

NATUURLIJKE EN KUNSTMATIGE INDIGO

DOOR

Dr. G. DOIJER VAN CLEEFF.

Reeds ongeveer twintig jaren heeft de strijd thans geduurd. Zal de gloed van de oostersche zon of zal de kunst van distilleeren, nitreeren, enz. voortaan de indigo voortbrengen? zal de planter moeten wijken voor den scheikundige?

Nadat de kunstmatige alizarinekleurstoffen, volgens het door GRAEBE en LIEBERMANN gemaakt bestek¹, uit koolteer waren verkregen en in een korten en beslissenden kamp den meekrapbouw in een hoek hadden gedrongen, wekte elk bericht van eene dergelijke wél geslaagde synthese bezorgdheid bij den een, blijde verwachtingen bij den ander, belangstelling bij allen, die het belang der zaak konden beoordeelen.

In 1870 werd de eerste kunstmatige bereiding van indigo bekend; ENGLER en EMMERLING hadden sporen van de blauwe verfstof verkregen bij de distillatie van nitro-acetophenon met natronkalk en zinkstof. Dikwijls ook waren hunne pogingen vergeefs; zij waren hun werk dus nog niet meester. Nadat ENGLER in de laatste jaren den weg beter had leeren kennen, die naar het gewenschte doel leidde, bleef de opbrengst nog zeer gering.

Wanneer wij in deze ontdekking het begin van den strijd zien, dan begon die ook hier met eene lichte schermutseling. En toch was deze ontdekking de aanleiding voor eene vraag, die behandeld werd in eene der secties van het in 1877 te Amsterdam gehouden internationaal congres van plantkundigen, enz. De vraag betrof de vorderingen van

¹ Zie *Album der Natur*, 1895, 46—49.

de kunstmatige indigo. En voor de planters was het eene geruststellende verklaring, die in de sectie voor handelsproducten uit het plantenrijk met algemeene stemmen aangenomen werd, »dat niet-tegenstaande talrijke zeer ernstige en ijverige proefnemingen en onderzoekingen, het tot nog toe niet gelukt is Indigotine langs kunstmatigen weg te verkrijgen, en dat alles, wat onder dien naam tot dusver werd aangeboden, geacht moet worden slechts surrogaten te zijn, die met Indigo niets gemeen hebben.»

In 1880 kreeg de zaak een ernstiger aanzien. ADOLF BAEYER had het verband opgehelderd waarin het indigoblauw tot andere stoffen stond, had op grond van dat verband eene structuurformule opgesteld en op verschillende wijzen de kunstmatige bereiding beproefd. Er had als het ware eene geregelde belegering plaats. Hier werd een bres in den muur geschoten en ginds werd eene borstwering geslecht; eindelijk lag de inwendige inrichting open en bloot.

Het uitgangspunt voor de synthese vond BAEYER bij het kaneelzuur, eene stof, die in peru- en tolibalsem voorkomt en die met behulp van het toluol van lichte teerolie kan worden verkregen, wanneer men hieruit bittere amandelolie maakt en deze op zouten van azijnzuur laat werken. De naam van dat zuur wijst op zijn verband met de vluchtige olie, die het hoofdbestanddeel van kaneelolie is en die bij oxydatie aan de lucht het zuur kan geven. Uit kaneelzuur werd door de werking eerst van salpeterzuur, daarna van broom en eindelijk van eene oplossing van bijtende potasch in alcohol, *orthonitrophenylpropiolzuur* gemaakt. Van hier was de overgang naar indigoblauw of indigotine gemakkelijk. Weldra lagen, ten gevolge van den arbeid van BAEYER en zijne leerlingen, meer wegen open, die midden in de vesting voerden. Toch bleven de vruchten uit, voor wie meer dan eene wetenschappelijke overwinning verwachtten. De aan de kunstmatige bereiding van indigo verbonden onkosten waren zóó groot, dat er van eene mededinging met de natuurlijke verfstof geen sprake was.

Op een enkel punt beloofde de kans ten voordeele van de fabriek te keeren. In de *Badische Anilin- und Sodafabrik* te Ludwigshafen werd na veel opoffering van moeite en geld eene niet te dure bereiding van het zoo even genoemde *orthonitrophenylpropiolzuur* gevonden. Hiermede werden fijne blauwe teekeningen op een witten grond verkregen. De natuurlijke indigo kon voor zulke fijne teekeningen niet worden gebruikt; dan bleek het dat zij geen zuiver indigoblauw

was; de bijmengsels maakten de kleur onzuiver. Het *orthonitrophenyl-propionlzuur* werd op het katoen gebracht en daar langs scheikundigen weg in indigoblauw omgezet.

