

Ueber die Bestimmung des Indigotins, oder
des blauen Farbestoffs im Indigo;von *Clemens Ullgren.*(Aus „Oefversigt of kongl. Vetskaps Akademiens Förhandlingar“
vom Verf. mitgetheilt.)

Als ich vor einigen Jahren veranlaßt wurde, den Gehalt an Indigotin in einer gewissen Art Indigo festzustellen, bediente ich mich bei dieser Gelegenheit sowohl der sogenannten Reductionsmethode, als auch solcher Methoden, welche bezwecken, mittelst oxydirender Stoffe das Indigotin dermaßen zu verwandeln, daß seine blaue Farbe verschwindet und *nicht wieder hergestellt werden kann*. Dabei erwies sich jedoch, daß die Resultate ersterwähnter Methode, verglichen mit denen der letzteren oder der sogenannten Titrirungsmethoden, stets sehr von einander abwichen. Berzelius hat allerdings bei Beschreibung seiner Methode *), mittelst des Chlors den blauen Farbestoff zu bestimmen, geäußert, daß man auf diese Weise, in Folge der Einwirkung des Chlors auch auf die übrigen organischen Stoffe, die sich nebst dem Indigotin im Indigo befinden, eine etwas größere Menge des letzteren erhält, als in Wirklichkeit darin enthalten ist; er war jedoch der Ansicht, daß der Fehler nicht von Bedeutung sein könne, und eben dasselbe ist auch von denen angenommen worden, die späterhin Methoden veröffentlicht haben, wie man mittelst Titrirung die Menge des Farbestoffs bestimmen könne. Bei meinen Versuchen fand ich indeß, wie schon erwähnt worden, daß der betreffende Fehler keineswegs unbedeutend und außerdem noch verschieden ist je nach Verhältniß der Verdünnung

*) Berzelius, Lehrbuch der Chemie, Bd. VII, dritte Aufl., S. 242.

sowohl der Indigoauflösung, als der Titirungsflüssigkeit, so dafs ich in derselben Indigosorte, durch Titirung mit z. B. übermangansaurem Kali, von 34 bis 80 pC. mehr Indigotin fand, als ich durch Reduction gefunden hatte. Da nun viele Millionen Pfund jährlich verbraucht werden (laut einer Angabe von Girardin wurden von den verschiedenen Zubereitungsplätzen innerhalb eines Jahres nahe an 10 Millionen Pfund verabfolgt) und der Gehalt an Farbestoff in den verschiedenen Indigosorten bedeutend von einander abweichen kann, ohne dafs dessen Aussehen einen so grofsen Unterschied vermuthen läfst, mufs es demnach für wichtig angesehen werden, eine leicht ausführbare und zugleich einigermafsen sichere Methode zu erhalten, wodurch man die wirkliche Menge des Farbestoffs bestimmen könne, und ich entschlofs mich daher, eine solche ausfindig zu machen. Einige dieser, durch Dienstpflichten oft unterbrochenen, Versuche sind es, die ich hier, um sie kürzer gefafst mittheilen zu können, im Allgemeinen in der Form von Antworten auf gegebene Fragen darlegen werde.

1) *Erhält man dasselbe Resultat, wenn die Reduction des Indigotins mittelst einer Auflösung von Traubenzucker in Alkohol nebst Natronhydrat (Fritzsche's Methode), oder mit einer Auflösung in Wasser von FeSH^7 und Natronhydrat bewerkstelligt wird?*

a) 0,56 Grm. bei 110° getrockneten bengalischen Indigos Nr. 1 wurden mit einer Auflösung von 3 Grm. NaH in 10 CC. Wasser nebst so viel einer gesättigten Auflösung von Traubenzucker in 76 procenthaltigem Alkohol digerirt, dafs das Ganze 100 CC. ausmachte. Davon ergaben 50 CC. 0,172 Grm. Indigotin, getrocknet bei 100° ; demnach fand man in 100 CC. 0,344 Grm. = 61,43 pC.

b) 0,35 Grm. von derselben Indigosorte, getrocknet bei 110° , wurden mit einer Auflösung von 3 Grm. NaH nebst 1 Grm. FeSH in so viel Wasser digerirt, dafs das Ganze 100 CC. ausmachte. Davon ergaben 50 CC. 0,1085 Grm. bei 110°

getrocknetes Indigotin; demnach betrug der ganze Indigotingehalt 0,217 Grm. oder 62 pC. *).

