Weingärtner*) Wesentliches nicht hinzufügt, so kann auf dieselbe hier nur aufmerksamer gemacht werden.

Zur Bestimmung des Indigos, welcher auf Geweben ausgefärbt ist, erhitzt man nach Adolphe Renard**) in einem Glaskolben 10 g Gewebe mit 200 cc einer Lösung von hydroschwefligsaurem Natron und Kalkmilch auf 60—70° C. (Die erforderliche Lösung wird bereitet, indem man 2 l Wasser und 100 cc Kalkmilch zu 100 cc neutralem hydroschwefligsaurem Natron gibt, welches aus Natrium-Bisulfit von 35° Baumé bereitet ist.) Die Fasern entfärben sich und nehmen, wie die Flüssigkeit, rasch eine gelbe Färbung an. Man leitet nun durch den Kolben einen Strom Leuchtgas, bewegt bis zum Verschwinden der letzten Spur Blaufärbung und giesst die Flüssigkeit rasch in ein graduirtes Gefäß ab, alles während man noch Gas durchleitet. Nach dem Erkalten misst man das Volumen der Flüssigkeit, welches ungefähr 100 cc beträgt, fällt mit Salzsäure, lässt 12 Stunden absetzen, sammelt das abgeschiedene Indigotin auf einem kleinen Filter (am besten auf Asbest W. L.), wäscht, trocknet, löst mit dem Filter in 10 cc rauchender Schwefelsäure und bestimmt den Indigotingehalt der Lösung titrimetrisch nach Müller.***)

Die Methode kann auch verwendet werden zur Bestimmung des Indigotins auf Baumwollgeweben, welche mit Anilingrau vorgefärbt (piétés) oder mit Anilinblau, beziehungsweise Anilinviolett, aufgefärbt (remontés) sind.

Auf ähnlicher Grundlage beruht das Verfahren von H. M. Rau†). Derselbe benutzt einen 240 cc fassenden Erlenmeyer'schen Kolben mit zweifach durchbohrtem Gummistopfen. Die eine Durchbohrung fasst eine Heberöhre, deren unteres Ende (innerhalb des Kolbens) trichterartig erweitert und in dieser Erweiterung mit einem Bausch Glaswolle (einem Glaswoll-Filter) versehen ist. Die andere Durchbohrung trägt ein unmittelbar unter dem Stopfen endigendes Rohr, welches rechtwinklig gebogen und mit einem Hahn versehen ist. Dieser Kolben wird erst leer gewogen, sodann 1,5—2 g der Indigoprobe, 3—4 g Traubenzucker, 15—20 cc 40 procentiger Aetz-Natronlösung und ungefähr 120 cc Alkohol (genug um den Kolben bis auf etwa 210 cc anzufüllen) zuge-

*) Diese Zeitschrift, 27, 232.

**) Moniteur scientifique 28, 1444.

***) Jahresbericht für Chemie 1874, S. 1019.

†) The Analyst, 10, 78.

fügt und wieder gewogen. Die Heberöhre wird mit Gummischlauch und Quetschhahn geschlossen und der Kolben auf dem Wasserbade unter häufigem Schütteln 25—30 Minuten lang erhitzt. Von Zeit zu Zeit wird der Hahn einen Augenblick gelüftet, um den Druck im Innern des Kolbens zu vermindern. Der Indigo löst sich schnell und die Unreinigkeiten setzen sich ungelöst zu Boden. Sobald die Lösung des Farbstoffs vollständig geworden ist, lässt man eine Stunde lang absetzen, wiegt den Kolben und zieht so viel von der Lösung als möglich durch das Heberrohr ab, wobei das Glaswoll-Filter ungelöste Verunreinigungen zurückhalten soll. Eine zweite Wägung des Kolbens ergibt die Menge des zur weiteren Bearbeitung abgezogenen Theiles der Lösung durch Differenz. Durch den abgezogenen Theil der Lösung wird 15 Minuten lang ein Strom Kohlensäure und schliesslich zur Vollendung der Oxydation Luft geleitet. Indigotin und Indirubin fallen in kupferschimmernden, flockigen Krystallen zu Boden. Dieselben werden auf tarirtem Filter gesammelt, mit siedendem Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen.

Nach Rau geben alle Werthbestimmungen des Indigos, welche auf Messung der Oxydirbarkeit desselben beruhen, falsche Resultate, weil auch die Verunreinigungen des Indigos an dem Verbrauch des Sauerstoffs theilnehmen.