Doch niet lang bleef de kunstmatige indigo in het ongestoord bezit van dit voordeel. De heeren SCHLIEPER en BAUM te Laachen bij Elberfeld slaagden er in ook met natuurlijke indigo gedrukte katoenen stoffen te maken. Zij drenkten het katoen in eene oplossing van druivensuiker en drukten dan het patroon er op met een mengsel van indigo en bijtende soda. Bij verhitting in waterdamp werd nu uit indigoblauw indigowit gevormd, dat zich op de vezels vasthechtte; de bijmengsels konden vervolgens door uitwasschen uit het katoen verwijderd worden. Wanneer daarna het katoen met het indigowit aan de lucht werd blootgesteld, ontwikkelde zich een zuiver blauw op de plaatsen, waar het indigowit op de vezels vastgehecht was.

Deze ontdekking ontnam alle stoffelijke waarde aan de gedeeltelijke overwinning. Denkend aan dezen staat van zaken sprak dr. HEINRICH CARO, kort te voren nog directeur van de *Badische Anilin- und Soda-fabrik*, in 1893 van »gezonken hoop”.¹

De indigoplanterers zaten in den tusschentijd hun lot niet stilletjes af te wachten. Reeds op het bovengenoemde congres te Amsterdam werd over pogingen gesproken om de hoeveelheid indigo te vermeerderen en de hoedanigheid te verbeteren.

De discussie omtrent dit punt werd ingeleid met eene korte beschrijving van de gewone wijze der indigo-fabrikatie op Java. Hetgeen de heer J. VAN BLARCUM daaromtrent mededeelde, mag ook hier worden opgenomen.

»Men werkt nog als vóór 20 of meer jaren, en na velerlei proefnemingen zijn de meesten weder tot het oude stelsel teruggekeerd.

Men snijdt de bladeren des ochtends vroeg af, vóór het felle schijnen der zon; bindt ze in bossen, die direct naar de fabriek worden vervoerd. Daar worden zij in dier voege in de fermenteerbakken gestapeld, dat er tusschen hen ledige ruimte blijve; en daarna worden zij met water overgoten. Men laat ze van 's morgens 7 tot 's namiddags 3 à 4 uur trekken, hetgeen van weersgesteldheid als anderszins afhankelijk is. Het water wordt dan in een tweeden bak afgetapt en met raderen geklopt, dat wil zeggen, door schepraderen opgenomen, en met de lucht in aanraking gebracht. Hierbij begint

¹ *Ueber die Entwicklung der Theerfarben-Industrie*, 1893, bl. 117.

het indigoblauw zich te ontwikkelen, welke ontwikkeling na vier uur is volbracht. Na het zoo gevormde produkt te hebben laten bezinken in een derden bak, wordt de massa gefiltreerd; het terugblijvende gekookt volgens de zienswijze van den fabrikant; daarna uitgeperst, in de zon gedroogd en in de bekende koekjes gesneden.

De hier verkregen kwaliteit verschilt evenals de kwantiteit bij haast elke operatie, want beiden zijn niet afhankelijk van weer en wind, maar ook van verschillende oorzaken, tot nu toe den fabrikant ten eenemale onbekend; zoo doet zich bijv. het geval voor, dat men van hetzelfde veld op twee achtereenvolgende dagen zeer verschillende resultaten verkrijgt. Dit echter kan als zeker worden aangenomen, dat, hoe langer men de fermentatie laat duren, des te meer produkt men verkrijgt, maar tevens ook des te slechter; terwijl men evenzeer kan vaststellen, dat het van groot gewicht is, wanneer, dat wil zeggen in welken staat van wasdom, de bladeren gesneden worden."

In hoofdtrekken komt de wijze van indigobereiding in andere landen (behalve uit Oostindië komt de indigo uit Bengalen, Midden-Amerika, de Nijldelta, West-Afrika, enz.) overeen met de door den heer VAN BLARCUM gegeven voorstelling. Zoo hooren wij, dat men in West-Afrika in aarden potten een extract van bladeren maakt, door deze te laten weeken en gisten. De verkregen oplossing wordt overgeschonken in een ander vat, zoodat zij over een afstand van drie of vier voet door de lucht moet vallen. Daardoor ontstaat de blauwe indigo. Wanneer deze bezonken is, wordt de hovenstaande vloeistof verwijderd en het bezinksel, met gom aangemengd, in den vorm van grootere of kleinere bolletjes gekneed.

