

ZUR THEORIE DER INDIGOREDUKTION.

Von A. Binz.

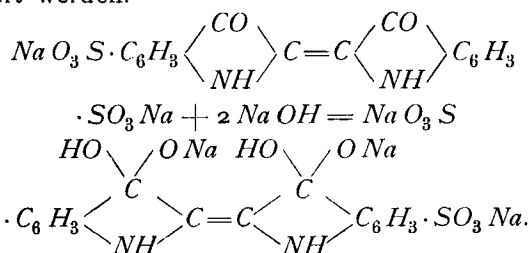
(Aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)



or einiger Zeit habe ich in dieser Zeitschrift auf Grund elektrochemischer, im Laboratorium von R. Lorenz gewonnener Ergebnisse die Anschauung vertreten, dass Indigo bei Gegenwart von Alkali durch direkte Einwirkung von Zink reduziert werden könne¹⁾. Weitere Versuche, die in Gemeinschaft mit A. Hagenbach angestellt wurden, liessen sich in dem gleichen Sinne deuten²⁾.

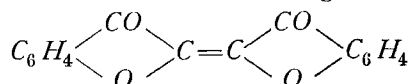
Es sei gestattet, im Anschluss daran in Kürze das Resultat einer zusammen mit A. Walter angestellten Untersuchung³⁾ mitzuteilen, das an sich zwar rein chemischer Natur ist, dennoch aber als eine wesentliche Ergänzung jener früheren elektrochemischen Arbeiten angesehen werden kann.

Versetzt man eine wässrige Lösung von indigodisulfosaurem Natrium (Indigkarmin) mit Natronlauge, so geht die Farbe bekanntlich zuerst in Grün und dann in Gelb über, und wenn man zu dieser gelben Lösung Alkohol fügt, so bildet sich ein dunkelgrüner Niederschlag, dessen Analyse ergibt, dass das Indigkarmin zwei Moleküle Alkali aufgenommen hat. Dabei könnte man an eine Aufspaltung des Pyrrolringes, wie bei der Einwirkung von Alkali auf Isatin, denken. Diese Möglichkeit scheidet jedoch aus, denn die Substanz ist so dunkel gefärbt, wie Indigo selber, während man nach erfolgter Ringsprengung höchstens eine schwache Färbung erwarten sollte. Das Entstehen des Additionsproduktes kann darum folgendermaassen formuliert werden.



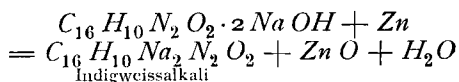
Die Auffindung dieses Körpers legt die Vermutung nahe, dass auch Indigo Alkali zu

addieren vermag, und dass sich in der Kuppe die Indigoteilchen zunächst mit einer Schicht eines Alkali-Additionsproduktes, $\text{C}_{16} \text{H}_{10} \text{N}_2 \text{O}_2 \cdot 2 \text{ Na OH}$, umkleiden. Diese Annahme findet eine gewichtige Stütze in der Alkalilöslichkeit des von P. Friedlaender und J. Neudörfer dargestellten stickstofffreien Indigos¹⁾



und ferner darin, dass Indigodikarbonsäure²⁾, wie ich durch gütige Privatmitteilung von Herrn Professor Friedlaender erfahre, ein Tetranatriumsalz bildet.

Lässt man nun obige Auffassung gelten, dann muss die Verküpfung auf Entziehung von Sauerstoff beruhen:



nicht, wie man bisher glaubte, auf Anlagerung von Wasserstoff.

Da die Aufnahme von Alkali durch Indigo sich wegen dessen Unlöslichkeit nicht wie beim Indigokarmin exakt nachweisen lässt, so kann diese Theorie einstweilen nicht als bewiesen hingestellt werden; sie hat aber Berechtigung, weil sie dem Verhalten von Indigkarmin gegen Alkali Rechnung trägt und weil sie ferner in ungezwungenster Weise eine Erklärung dafür bietet, dass Zink Indigo reduziert, wenn es bei Gegenwart von Alkali als Anode in Lösung geht oder an der Kathode abgeschieden wird.

Im Anschluss daran ist in Verfolg einer von Herrn Haber begonnenen polemischen Diskussion über die Theorie der Indigoreduktion³⁾ folgendes zu bemerken:

Es ist bisher nicht gelungen, Indigo durch elektrolytisch entwickelten Wasserstoff anders als spurenweise zu verküpfen, und zwar weder an Platin- noch an Zinkkathoden. Darum entbehrt die Annahme, dass die Reduktionsmittel der Kuppe durch Wasserzersetzung wirken, der experimentellen Grundlage. Wenn also Haber bei der Indigoreduktion einen Zusammenhang

1) Zeitschr. f. Elektrochemie **5**, 5, 103 (1898). — Ueber den Anteil von R. Lorenz an diesen Versuchen siehe Journ. f. prakt. Chemie **63**, 515 (1901).

2) Zeitschr. f. Elektrochemie **6**, 261 (1899).

3) Siehe unsere ausführliche Mitteilung in Chem. Industrie **26**, 248 (1903).

1) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **30**, 1082 (1897).

2) Friedlaender und Weisberg, Ber. **28**, 1643 (1895). — Vergl. die Angabe von Löw (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **18**, 951 [1895]) über das Tetrasilbersalz der Indigodikarbonsäure.