Auf beide Arten erhielt man also beinahe dasselbe Quantum Indigotin.

Die Filtra, sowohl bei diesen, als bei den unten beschriebenen Reductionsversuchen, wurden vor dem Trocknen und Wägen zwischen Uhrgläsern mit einer Auflösung in 100 CC. Wasser von doppelt so viel Natronhydrat, als man nachher zur Reduction anwandte, gewaschen, um dadurch alles aus dem Papier zu entfernen, was mit einer solchen Natronauflösung daraus entfernt werden konnte. Bei besonders angestellten Versuchen betrug der Unterschied des Filtrumgewichts vor und nach der Waschung mit der Natronauflösung gleichwohl nicht mehr als 3 bis 5 Milligramm. für Filtra mit einem Gewicht von 3 bis 4 Decigramm.

Der Apparat, den ich bei den Reductionsversuchen anwandte, war so beschaffen, wie Figur 1 auf Tafel I ihn darstellt. Er besteht aus einem an dem einen Ende zugeblasenen Rohr *A*, 3 Centimeter im Diameter und 24 Centimeter lang; die obere Oeffnung desselben wird mit einem Stöpsel aus Caoutchouc, *B*, verschlossen; durch denselben kann luftdicht das schmalere Rohr *C* auf- und abgeschoben werden, dessen unteres Ende zugeblasen, jedoch gleich über demselben mit einer kleinen Oeffnung *a* versehen ist. Wenn dieses Rohr so hoch hinaufgeschoben wird, daß die Oeffnung desselben *a* etwas oberwärts im Kanal des Caoutchoucstöpsels zu liegen kommt und hier dicht von den Wänden des Kanals umschlossen wird, dann ist der ganze Apparat vollkommen

*) Bei zwei Versuchen, in denen Kalk angewandt wurde, erhielt man nur 53 und 57 pC. Indigotin. Da die schwerere Löslichkeit bei der neugebildeten Kalkvereinigung zu einem unsicheren Resultat beitragen kann, habe ich bei den Reductionsversuchen Natron anstatt Kalk angewandt.

von der äusseren Luft abgesperrt. Dieses Rohr kann schwerlich durch ein anderes ersetzt werden, das auch nach Innen offen und nach Aussen mit einem Hahne oder Quetschhahn geschlossen ist, weil beim Umschütteln der in dem weiteren Rohr befindliche Inhalt in dasselbe hineindringt. Uebrigens ist das Rohr *A* mit einem nach Innen neigenden Hahnrohr *D* versehen, durch welches die Flüssigkeit abgezapft werden kann, nebst einem Zeichen, welches einen Cubikinhalte von 100 CC. anzeigt. Bei der Digestion geschieht die Erwärmung bis 80 bis 90° im Wasserbade *E* über einer Gaslampe. Der Caoutchoucstöpsel muß vor der Erwärmung mit einem Bindfaden festgebunden werden, wie es in der Figur angedeutet worden ist.

