem Kupferoxyd giebt die Auflösung im ersten Augenblicke einen gelbbraunen gelatinösen Niederschlag, der in wenig Augenblicken sich grünlich-gelb färbt und flockig wird. In diesem Zustande verhartet er einige Zeit, nach längerem Stehen wird er körnig und nimmt eine blutrothe Farbe an. Erhitzt man die Flüssigkeit, in welcher der gelbgrüne Niederschlag sich befindet, so erfolgt die Umänderung in Roth augenblicklich. Wenn man sich beeilt, den gelbgrünen Nieder-

schlag auf ein Filter zu bringen, so gelingt es, ihn von der Flüssigkeit zu befreien, auszuwaschen und dann zwischen Papier auszupressen, ohne dass er sich noch verändert hat. Allein beim Trocknen unter der Glocke der Luftpumpe nimmt er dennoch die rothe Farbe an. Es muss also unentschieden bleiben, ob die Veränderung der Krystallform, welche dieser Veränderung der Farbe eben so wie der des bichlorisatinsäuren Kupferoxydes zu Grunde liegt, von einer Veränderung des Wassergehaltes begleitet ist.

Salpetersaures Silberoxyd giebt einen gelben körnigen Niederschlag, der sich beim Sieden auflöst und sich nach dem Erkalten krystallinisch ausscheidet.

Essigsäures Bleioxyd bringt einen hellgelben flockigen Niederschlag hervor, der sich ebenfalls beim Sieden auflöst und sich nachher in rothgelben Körnern wieder ausscheidet.

Chlorbaryum und Chlorcalcium geben gelbe in siedendem Wasser lösliche Niederschläge, die sich aus den erkaltenden Lösungen in Krystallen ausscheiden.

Im zweiten Theile dieser Arbeit werde ich die Producte beschreiben, welche durch die Einwirkung verschiedener Reagentien, namentlich des Schwefelwasserstoffes, des Schwefelwasserstoff-Ammoniaks, des Chlors, bei Gegenwart von Alkohol, des Ammoniaks und der Salpetersäure, auf Chlorisatin und Bichlorisatin entstehen.

LX.

Ueber die Nitrobenzinsäure.

Von

G. J. MULDER.

(Vom Verf. mitgetheilt a. d. *Bullet. d. Néerlande.*)

Wenn man Benzoësäure mit kochender Salpetersäure im Ueberschuss behandelt, so löst sie sich auf, während sich die Flüssigkeit roth färbt und zu gleicher Zeit Stickstoffoxyd entwickelt. Setzt man das Kochen mehrere Stunden hinter einander fort, so vermindert sich die Gasentwicklung, hört nach und nach auf und die Flüssigkeit entfärbt sich. Aus der er-