Anknüpfend an diese Arbeit hat auch Christopher Rawson*) die Methoden der Indigo-Prüfung auf Grund seiner Experimental-Untersuchungen besprochen. Nach ihm bleibt bei der von Rau gegebenen Ausführung des (ursprünglich von Fritzsche herrührenden) Reductions-Verfahrens das Indirubin (Indigroth) in dem Alkohol gelöst und der erhaltene Niederschlag besteht — entgegen der ausdrücklichen Angabe Rau's — aus Indigotin allein. Zur Bestimmung des letzteren ist Rau's Verfahren geeignet; diese Bestimmung ist aber nicht genügend als Werthbestimmung des Indigos, denn zu einer solchen muss auch der Gehalt an Indigroth ermittelt werden. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes verfährt Verfasser zur Werthbestimmung des Indigos folgendermaassen:

1 g der fein gepulverten Indigoprobe wird mit Wasser zu einem dünnen Brei angerieben und mit 500—600 cc Kalkwasser in einen 1200 cc fassenden Kolben hineingespült. Der Kolben wird mit einem

*) Chem. News 51, 255.

dreifach durchbohrten Gummistopfen geschlossen, dessen eine Durchbohrung ein innerhalb des Kolbens in der Nähe des Kolbenbodens kurz nach oben umgebogenes, aussen zweimal rechtwinklig gebogenes Heberrohr trägt, welches mit Quetschhahn verschliessbar ist. Die zweite Oeffnung trägt einen Hahntrichter, und durch die dritte kann mittelst eines kurzen, gebogenen Rohres ein Wasserstoff- oder Leuchtgas-Strom durch den Kolben geleitet werden. Der Kolben wird mit dem Gasentwickler verbunden und auf 80°C . erhitzt. Alsdann werden 200 bis 250 cc einer Lösung von hydroschwefligsaurem Natron*) durch den Hahntrichter zufließen gelassen, und die Mischung, welche in wenigen Minuten gelb wird, eine halbe Stunde lang bis nahe zum Sieden erhitzt. Nach dem Absetzenlassen der unlöslichen Verunreinigungen werden 500 cc der Lösung abgezogen, und die Menge der rückständigen Flüssigkeit wird genau bestimmt. Die 500 cc werden in einen conischen Kolben gethan, mit Hülfe des Aspirators etwa 20 Minuten lang Luft durchgeleitet und die Flüssigkeit dann mit Salzsäure angesäuert**), um etwa gefällten kohlensauren Kalk zu lösen. Der so erhaltene Niederschlag, welcher aus Indigotin und Indirubin besteht, wird auf tarirtem Filter gesammelt, sorgfältig mit heissem Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen. Will man in demselben das Indigroth bestimmen, so muss man dasselbe im Extractionsapparat mit Alkohol ausziehen, die alkoholische Lösung verdunsten und den Verdunstungsrückstand wiegen. Das gefundene Gewicht wird dann von dem verwendeten Theil auf das Ganze, beziehungsweise auf Procente, berechnet.

Auch Rawson gibt zu, dass die Oxydations-Methoden bei der

*) Zur Bereitung derselben wird ein Kolben von ungefähr 200 cc Inhalt mit lose zusammengedrehtem Zinkblech gefüllt, dann eine Lösung von saurem schwefligsaurem Natron (specifisches Gewicht 1,30) zugefügt und das Ganze verkorkt etwa eine Stunde stehen gelassen. Die Flüssigkeit, welche nunmehr den Geruch nach schwefliger Säure verloren haben muss, wird jetzt abgegossen und mit 3 l Wasser gemischt, in welchen ungefähr 80 g frisch gelöschter Kalk aufgeschlämmt sind. Das die Mischung enthaltende Gefäss wird mit einem doppelt durchbohrten Kork versehen, dessen eine Durchbohrung ein Heberrohr trägt, während die andere durch ein kurzes Glasrohr mit dem Leuchtgas in Verbindung gebracht wird. Das Unlösliche setzt sich bald ab und von der klaren Flüssigkeit kann nach Bedarf entnommen werden.

**) Salzsäure gibt mit dem hydroschwefligsauren Natron einen starken Niederschlag von Schwefel; wird jedoch die Lösung wie vorgeschrieben zunächst durch einen Luftstrom oxydirt, so bleibt die Flüssigkeit klar.