Mit dieser Vorrichtung braucht man nicht mehr als einige wenige Decigrammen der Indigoprobe anzuwenden, wodurch die Ausführung bedeutend erleichtert wird. Benutzt man Eisenvitriol, so habe ich es am Zweckmässigsten gefunden, wie F. Mohr es bei der Auflösung des Indigos in Schwefelsäure vorschreibt, 10 bis 15 Grm. kleiner Granaten in das Reductionsrohr hineinzulegen, wodurch das Indigopulver, welches, wenn es von einer feineren Indigosorte ist, sich sonst länger auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmend erhält, beim Umschütteln leichter mit dem gefällten Eisenoxydulhydrat in Berührung gebracht wird. Bei fleissigem Umschütteln während der Digestion geschieht die Auflösung des blauen Farbestoffs sehr schnell, und man kann, wenn Traubenzucker angewandt wird, aus dem Aussehen des Ungelösten schliessen, wenn die Reduction vorbei ist, wozu nicht mehr als höchstens ein Paar Stunden nöthig sind. Der Apparat wird sodann aus dem Wasserbade genommen, in passender Stellung aufgehangen, und, sobald die Flüssigkeit vollkommen klar geworden und abgekühlt ist, das Innere desselben dadurch, daß das Rohr *C* herabgeschoben wird, in Verbindung mit

der äusseren Luft gesetzt, worauf 50 CC. in eine kleine Retorte abgezapft werden, die, bis zu einem bestimmten Zeichen in dem schmalen Halse, gerade dieselbe Quantität faßt.

Bekanntlich hat Dumas die nunmehr angenommene atomistische Zusammensetzung des *Indigotins* und *Indigoweiss* bestimmt und rücksichtlich der Entstehung des letzteren gezeigt, daß *sie nicht durch Reduction* *) des Indigotins, sondern durch dessen *Vereinigung mit 1 Aequivalent Wasserstoff* geschieht. Diese Ansicht ward später auch von Berzelius angenommen, obgleich er sie anfangs nicht theilte, weil er bei der Bestimmung der Kupfermenge, welche Indigoweiss aus einem Kupferoxydsalz ausscheidet, um wieder in Indigotin verwandelt zu werden, weit weniger Kupfer erhalten hatte, als er nach Dumas' Formel **) hätte erhalten müssen. In Betracht der Genauigkeit, wovon alle analytische Arbeiten des grossen Meisters ein unwiderlegliches Zeugniß ablegen, entstand bei mir der Gedanke, daß der bedeutende Verlust an Kupfer, ungefähr 25 pC., bei seinen Versuchen irgend eine tiefer liegende Ursache gehabt haben müßte und nicht bloß ein Zufall sei. — So ward ich auf die Frage geleitet :

2) *Wenn reines Indigotin zur „Reduction“ angewandt wird, bekommt man dann eben so viel Indigotin zurück, als zur Reduction angewandt wurde?*

0,527 Grm. Indigotin, getrocknet bei 110°, ward in dem oben beschriebenen Apparat mit 3 Grm. NaH in 10 CC. Wasser und so viel einer gesättigten Traubenzuckerauflösung in 76procentigem Alkohol digerirt, daß das Ganze 100 CC. ausmachte. Vollständige Auflösung zu einer klaren rothbraunen

*) Ich habe indeß in diesem kleinen Aufsätze, des leichteren Ausdrucks wegen, diese Benennung für die Umwandlung des Indigotins in Indigoweiss beibehalten.

**) Berzelius, Lehrbuch d. Chemie, Bd. VII, dritte Aufl., S. 235.

Flüssigkeit. 50 CC. derselben lieferten 0,2289 Grm. Indigotin; 100 CC. hätten demnach 0,4578 Grm. geben müssen, *welches nur 86,87 pC. der zum Versuche angewandten Menge entspricht.*

Ein Theil des Indigotins war somit in etwas anderes, als Indigoweiss verwandelt worden, und dieser Theil entspricht hier 13,13 pC.

Das Indigotin, welches zu diesem Versuch angewandt worden, war aus bengalischem Indigo mittelst Eisenvitriol und Kalk hergestellt und darauf zu zwei wiederholten Malen, nach Fritzsche's Methode, reducirt worden.