3) Zeitschr. f. physikal. Chemie **32**, 258 (1900).

zwischen der Energie des am Zink frei werdenden Wasserstoffes und dem Kathodenpotential konstruiert, so setzt er das voraus, was er erst beweisen müsste, nämlich dass Indigo überhaupt durch Wasserstoff reduzierbar ist. Dazu kommt, dass die Habersche Auffassung¹⁾ über Reduktionsvorgänge im allgemeinen auf begründeten Widerspruch gestossen ist²⁾, so dass noch weniger Grund als früher vorliegt, sie auf die Indigoreduktion auszudehnen. Auf der anderen Seite haben sich die Fälle, in denen Metallwirkung angenommen wird, gemehrt, wie aus den Arbeiten von Tafel³⁾, Burrows⁴⁾ und Tommasi⁵⁾ hervorgeht.

1) Herr Haber hat in meinen eingangs citierten Arbeiten Angriffe gegen sich erblickt. Die Charakteristik, die dieser durchaus unbegründeten Auffassung zu teil wurde (siehe Journ. f. prakt. Chemie 63, 512), hat nicht den Beifall des Herrn Haber gefunden (siehe Journ. f. prakt. Chemie 64, 289). In Beantwortung seiner letzten Bemerkungen ersuche ich ihn hiermit, den bisher gänzlich fehlenden Beweis für seine Behauptung anzutreten, indem er die ihn angeblich angreifenden Stellen im Wortlaut abdruckt. Der Leser wird dann beurteilen können, was von den Ausführungen des Herrn Haber zu halten ist.

2) Chilesotti, Zeitschr. f. Elektrochemie 7, 771 (1901). — Löb, ebenda, 1902, Nr. 40. — Vergl. auch Boehringer, D. R.-P. Nr. 116942.

3) Zeitschr. f. anorg. Chemie 31, 293 (1902).

4) Journ. phys. Chemistry 6, 17 (1902).

5) C. R. 136, 1006 (1903).

Nun hat Haber versucht, seine Ansicht, den Indigo betreffend, zunächst dadurch zu retten, dass er die Reduktion an einer Zinkanode auf Wasserstoff- oder Natriumionen zurückführt, die an der Anode gegenwärtig und wirkungsfähig bleiben sollen¹⁾. Diese Annahme ist eine durchaus gezwungene. Ferner hat Haber zusammen mit Russ die kathodische Polarisation des Platins in Gegenwart von Indigo und von Indigodisulfosäure geprüft²⁾. Dabei übte der Indigo auf die Kathode eine minimale Wirkung, so dass aus diesem Versuch, wie zu erwarten war, Schlüsse sich nicht ziehen liessen. Dagegen entsprachen die mit Indigodisulfosäure gewonnenen Resultate ganz den früheren Haberschen Ausführungen.

Anscheinend ist es Herrn Haber nicht bekannt, dass man eine Indigoküpe mit Alkali ansetzt, und dass selbstverständlich das Verhalten der freien Indigodisulfosäure keinen Rückschluss auf den Verküpfungsvorgang gestattet. Denn saure und alkalische Reduktion können nicht miteinander verglichen werden, und zwar besonders in diesem Falle nicht, nachdem die Verwandtschaft des indigodisulfosauren Natriums zu Alkali nachgewiesen worden ist.

(Eingegangen: 3. Juli.)

1) a. a. O. in der Zeitschr. f. physikal. Chemie.

2) a. a. O. im Journ. f. prakt. Chemie.

ÜBER DIE DARSTELLUNG VON ARGON MITTELS ELEKTRISCHER FUNKEN.

Von August Becker.

Bei der Gewinnung des Argons aus der atmosphärischen Luft, in welcher es zu etwa 1% enthalten ist, handelt es sich besonders um die Trennung desselben von dem sehr wenig reaktionsfähigen Stickstoff. Hierzu bieten sich zwei Möglichkeiten, die Absorption des Stickstoffs durch einige chemische Stoffe oder die Ueberführung desselben in eine Sauerstoffverbindung durch den elektrischen Funken. Die erstere Methode wird fast ausschliesslich unter Verwendung von Magnesium angewandt. Sie hat den Nachteil, dass ziemlich beträchtliche Mengen dieses Metalles notwendig sind, und dass die atmosphärische Luft vor der Behandlung mit demselben einer sorgfältigen Reinigung von Sauerstoff und Wasserdampf bedarf. Dies fällt bei Verwendung elektrischer Funken weg. Zuerst haben Lord Rayleigh und W. Ramsay¹⁾ 2) nach dieser Methode gearbeitet. Die Funken,

die von grösseren Wechselstromtransformatoren erzeugt wurden, gingen im Innern eines grossen Glasballons über, der zur Hälfte mit starker Natronlauge und zur anderen Hälfte mit atmosphärischer Luft und einer Zuthat von Sauerstoff angefüllt war. Es bildeten sich dann Oxyde des Stickstoffs, welche von der Lauge absorbiert wurden, während das Argon übrig blieb. Es ergab sich dabei, dass die in der Stunde im Maximum entfernte Menge von Stickstoff in sehr bedeutendem Maasse von der Grösse des Ballons abhängig war, so dass ein etwa 50 Liter enthaltendes Gefäss eine Absorption von 21 Liter der im Verhältnis 1:1,75 gemischten Gase, Stickstoff und Sauerstoff ergab. Dieses günstige Resultat war aber davon abhängig, dass ein beständiger Strom von Natronlauge nach Art eines Springbrunnens den Funken umspülte und dann wieder aus dem Ballon fortgeführt wurde. Dies machte das Arbeiten nach dieser Anordnung etwas kompliziert und ebenso war die beständige Gefahr vorhanden, durch eventuelles Springen des Glasballons die ganze, schon gewonnene Argonmenge zu verlieren. Ich habe deshalb

1) Lord Rayleigh und W. Ramsay, Phil. Trans. London, 186, 216 (1895).

2) Lord Rayleigh, Journ. Chem. Soc. 1897, 71.