Untersuchung von Indigo-Proben nicht ganz zuverlässige Ergebnisse gewinnen lassen. Er hat jedoch ein Verfahren ausgearbeitet, bei welchem der Einfluss der Nicht-Farbstoffe auf die Titrirung fast gänzlich eliminiert wird. Zur Ausführung dieses Verfahrens sollen 0,5—1,25 g der fein gepulverten Indigoprobe mit eben so viel Glaspulver in einem Mörser innig verrieben werden. Die Mischung wird allmählich und sorgfältig unter fortwährendem Rühren in 20 cc concentrirter Schwefelsäure (1,845 spezifisches Gewicht) eingetragen, welche sich in einem Porzellantiegel von 45 cc Rauminhalt befinden. Der Mörser wird mit etwas Glaspulver nachgespült, und der Tiegel mit Inhalt eine Stunde lang auf 90—95° C. erwärmt. Die hiernach entstandene Indigsulfosäure wird mit Wasser auf 1 l verdünnt. Bei dieser Behandlung wird erfahrungsgemäss das Indigotin vollständig gelöst, während die filtrirte Lösung freier von Verunreinigungen ist als bei Befolgung der älteren Methoden. 50 cc der filtrirten Lösung werden in einem kleinen Kolben mit 50 cc Wasser gemischt und in der Mischung 32 g Kochsalz gelöst. Die so fast mit Kochsalz gesättigte Lösung scheidet den Farbstoff ab; derselbe wird nach zweistündigem Stehenlassen abfiltrirt, mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, in heissem Wasser gelöst, die erkaltete Lösung mit 1 cc Schwefelsäure gemischt und die Mischung auf 300 cc verdünnt. Diese verdünnte Lösung wird mit Permanganat von bestimmtem Wirkungswerthe*) titirt. Während der Titrirung nimmt die Flüssigkeit zuerst eine grünliche Färbung an, welche später in lichtiges Gelb umschlägt. Die Endreaction ist scharf und deutlich. Die allerdings sehr geringe Löslichkeit des indigschwefelsauren Natrons in einer gesättigten Kochsalzlösung erfordert die Zuzählung einer Correctur, welche in den Versuchen des Verfassers 0,0008 betrug. Wichtig ist, dass die Titrirung stets unter denselben Umständen und insbesondere mit nahezu denselben Mengen wirksamen Farbstoffs ausgeführt wird.

Eine umfassende Zusammenstellung der die Werthbestimmung des Indigos durch chemisch-analytische Methoden und durch Probefärben betreffenden Arbeiten verdanken wir E. von Cochenhausen**).

Nach diesem Verfasser kann keine der zahlreichen Methoden zur Werthbestimmung des Indigos als eine untrügliche bezeichnet werden.

*) 0,5 g Kaliumpermanganat in 1 l.

**) Leipziger Monatshefte für Textil-Industrie 1888, No. 8—10; im Sonderabdruck vom Verfasser eingesandt.

Die Extractionsmethoden können nicht angewendet werden, weil es an einem geeigneten Lösungsmittel fehlt*). Die Methoden, welche auf der Reduction des Indigblaus zu Indigweiss und der Bestimmung des aus dem letzteren wieder dargestellten Indigblaus beruhen, geben zu niedrige Resultate, weil wahrscheinlich ein Theil des Indigweiss durch zu weit gehende Reduction zerstört wird, doch können diese Methoden, weil in der praktischen Färberei dieselben Reductionsmittel gebraucht werden wie bei der Werthbestimmung, wirklich den Werth des Indigos angeben. Die Probefärbung kann eine Ansicht über die Farbennuance, welche mit dem betreffenden Indigo in der Küpe erhalten wird, geben, lässt aber keine Bestimmung des Farbstoff-Gehaltes zu. Die Oxydationsmethoden geben aus den mehrfach erörterten Gründen den Werth eines Indigos zu hoch an; sie eignen sich jedoch noch am besten zur Untersuchung eines Indigos, aus welchem Indigocarmin dargestellt werden soll, und ist dann die bezügliche Methode von Rawson zu empfehlen.

Die Bestimmung der freien Säuren in Gerbebrühen, welche B. Kohnstein und F. Simand**) ausgearbeitet haben, eignet sich nach R. Koch***) als zeitraubend und umständlich weniger für technische Untersuchungen als eine, wenn auch nicht ganz so genaue, doch schnell ausführbare, maassanalytische Bestimmung. Zur Ausführung einer acidimetrischen Titrirung der Gerbebrühen müssen Gerbstoff und Farbstoff derselben zunächst, wenigstens zum grössten Theil, entfernt werden. Verfasser benutzte zu diesem Zwecke nach den Angaben seiner ersten Veröffentlichung Eiweiss, fand das jedoch später unpraktisch und gab einer Leimlösung den Vorzug. Zur Herstellung der Leimlösung werden 6—7 g weisse Gelatine in 1 l Wasser gelöst. Diese Lösung ist für sehr concentrirte Gerbebrühen geeignet. Bei Untersuchung schwächerer Brühen muss die Leimlösung jedoch so weit verdünnt werden, dass sie mit der zu untersuchenden Brühe einen flockigen, sich ziemlich rasch absetzenden

*) Leider hat Verfasser meinen Vorschlag, den bei Untersuchung von gefärbten Geweben bewährt gefundenen Eisessig auch weiter als geeignetes Lösungsmittel bei Bestimmung der Indigofarbstoffe zu verwerthen, nicht berücksichtigt. Angesichts der obigen Behauptung muss ich jedoch auf diesen Vorschlag (diese Zeitschrift 26, 550), den ich zur Zeit selbst leider nicht verfolgen kann, zurückkommen. W. L.

**) Diese Zeitschrift 25, 265.

***) Dingler's polyt. Journ. 264, 395 und 265, 33.