3) *Trägt eine innerhalb gewisser Grenzen vermehrte Quantität Natronhydrat in diesem Falle zur Vernichtung des Indigotins bei?*

0,21 Grm. Indigotin (von demjenigen, das beim vorhergehenden Versuche oxydirt worden) + 5 Grm. NaH, also mehr als viermal die Menge Natron wie beim vorigen Versuche, nebst der Traubenzuckerauflösung wie im vorigen Versuch, ergaben von 50 CC. 0,092 Grm. Indigotin; in 100 CC. fanden sich demnach 0,184 Grm. oder 87,62 pC. des angewandten Indigotins, 0,75 pC. mehr, als bei Anwendung von nur $\frac{1}{4}$ so viel Natron.

4) *Ist die Vernichtung des Indigotins von der Art und Weise bedingt, wie der Traubenzucker bei dieser Gelegenheit zertheilt wird, oder ist dieselbe davon unabhängig und entsteht sie ebenfalls bei Anwendung eines Eisenoxydulsalzes*) anstatt des Traubenzuckers?*

0,1955 Grm. Indigotin (vom vorhergehenden Versuch), getrocknet bei 110° mit 3 Grm. NaH + 1 Grm. FeSH nebst Wasser zu 100 CC. Auflösung. Davon ergaben 50 CC. 0,085 Grm. Indigotin, folglich 100 CC. 0,17 Grm., entsprechend 87 pC. oder einem Verlust von 13 pC. des angewandten Indigotins, also dieselbe Menge, wie bei Anwendung des Traubenzuckers.

*) Allerdings scheint die Antwort hierauf aus dem Versuche Nr. 1 herauszugehen, aber sie schien mir erst dann vollständig, wenn das Resultat erhalten war bei Anwendung von Indigotin frei von anderen organischen Stoffen.

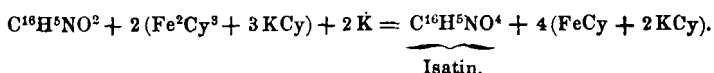
Nach Dumas' Formel für Indigoweifs muß man, wenn letzteres durch Oxydation auf Kosten des Kupferoxyds zu Indigotin verwandelt wird, für 100 Theile Indigotin 24,8 Theile reducirtes Kupfer erhalten, *wenn nämlich kein Theil des Indigotins bei der Verwandlung in Indigoweifs vernichtet worden ist*. Nun werden aber, wie ich oben gezeigt habe, in ganzen Zahlen 13 pC. Indigotin vernichtet, weshalb die Quantität Kupfer, die reducirt werden muß, nur 21,03 pC. ausmacht. Berzelius hatte in den von ihm gemachten Versuchen 18,35 pC. erhalten *). Die Ursache ist also nun deutlich, warum er weniger Kupfer erhielt, als die Formel für Indigotin voraussetzt, wenn es auch noch zu erforschen übrig bleibt, warum der Verlust fast doppelt größer war, als der, welcher von den verschwundenen 13 pC. Indigotin bedingt wird.

Ogleich die Reductionsmethode sich leicht mit dem Apparat, den ich beschrieben habe, ausführen läßt, erfordert sie dennoch die größte Genauigkeit nebst Uebung in feineren chemischen Arbeiten, um practisch zu sein, zumal wenn mehrere Indigoproben gleichzeitig ausgeführt werden müssen. Die Titrirungsmethoden haben in dieser Beziehung den Vorzug. Bei Anwendung derselben ist es jedoch nothwendig, den Indigo in concentrirter Schwefelsäure aufzulösen; in der sauren Auflösung aber, die man auf diese Weise erhält, wird man leicht veranlaßt, einen doppelten Fehler zu begehen; der eine entsteht durch das Vorhandensein von Indigoleim, Indigobraun und Indigoroth, wie vorher bemerkt worden; der andere durch das Vorhandensein von Eisenoxydul aus den Bestandtheilen der Indigoasche, indem letzteres ebenfalls zu seiner Oxydirung einen Theil des Titrirungsmittels verwendet. In den feineren Indigosorten ist der

*) Berzelius, Lehrb. d. Chemie, Bd. VII, dritte Auflage, S. 235.