Wij hoorden ook van hoeveel gedeeltelijk nog onbekende omstandigheden de vorming van de indigo afhankelijk is. Geen wonder dat de verhouding tusschen de hoeveelheid van het *indigoblauw* of de *indigotine* en die van de bijmengsels (*indigolijm*, *indigobruin*, *indigorood*, enz.) sterk afwisselt. De beste javaansche soorten bevatten 75 à 80 pct. indigoblauw, de uit Bengalen afkomstige soorten 30 à 60 pct., in west-indische soorten kan het gehalte aan indigoblauw tot 15 pct. dalen.

De bladeren van de indigoleverende gewassen bevatten volgens de algemeene opvatting *indican*, eene stof waarnaar SCHUNCK het'eerst onderzoekingen gedaan heeft. Dat *indican* zou in het sap aanleiding geven tot het ontstaan van *indigowit* en van eene suikerachtige stof; SCHUNCK noemde de laatste stof *indiglucine*, terwijl VAN LOOKEREN CAM-

PAGNE en VAN DER VEEN in 1895 hunne meening mededeelden, dat zij voor *druivensuiker* moet gehouden worden. Het *indigowit* wordt door de zuurstof der lucht in *indigoblauw* omgezet.

»Omtrent de scheikundige werkingen, die met de vorming van de indigo gepaard gaan, verkeert men nog vrij wel in het duister.» In het *Verslag omtrent den staat van 's Lands Plantentuin te Buitenzorg over het jaar 1892*, waaraan deze uitspraak ontleend is, wordt uitdrukkelijk gezegd, »dat de tot nog toe gangbare theorie, als of eene eigenlijke gisting noodig zou zijn om de kleurstof uit het indigo-blad te verkrijgen niet houdbaar is.» De gasontwikkeling, die volgens velen aan de werking in de gistingskuipen verbonden is, vertoont zich niet gedurende den tijd, waarin men gewoonlijk de bladeren met water laat staan, maar treedt eerst later op, b. v. na een dag. Dat aanraking met water voor de vorming van het *indican* noodig is en dat dit dus niet als zoodanig in de bladeren der indigoferasoorten aanwezig is, blijkt uit proeven waarvan in genoemd *Verslag* melding wordt gemaakt. »Perst men versch geplukte bladeren van de indigo-plant in eene sterke pers, dan vertoont het uitgeperste sap, dat kleurloos is, slechts zwak de indican-reactie. De uitgeperste bladeren onmiddellijk met water gekneusd en op nieuw geperst geven eene vloeistof, die onder den invloed der lucht zeer snel indigo levert.»

Wanneer zoo in 1892 het gebrekkige in de kennis van het chemisme der indigovorming moest worden erkend, kon men moeilijk voldoende vrucht verwachten op pogingen, die vroeger werden gedaan om de opbrengst der kleurstof te vermeerderen. In de discussie op het bovengenoemd te Amsterdam gehouden congres werd gesproken over het gebruik van ammonia, dat op de onderneming Gayempnit, in de residentie Soeracarta, in den aanvang veel goeds beloofde, en over het gebruik van suiker of van suiker met ammonia, loog, potasch of soda, dat in Bengalen aanbevolen werd. Deze pogingen, en misschien nog andere, hadden wel tot gevolg, dat de hoeveelheid van de opbrengst grooter werd en dat uit Indië betere indigo dan vroeger in den handel kon worden gebracht, maar toch is wetenschappelijke leiding noodig om op den duur den strijd met kans op goeden afloop mogelijk te maken.

Dat ook de planters daarvan overtuigd zijn, blijkt uit eene mededeeling van dr. TREUB, den directeur van 's Lands Plantentuin te Buitenzorg, in het verslag van die inrichting over het jaar 1893. Als een gevolg van het bezoek van dr. P. VAN ROMBURGH aan verscheidene

indigo-ondernemingen kwam in April 1893 tot dr. TREUB een schrijven van eene commissie uit de Solosche en Djoejasche cultuur-ondernemingen, waarbij de noodige gelden werden toegezegd voor het aanstellen bij 's Lands Plantentuin van een chemicus, die mede onder speciale leiding van dr. P. VAN ROMBURGH werkzaam zou zijn in het belang van de cultuur en fabricatie van indigo en tabak.

Geen van beide partijen dacht er over de wapenen neer te leggen. Waar de bereiding van goedkoope indigo in de scheikundige fabrieken uitbleef, slaagde men in de bereiding van andere blauwe teerkleurstoffen (methyleenblauw, alizarineblauw, indoinblauw, indoxin, enz.), die de indigo nu uit de eene en dan uit de andere toepassing verdrongen.

