XVII.

Ueber die Werthbestimmung des Indigs.

Von

Georg Leuchs in Nürnberg.

Die Versuche der Herren Erdmann und Frisch (dies. Journ. 92, 485), welche durch die von Ullgren (dies. Journ. 97, 57) bestätigt wurden, haben den Beweis geliefert, dass die bekannten, auf Zerstörung des in Schwefelsäure gelösten Indigs durch titrirte oxydirende Flüssigkeiten beruhenden Methoden der Werthbestimmung des Indigs viel zu hohe Zahlen geben, da ausser dem Indigblau auch andere das Indigblau im Indig begleitende Stoffe von den Massflüssigkeiten verbrauchen. Diese ebenso interessanten als werthvollen Untersuchungen waren die Veranlassung zur Aufstellung nachstehender Prüfungsmethoden, welche auf die bekannte Erscheinung des Verblauens einer durch Alkalien und reducirende Stoffe hergestellten Indigweisslösung durch Einwirkung:

- a) des Sauerstoffs der Luft,
- b) von oxydirenden Flüssigkeiten,

beruhen.

ad a. *Bringt man nämlich aufs feinste geriebenen Indig durch Alkalien und reducirende Stoffe in Lösung, entfernt, wenn erforderlich, die letzteren und lässt die Indigweisslösung durch Schütteln mittelst Luft verblauen, so sollte das verbrauchte Sauerstoff- resp. Luftvolumen ein genaues Maass für den Indigblau-gehalt sein.*

Die angestellten Versuche bestätigten diese Voraussetzung.

Nach der Rechnung sollten nämlich

1,00 Grm. reines Indigblau resp. Indigweiss bei 760 Mm.

Bar. 46,29 C.C. mit Feuchtigkeit gesättigten Sauerstoff, resp. Luft von 17° C. verbrauchen.

Die Versuche ergaben dagegen bei durch Verblauen einer Indigweisslösung dargestelltem und durch Sublimation etc. weiter gereinigten Indigblau bei demselben Barometerstand und Temperatur:

für 0,50 Grm. Indigblau 23,03 C.C., also für 1,00 Grm. 46,06 C.C.;

für 0,50 Grm. Indigblau 22,75 C.C., also für 1,00 Grm. 45,5 C.C.

In gleicher Weise stimmen die Ergebnisse der Versuche, welche ich mit Indigsorten des Handels anstellte, mit denjenigen, die derselbe Indig beim Wägen des aus der Indigweisslösung durch Luft einschlagen erhaltenen, ausgewaschenen und getrockneten Indigblaus gab.

Es wurden nämlich bei ordinärem Java durch Wägen genau 27 p.C. reines Indigblau gefunden.

0,431 Grm. desselben Indigs brauchten 5,4 C.C. Luft, entsprechend 0,1166 Grm. oder 26,8 p.C. Indigblau.

0,2155 Grm. desselben Indigs 2,75 C.C. Luft, entsprechend 27,5 p.C. Indigblau.

Zwei andere Versuche gaben 26,5 und 27 p.C. Indigblau.

Ich unterlasse es, eine detaillirte Angabe aller von mir unter Anwendung der verschiedensten Reductionsmittel und zum Theil sehr zusammengesetzter Apparate, deren Herstellung mir viel Mühe und Zeit kostete, angestellter Versuche zu machen und erwähne nur, dass

bei Anwendung von Eisenvitriol und Kalk als Reductionsmittel die genauesten Zahlen erhalten werden, dagegen die Verwendung von Kalilauge und Glukose leichtere und raschere Ausführung ermöglicht, die Methode mir im Allgemeinen gut stimmende Zahlen gegeben hat;

dagegen in mehreren wiederholten Fällen dieses nicht der Fall war, ob in Folge unvollständigen Verblauens des Indigweisses oder des Gehalts an durch den Sauerstoff der Luft oxydirbaren Stoffen oder gemachter Fehler bei der Ausführung lasse ich unentschieden.

Ich gehe sogleich zu der unter b) erwähnten Methode über:

der Bestimmung des Indigblaus resp. Indigweisses durch

oxydirende Flüssigkeiten,

welche mir stets nahezu übereinstimmende Zahlen geliefert und ausserdem vor der eben beschriebenen den Vorzug hat, dass sie auch von Nichtchemikern ausgeführt werden kann.