Aschengehalt zwar nur geringe, oft nicht 1 pC. betragend; ich habe aber bei meinen Versuchen auch solchen Indigo benutzt, z. B. Madras Nr. 3, der 72 pC. Asche von rothbrauner Farbe gegeben hat, also einen größeren Gehalt an Eisenoxyd. Dieser Fehler wird vermieden, wenn die Titrirung in einer alkalischen anstatt einer sauren Auflösung geschehen kann. Nach einer Menge fruchtloser Versuche, deren Beschreibung ich hier übergehe, um bei Anwendung des Titrirungsprincips Resultate zu erhalten, die wenigstens einigermaßen mit den nach der Reductionsmethode gleichzeitig erhaltenen übereinstimmen, fand ich endlich im Kaliumeisencyanid ein Mittel, dem gesuchten Ziele näher zu kommen.

Es ist schon lange bekannt, daß Kaliumeisencyanid, wenn freies Alkali zugegen ist, die Farbe des Indigotins zerstört und den Farbstoff, wie man annimmt, in Isatin verwandelt, nämlich :



Daß jedoch die Reaction auf mehrere andere Arten stattfinden kann, erhellt aus der ungleichen Menge Kaliumeisencyanid, welches erforderlich ist, je nachdem man einen größeren oder geringeren Ueberschuß des caustischen Alkali's anwendet, wobei ein Temperaturunterschied von 8 bis 10 Graden ebenfalls mitwirkt. Dieser Umstand macht Schwierigkeiten, um übereinstimmende Resultate zu erhalten. Das Verhältniß gestaltet sich aber anders, wenn man z. B. anstatt caustischen Natrons *kohlensaures Natron* anwendet. Von diesem ist ein gewisses Minimum erforderlich, wenn die Resultate constant werden sollen, aber über dieses Minimum hinaus kann nachher die Quantität der Soda sehr bedeutend gesteigert werden, ohne irgend einen merkbaren Einfluß,

wenn man nur gewisse Umstände beobachtet, die ich hier anführen werde.

1) *Zur Auflösung des Indigos* muß keine zu große Menge Schwefelsäure angewandt und eine Temperatur von 50° nicht überstiegen werden, weil sonst, besonders bei unreineren Indigosorten, schweflige Säure in bemerkenswerther Menge entwickelt wird, und man Vereinigungen mit Schwefelsäure erhält, wovon ein Theil vermittelt Verdünnung mit Wasser sich in der sauren Flüssigkeit nicht auflösen läßt. Bei Versuchen, nebst dem Indigo besonders hinzugesetzte Quantitäten Indigoleim, Indigobraun und Indigorothe aufzulösen, wobei Schwefelsäure zu einem Gewicht von 15mal des Indigos und eine Temperatur von mehr als 50° angewandt wurde, erhielt man zu zwei verschiedenen Malen, nach einer Verdünnung mit Wasser, *nur eine gelbe Auflösung*, und als die blaue Masse auf dem Filtrum gewaschen wurde, löste sie sich zwar, je nachdem die freie Säure entfernt wurde, auf, aber *sehr langsam*. Die Quantität Schwefelsäure, die ich passend gefunden habe, ist 10mal das Gewicht *des Indigotins* und 8mal das *des Indigos* gewesen, und *die Säure selbst war dann so, wie man sie erhält, wenn man rauchende Schwefelsäure mit destillirter vermischt, bis die Mischung nur noch sehr schwach raucht*. Wenn sich hierbei aus der Schwefelsäure auch eine Portion Purpurschwefelsäure bilden sollte, hat dieß weniger zu bedeuten, wenn man nur bei der Abmessung zur Titrirung die verdünnte Flüssigkeit umschüttelt.