Bovendien, en hierin is voor de indigoplanters het grootste gevaar gelegen, de scheikundigen bleven de kunstmatige indigo zoeken. Andere synthetische bereidingen van indigo werden beproefd. In 1890 slaagde K. HEUMANN te Zürich in eene synthese, waarbij hij van minder kostbare bijprodukten uitging. Anderen volgden zijn spoor. De gezonken hoop op een beslissenden slag werd weder levendig. Als ongeduldig wordend zegt dr. HEINRICH CARO in 1893: »nog altijd hooren wij niets van een technisch gevolg op de markt." Ruin drie jaar later biedt de *Badische Anilin- und Sodafabrik* fabriekmatig bereide indigo aan voor een prijs, die slechts weinig hooger is dan de prijs van beste javaansche indigo.

Voor deze bereiding dient de naphthaline, die uit een der zware koolteeroliën wordt afgescheiden en die vele jaren achtereen een bijproduct van geringe waarde was, totdat men er de fraaie phtaleïnen uit leerde bereiden. Ook voor de indigobereiding wordt de naphthaline eerst tot phtaalzuur geoxydeerd; dan worden er achtereenvolgens phtalimid- en anthranilzuur uitgemaakt en dit laatste dient volgens het denkbeeld van wijlen K. HEUMANN¹ voor de bereiding van *Indigo-rein*.

Nu is dan de strijd op de markt in vollen gang. Van verdringing van de natuurlijke indigo door de kunstmatige moge geen sprake kunnen zijn, de laatste zal aan de eerste stellig veel kwaad kunnen doen.

Dat de natuurlijke indigo een gedeelte van het veld behouden zal, wie kan er aan twijfelen, wanneer hij verneemt, dat alleen in Duitschland in 1894 1.507.200 K.G. en in 1895 1.794.500 K.G. indigo werden ingevoerd, terwijl de hoeveelheid indigo, die uit eene bepaalde hoeveelheid koolteer verkregen wordt, in vergelijking met

¹ *Album der Natur*, 1891, *Wetensch. Bijblad*, bldz. 75.

deze laatste zeer gering is. In het *Jahrbuch der Chemie* 1896 nam de redactie een gedeelte van eene tabel over, die de *Badische Anilin- und Sodafabrik* te Ludwigshafen opgehangen had in haar paviljoen op de tentoonstelling te Neurenberg 1896. Volgens die tabel geven 1000 K.G. steenkolen 50 K.G. teer, waaruit 1 K.G. naphtaline verkregen worden, dat op zijn beurt voor de bereiding van 0.35 K.G. indigo dienen kan. Hierbij bedenke men, dat de naphtaline voor vele andere toepassingen in gebruik genomen wordt.

Ook moet de kunstmatige indigo vooralsnog een gedeelte van het terrein overlaten aan haar mededingster. In sommige indigokuipen worden verbindingen met basen of loogen als verfbad gebruikt, terwijl in andere verbindingen met rookend zwavelzuur aanwezig zijn. De eerste dienen voor het verven van katoen; in de laatste kunnen wollen stoffen worden geverfd. Nu leerden proefnemingen, die in de zoo even genoemde fabriek werden genomen, dat wol door haar indigo evengoed en dat katoen minder goed werd geverfd. De natuurlijke indigo heeft voor dit laatste gewis bondgenooten in de bijmengsels, die zij bevat. Welke beteekenis die bijmengsels hebben en door welke stoffen zij kunnen worden vervangen, daarnaar werd reeds een onderzoek ingesteld; voorloopige proeven gaven reeds nu hoop, dat dit bezwaar spoedig zal overwonnen zijn.

Nu de prijs, waarvoor de kunstmatig bereide indigo aan de markt gebracht is slechts weinig hooger is dan die van de natuurlijke indigo, is het nog meer dan vroeger te betreuren, dat de oproeping van een chemicus, die aan 's Lands Plantentuin in het belang van cultuur en fabricatie van indigo werkzaam zou zijn, tot nog toe vruchteloos was. Immers de planters hebben de voorlichting van den scheikundige zoo noodig.

Hun produkt is niet altijd gelijk; het weder, de grond, de samenstelling van het water en nog vele andere omstandigheden hebben er invloed op. In de fabriek daarentegen gaat men met zekerheid zijn gang en levert men eene waar af, waarvan de eigenschappen steeds dezelfde zijn. Van het oogenblik af, waarop dit heeft kunnen gebeuren, is de strijd tussehen plantage en fabriek in vollen gang. Moge voor het scheikundig laboratorium te Buitenzorg, waar reeds afdelingen in werking zijn ten voordeele van Deli-Tabak, op Java gecultiveerde Theeën, voor de Tabakscultuur in Oost-Java en voor de Koffiecultuur, ook de indigoscheikundige spoedig gevonden worden!