Führt man den Indig durch Vitriol und Kalkmilch in Indig-

weisskalklauge über, nimmt einen Theil der klaren Indiglösung heraus und lässt ihn in eine mittelst Schwefelsäure angesäuerte schwefelsaure Eisenoxydammoniaklösung laufen, so findet sofort vollkommenes Verblauen statt unter Bildung von Wasser und Reduction einer dem vorhandenen Indigweiss und gebildeten Indigblau entsprechenden Menge Eisenoxyds zu Oxydul, welch letzteres, nach dem Abfiltriren des Indigblaus, auf eine der bekannten Methoden, z. B. durch $\frac{1}{10}$ chromsaure Kalilösung gemessen werden kann. Zur Begründung der Anwendbarkeit der Methode wurde eine Indigweisslösung bereitet durch Auflösen von 10 Grm. Indig in 3000 Grm. Wasser unter Zuhülfenahme von 35 Grm. Kalk und 30 Grm. Vitriol.

Das Verblauen dieser Lösung wurde durch Aufgiessen von etwas Petroleum zu verhüten gesucht.

Von der Lösung wurden 50 C.C. herausgenommen und zu 100 C.C. obiger Eisenoxydlösung gegeben. Nach dem Abfiltriren des ausgeschiedenen Indigblaus wurden:

- a) für 50 C.C. Flüssigkeit 1,75 C.C.,
  - b) für 50 C.C. Flüssigkeit 1,75 C.C.,
  - c) für 40 C.C. Flüssigkeit 1,45, also für 50 C.C. = 1,8 C.C.
- $\frac{1}{10}$ chromsaure Kalilösung

verbraucht.

Der Versuch wurde in gleicher Weise wiederholt und das erste Mal ganz gleiche Zahlen erhalten, das zweite Mal dagegen

- a) für 50 C.C. = 1,75 C.C. $\frac{1}{10}$ chromsaure Kalilösung,
- b) für 50 C.C. = 1,8 C.C. $\frac{1}{10}$ chromsaure Kalilösung

verbraucht.

Hiermit ist der Beweis geliefert, dass gleiche Mengen Indigweiss gleiche Mengen Eisenoxyd reduciren.

In der Mehrzahl der Fälle wurden für 50 C.C. Flüssigkeit 1,75 C.C. $\frac{1}{10}$ chromsaure Kalilösung verbraucht. Wir haben aber 50 C.C. Indigweisslösung mit 100 C.C. Eisenoxydlösung versetzt, demnach obige Zahl zu verdreifachen, um die für 50 C.C. Indigweisslösung verbrauchten C.C. chromsaure Kalilösung zu finden und erhalten so 5,25 C.C. $\frac{1}{10}$ chromsaure Lösung für 50 C.C. Indigweisslösung.

Bei einem weiteren Versuch versetzte man 100 C.C. der-

selben Indiglösung mit 20 C.C. $\frac{1}{10}$ Eisenoxydlösung und gebrauchte nach der Filtration für je 50 C.C. Flüssigkeit:

a) 4,5 C.C.

b) 4,25 C.C.

im Mittel $\frac{4,37 \text{ C.C.}}{\frac{1}{10}}$ chromsaure Kalilösung, demnach für 120 C.C. Flüssigkeit oder 100 C.C. Indigweisslösung 10,49 C.C. $\frac{1}{10}$ chromsaure Kalilösung.

Es wurden ferner 200 C.C. Indigweisslösung mit 20 C.C. einer etwas stärkeren als $\frac{1}{10}$ normalen Eisenoxydlösung versetzt und vom Filtrat

für 50 C.C. 4,7 C.C.

„ 100 „ 9,3 „

also für 150 C.C. $\frac{14,0 \text{ C.C.}}{\frac{1}{10}}$ chromsaure Kalilösung und demnach für 220 C.C. Flüssigkeit oder 200 C.C. Indigweisslösung 20,54 C.C. $\frac{1}{10}$ chromsaure Kalilösung verbraucht.

Die oben genannten Versuche haben demnach ergeben

für 50 C.C. Indigweisslösung 5,25 C.C.

für 100 C.C. Indigweisslösung 10,49 C.C.

für 200 C.C. Indigweisslösung 20,54 C.C. $\frac{1}{10}$ chromsaure Kalilösung.