2) *Die Indigoauflösung muß stark verdünnt werden*, und man erhält eine Probeauflösung, die aufbewahrt werden kann, um als Norm für den Grad der Verdünnung bei einer nach dieser Methode zu bewerkstellenden Indigoprobe zu dienen, wenn man 1 Grm. reinen Indigotins in 10 Grm. Schwefelsäure auflöst, vermischt mit so viel Wasser, daß es

1 Liter Flüssigkeit ausmacht, und 10 CC. dieser so erhaltenen Auflösung ebenfalls zu 1 Liter Flüssigkeit verdünnt; in selbiger befinden sich somit 10 Milligrm. Indigotin aufgelöst. Die Indigoauflösung, die man erproben will, muß so viel verdünnt werden, daß sie wohl heller, aber nicht dunkeler ist, als diese Farbprobeauflösung.

3) *Die Auflösung des kohlensauren Natrons* muß eine in der Kälte gesättigte Auflösung reiner Soda sein. 20 CC. dieser Auflösung werden der Quantität Indigoauflösung beige-mischt, die man gemessen und sodann verdünnt hat, um titriert zu werden, wobei man zu beobachten hat, daß ihr Gehalt an Indigotin ungefähr 10 Milligrm., und zwar eher über, als unter dieser Quantität beträgt.

4) *Die Auflösung des Kaliumeisencyanids* muß ebenfalls in sehr verdünntem Zustande angewandt werden. Wenn 5,023 Grm. Kaliumeisencyanid in 1 Liter Wasser aufgelöst werden, dann kann bei einer gewissen Menge caustischen Natrons 1 CC. der genannten Auflösung 1 Milligrm. Indigotin vernichten. Wendet man aber *kohlensaures Natron* in entsprechender Menge an, so scheint eine andere Reaction einzutreten; denn nun wird unter übrigens denselben Verhältnissen fast doppelt so viel Kaliumeisencyanid verbraucht. Diefs ist jedoch in Bezug auf die praktische Anwendung gleichgültig, wenn man nur weiß, *wie viel von einer Kaliumeisencyanidauflösung erforderlich ist, mit einem gewissen Gehalt an Kaliumeisencyanid, um 1 Milligrm. Indigotin in dessen Auflösung, alkalisch durch kohlensaures Natron, zu vernichten.* Die von mir angewandte Kaliumeisencyanidauflösung enthielt in 1 Liter 2,5115 Grm. Kaliumeisencyanid, in einem Verhältniss also, daß 2 CC. davon gerade 1 Milligrm. Indigotin in Isatin würden verwandelt haben können.

5) *Die Veränderung der Farbe*, wenn kohlenaures Natron und der jetzt eben vorgeschriebene Verdünnungsgrad in Anwendung gebracht wird, erweist sich so, daß die blaue Farbe nach und nach verschwindet, ohne deutlich in Grün überzugehen, wie es der Fall ist, wenn die Verdünnung schwächer ist. Sobald die Flüssigkeit ein graugelbes Aussehen angenommen, oder im Allgemeinen, sobald jede blaue Nuancirung verschwunden ist, kann die Operation als beendet angesehen werden.

Die Titirung muß langsam unter fleißigem Umrühren mit einem gläsernen Stabe geschehen; dies läßt sich am Bequemsten bewerkstelligen, wenn sich die Flüssigkeit in einer geräumigen porcellanen Abdampfungsschale befindet, wo man auch die Veränderung der Farbe am Sichersten wahrnehmen kann.

Als Beispiel der Anwendbarkeit der hier mitgetheilten Methoden werde ich einige Resultate beifügen.

1 Grm. reinen Indigotins ward in 10 Grm. Schwefelsäure aufgelöst und zu einer Auflösung zu 1 Liter verdünnt. 10 CC. davon, in einer porcellanen Schale mit einem Liter Wasser vermischt, nebst 20 CC. gesättigter Sodaauflösung, erforderten, bei einer Temperatur von 18°, bei vier Versuchen 34,5, 35, 35,5, 35 CC. der Kaliumeisencyanidauflösung; in mittlerer Zahl 35 CC.

1 Grm. bengalischen Indigos Nr. 1, der bei der Reduction theils mit Traubenzucker, theils mit Eisenvitriol sammt Natron, in ganzer Zahl 62 pC. Indigotin geliefert hatte, ward in 8 Grm. Schwefelsäure aufgelöst und mit Wasser zu einer Auflösung von 1 Liter verdünnt. 10 CC. davon, mit $\frac{3}{4}$ Liter Wasser und 20 CC. kalter gesättigter Sodaauflösung vermischt, erforderten, bei einer Temperatur von 18°, bei vier Versuchen 23, 22, 22,5, 23 CC. der Ka-

liumeisencyanidauflösung, in mittlerer Zahl 22,6 CC.; aber $35 : 22,6 = 100 : x = 64,4$ pC. Indigotin, somit 2,4 pC. mehr, als der Reductionsversuch angegeben hatte.

Eben solche approximative Resultate, 2 bis 4 pC. diejenigen übersteigend, welche die Reductionsmethode geliefert, habe ich bei Versuchen mit mehreren anderen Indigosorten erhalten.

Die oben mitgetheilten Resultate können demnach folgendermafsen zusammengefafst werden :

1) Bei sogenannter Reduction des Indigotins erhält man eine gleiche Menge Farbestoff zurück, ob man Eisenvitriol oder Traubenzucker anwendet; aber

2) von dem in Anwendung gebrachten Indigotin *bekommt man nur einen Theil wieder*, und zwar, nach den von mir gemachten Versuchen, in gerader Zahl 87 pC. *Ein innerhalb gewisser Grenzen angewandter Ueberschufs von Natronhydrat übt dabei keinen Einfluss auf das Resultat aus.*

3) Zu dem beim Wägen gefundenen Indigotin mufs also eine Menge, dem Verluste von 13 pC. entsprechend, addirt werden, um zu erfahren, wie viel Indigotin sich in der ursprünglichen Probe befand; die direct gefundene Quantität dagegen ist die, welche in einer Indigoküpe zu gute kommen kann, weil in der Färbekunst, bei welcher der Indigo in Anwendung kommt, dieselben Reductionsmethoden, wie die hier angewandten, auch denselben Verlust an Farbestoff herbeiführen.

4) Mittelst Kaliumeisencyanid kann unter den angegebenen Verhältnissen die Menge des Indigotins in einer Indigosorte approximativ richtig bestimmt werden, mit einem Fehler von nur wenigen Procenten, während dieser Fehler bei den bis-

her beschriebenen Titrirungsmethoden bis auf 80 pC. steigen kann.

5) Da mittelst dieser Methode eine eben so grofse, oder fast eben so grofse Quantität Indigotin angegeben wird, wie in einer und derselben Indigosorte durch Reduction gefunden worden, scheint ein Theil des Indigotins, *auch bei einer Auflösung in Schwefelsäure*, auf andere Weise verändert zu werden, als der übrige Theil des Indigotins.

Zusatz.

Nachdem Obenstehendes der Königl. Schwedischen Academie der Wissenschaften am 14. September 1864 mitgetheilt worden, habe ich in demjenigen Heft des „*Journals für praktische Chemie*“, das am 7. October desselben Jahres in Leipzig herausgegeben wurde, einen Aufsatz von Professor Erdmann gefunden, der ebenfalls die Aufmerksamkeit auf das Unzuverlässige der bisher bekannten Titrirungsmethoden zur Bestimmung des Farbestoffs im Indigo gelenkt hat. Durch die von ihm mitgetheilten Versuche finde ich meine Angaben in Betreff der verschiedenen Resultate, die man bei Anwendung der Reductionsmethode und mehrerer veröffentlichten Titrirungsmethoden erhält, bestätigt. Bei Erprobung zweier verschiedenen Indigosorten erhielt er nämlich nach letzteren 70 bis 90 pC. mehr, als nach den ersteren.