In ähnlicher Weise wurden 3 weitere Versuche mittelst einer ganz schwachen Indiglösung angestellt und

für 50 C.C. 0,8 C.C.

für 100 C.C. 1,5 C.C.

für 150 C.C. 2,4 C.C. $\frac{1}{10}$ chromsaure Kalilösung verbraucht.

Diese Versuche liefern den Beweis, dass proportionale Mengen Indigweiss proportionale Mengen Eisenoxyd reduciren.

Diess wurde durch zwei weitere Versuche bewahrheitet. Zu dem ersten Versuch verwandte ich 1,40 Grm. Indig, 3 schwefelsaures Eisen und Kalk und 340 C.C. Wasser; zu dem zweiten 2,10 Grm. desselben Indig, eben so viel Eisensalz, Kalk und Wasser. Von den erhaltenen Indigweisslösungen wurden je 100 C.C. herauspipettirt, die ersten 100 C.C. zu 20 C.C., die zweiten 100 C.C. zu 30 C.C. $\frac{1}{10}$ Eisenoxydlösung gegeben und das Indigblau abfiltrirt. Das Filtrat brauchte

für 50 C.C. a) 3,45 C.C.

b) 3,45 C.C. $\frac{1}{10}$ Chromlösung,

demnach 120 C.C. = 100 C.C. Indigweisslösung = 8,28 und 340 C.C. Indigweisslösung (oder 1,40 Indig) = 28,152 C.C. $\frac{1}{10}$ Chromlösung.

50 C.C. von 2 brauchten:

a) 4,75 C.C.

b) 4,75 C.C. $\frac{1}{10}$ Chromlösung,

demnach 130 C.C. = 100 Indigweisslösung = 12,35 C.C. oder 340 Indigweisslösung (= 2,10 Indig) = 41,99 C.C. $\frac{1}{10}$ Chromlösung.

Die bei 2 verwendete Indigmenge verhält sich zu der bei 1 verwendeten wie 3 : 2 und sollten demnach die gefundenen C.C. $\frac{1}{10}$ Chromlösung in gleichem Verhältniss stehen, wie es in der That der Fall ist, denn

$$3 : 2 = 41,99 : x$$

$x = 27,993$, anstatt der gefundenen 28,152 C.C. Chromlösung.

Die Differenz beträgt 0,159 C.C. Chromlösung und erscheint sehr klein, wenn man bedenkt, dass das Endergebniss durch nahezu Verzehnfachung der ursprünglich für 50 C.C. Eisenlösung verbrauchten C.C. $\frac{1}{10}$ Chromlösung erhalten wurde.

Es bleibt noch übrig, zu entscheiden, ob obige Methode im Princip richtig ist. Zu diesem Zwecke wurden von der unterdessen mit der schwächeren Indigweisslösung vermischten stärkeren Lösung zweimal 100 C.C. herausgenommen.

Die ersten 100 C.C. wurden mit Luft geschüttelt, filtrirt, das Indigblau auf dem Filter mit destillirtem Wasser und Salzsäure und zu wiederholten Malen dann noch mit destillirtem Wasser ausgewaschen, bei 100° C. getrocknet und gewogen. Man erhielt 0,1175 Grm. Indigblau.

Die zweiten 100 C.C. in Eisenoxydlösung gegeben, mittelst $\frac{1}{10}$ Chromlösung gemessen und für die ganze Menge 9,1 C.C. gebraucht.

1 Aeq. Indigweiss ist im Stande aus 1 Aeq. Eisenoxyd 2 Aeq. Oxydul zu bilden, denn

1 C.C. $\frac{1}{10}$ Chromlösung entspricht aber $\frac{2}{10000}$ At. Eisenoxydul oder $\frac{1}{10000}$ At. Eisenoxyd, Indigweiss oder Indigblau

in Grammen ausgedrückt, also ist 1 C.C. $\frac{1}{10}$ Chromlösung = 0,0131 Grm. Indigblau.

Obige 9,1 C.C. entsprechen also 0,11921 Grm. Indigblau, welche Zahl mittelst der oben auf gewichtsanalytischem Wege gefundenen genügend stimmt.

Für 1,4 Grm. einer Indigsorte, welche nach früheren Versuchen 27 p.C. Indigblau enthielt, habe ich 28,152 C.C. $\frac{1}{10}$ Chromlösung verbraucht, welche für 1,31 Grm. 26,34 C.C. entsprechen und diese Zahl ist gleich dem Procentgehalt der Substanz an Indigblau. *Die Umwandlung erfolgt demnach nach Atomgewichten.*

Damit 1 C.C. $\frac{1}{10}$ Chromlösung = 1 p.C. Substanz anzeige, hat man 1,31 Grm. Indigblau oder Indig abzuwägen.

Es braucht wohl kaum erwähnt zu werden, dass zur Erlangung guter Ergebnisse für gehörige feine Vertheilung des Indigs, für Anwendung der genügenden aber nicht allzugrossen Menge Kalk und Vitriol und für Herstellung einer vollkommen gelben Indiglösung und für möglichste Verhütung des Verblauens durch die atmosphärische Luft Sorge getragen werden muss. In letzterer Hinsicht könnten verschiedene Vorrichtungen angewandt werden. Ich bediene mich zur Herstellung der Indigweisslösung einfacher, hoher, cylinderförmiger mittelst gut schliessenden Glasstopfen versehener Gläser, welche genau 300 C.C. fassen oder, wenn etwas mehr, eine entsprechende Menge Kiesel oder böhmische Granaten zugesetzt erhalten und löse darin von der zu prüfenden Indigsorte je 1,31 Grm. Ist vollkommene Lösung erfolgt, so nehme ich 100 C.C. davon heraus, gebe sie zu $66\frac{2}{3}$ C.C. einer mittelst Schwefelsäure angesäuerten $\frac{1}{10}$ Eisenalaunlösung, filtrire und messe 100 C.C. vom Filtrate mittelst $\frac{1}{10}$ Chromlösung entweder in einer Messröhre, welche in $\frac{1}{5}$ C.C. eingetheilt ist oder in einer eigens hierfür bestimmten, bei welcher ein Raum von 20 C.C. in 100 Th. getheilt ist. Jeder verbrauchte Theilstrich entspricht dann 1 p.C. Indigblau im Indig.

Auf diese Weise wurden nachstehende Versuche ausgeführt. Es wurden je 1,257 Grm. eines feinen Indigs in zwei Stöpselgläsern gelöst. 100 C.C. von dem im Glase zu $66\frac{2}{3}$ $\frac{1}{10}$ mittelst Schwefelsäure angesäuerten Eisenalaunlösung ge-

geben und hiervon 100 C.C. mittelst $\frac{1}{10}$ chromsaurer Lösung gemessen. Man verbrauchte 56 Theilstriche ($= \frac{56}{5} = 11,2$ C.C.).

Würde zu dem Versuche 1,31 Grm. Indig verwendet worden sein, so würde ich 58,36 Theilstriche verbraucht haben und diese Zahl dem Procentgehalt an Indigblau entsprechen.

100 C.C. der zweiten Indiglösung wurden durch Luftfeinschlagen blau gemacht, mittelst Salzsäure übersättigt, der Niederschlag mittelst Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen. *Man erhielt 0,234 Grm. Indigblau.*

Diese 100 C.C. Lösung (oder $= 0,2346$ Indigblau) entsprechen dem $\frac{1}{3}$ Theil der ganzen verwendeten Indigmenge, also: $\frac{1,257}{3} = 0,419$ Grm. Indig.

Nach obigem Versuch enthält dagegen 1,00 Grm. Indig 58,36 p.C. Indigblau, *dennach 0,419 Grm. 0,244 Grm. Indigblau*, welche Zahl nahezu mit der durch Wägen erhaltenen stimmt. Es wurden ferner in beiden Stöpselgläsern die herausgenommenen 100 C.C. Indiglösung durch Wasser ersetzt, die Gläser wieder zugedekkt, nach vollkommenem Gelbwerden je 100 C.C. mit $66\frac{2}{3}$ C.C. Eisenalaunlösung versetzt und von der filtrirten Lösung 100 C.C. mittelst chromsaurer Lösung bestimmt.

Man gebrauchte in beiden Fällen 37,5 Theilstriche, da die Indiglösung, welche 56 Theilstriche chromsaurer Lösung verbrauchte, um $\frac{1}{3}$ verdünnter war, so hätte ich nach der Rechnung brauchen sollen:

$$\begin{array}{r} 56 \\ - 18,66 \\ \hline 37,34 \text{ Theilstriche.} \end{array}$$

Also auch hier Uebereinstimmung.

Der Versuch beweist ausserdem, dass im Indigsatz kein Indigweiss gebunden, d. h. ungelöst enthalten war.