

Beim Vergleich der Curven ergibt sich, dass der Widerstand der Pukall'schen Zelle mit steigender Temperatur geringer wird und dass dieselbe insbesondere bei Anwendung von Retortenkohle günstigere Resultate ergibt als die gewöhnliche Thonzelle, welcher sie an Haltbarkeit weit überlegen ist. Wenn auch auf Grund der in kleinem Maassstab ausgeführten Versuche ein sicheres Urtheil darüber, wie sich die Pukall'sche Zelle bei der fabrikmässigen Gewinnung von Natronhydrat und Chlor auf elektrolytischem Weg bewähren wird, nicht gewonnen werden kann, so steht doch fest, dass das neue Material alle Beachtung Seitens der interessirten Kreise verdient.

Stuttgart, Techn. Hochschule.

Über
die Bestimmung des Indigotins im Indigo.

Von

Ed. Donath und Rob. Strasser.

Der Indigo ist heute noch eine der kostbarsten und wichtigsten Farbdrogen; trotzdem wird eine Werthbestimmung desselben, obwohl bekanntlich die Zusammensetzung der verschiedenen Sorten eine sehr wechselnde ist, verhältnissmässig weniger häufig verlangt und durchgeführt, als bei anderen viel minderwerthigeren Producten. Der Hauptgrund davon ist wohl vorzugsweise der Umstand, dass es uns eben heute noch trotz vielfacher und wiederholter Bemühungen an einer zuverlässigen, übereinstimmende Resultate gebenden und dabei hinreichend expeditiven Methode seiner Werthbestimmung gebreicht. Und dass dieses der Fall ist, liegt wieder darin, dass wir heute über die Begleiter des Indigoblaus, die doch zweifelsohne nicht nur beim Färben mit Indigo eine Rolle spielen, sondern auch bei den analytischen Werthbestimmungsmethoden die Resultate derselben wesentlich beeinflussen, nicht viel mehr wissen, als uns von Berzelius überliefert wurde. Wohl ist bekanntlich die Chemie des Indigoblaus selbst durch die ausgezeichneten Arbeiten Baeyer's und seiner Schule aufgestellt; auch über das synthetisch dargestellte Indigoroth, dessen Identität mit dem im Indigo vorkommenden jedoch noch durchaus nicht über allen Zweifel erhaben ist, besitzen wir vorzugsweise aus denselben Quellen zahlreiche Mittheilungen, aber über das Indigobraun, das Indigoroth (des Indigos), den „Indigoleim“, die doch alle bei den ver-

schiedensten Werthbestimmungsmethoden eine wesentliche Rolle spielen, wissen wir heute nicht viel mehr, als uns durch die genannten Untersuchungen von Berzelius, die ausführlich auch in dessen Lehrbuch der Chemie, 4. Auflage, deutsche Übersetzung von F. Wöhler enthalten sind, bekannt ist.

Die Werthbestimmung des Indigos fällt auf keinen Fall mit der Ermittelung des Gehaltes an Indigotin zusammen, denn nach den in der Indigofärberei gemachten Erfahrungen wird die Intensität der Färbung, die Farbennüance, voraussichtlich auch vom Indigoroth und Indigobraun beeinflusst. Wir theilen daher bis zu einem gewissen Grade vollständig die von v. Georgievics¹⁾ in seiner Monographie S. 121 ausgesprochene Ansicht, dass die einzigen Methoden, bei welchen man wirklich das erfährt, was man wissen will, nämlich die Intensität und Qualität der Färbungen, die ein Indigo zu geben im Stande ist, blos das Probefärben und die Prüfung auf colorimetrischem Wege sind. Allein unbestritten ist für das Färbevermögen, für die Ergiebigkeit beim Färben mit Indigo in erster Linie sein Gehalt an Indigoblau maassgebend, und wenn deshalb die Werthbestimmung des Indigos nicht mit der Ermittelung des Indigotingehaltes desselben zusammenfällt, so ist dieselbe doch in erster Linie zu seiner Beurtheilung nothwendig. Die Methoden zur Bestimmung des Indigoblaus und zur Werthbestimmung des Indigos überhaupt sind in dem genannten Werkchen von v. Georgievics übersichtlich und ziemlich ausführlich zusammengestellt²⁾), so dass wir bei der kurzen Kritik derselben, die wir uns im Folgenden erlauben wollen, auf eine eingehendere Besprechung derselben verzichten können.

Die Methoden, welchen als Princip die Überführung des Indigotins in Isatin zu Grunde liegt, und welche im Wesentlichen in der volumetrischen Messung des Reduktionsvermögens der schwefelsauren Indigolösung gegenüber den verschiedenartigsten Oxydationsmitteln bestehen, geben alle nicht nur zu hohe, sondern auch je nach der Art der Ausführung unter einander sehr abweichende Resultate, weil, wie vorauszusehen war und unsere später zu beschreibenden Versuche direct dargethan haben, alle die Begleiter des Indigotins im Indigo eine mehr oder weniger stark beeinflussende Wirkung

¹⁾ Der Indigo vom praktischen und theoretischen Standpunkt dargestellt von Dr. Georg v. Georgievics u. s. w. Leipzig und Wien. Franz Deuticke 1892.

²⁾ Siehe auch E. v. Cochenhausen, Leipz. Monatshefte f. Textilindustrie 1888, 406.

ausüben. Trotzdem scheint dort, wo Indigoprüfungen am häufigsten ausgeführt werden, in den Indigocarminfabriken, nach A. Wöscher (d. Z. 1891, 731) die bekannte Titration der Indigosehwefelsäurelösung mit $\frac{1}{10}$ Chamaeleonlösung vorzugsweise geübt zu werden und Wöscher bemerkt, „dass die Resultate zufriedenstellend sind, wohl hauptsächlich darum, weil die Carminfabriken zumeist nur feinste Marken verarbeiten, welche seltener fremde organische Verbindungen enthalten, wodurch die Methode beeinflusst werden könnte“.

Die Küpenmethoden, welche auf der Reduction des Indigoblaus und seiner nach der Regenerirung erfolgten Wägung beruhen, geben ebenfalls keine unter einander hinreichend befriedigend stimmende Resultate; sie haben allerdings manches für sich, insbesondere, wenn man die Küpenprobe möglichst annähernd in derselben Weise und mit denselben Reagentien ausführt, als wie es bei der praktischen Verwendung selbst geschieht.

Allein die mit den verschiedenen Reductionsmitteln nach der Küpenmethode erhaltenen Resultate zeigen unter einander durchaus nicht eine befriedigende Übereinstimmung³⁾ und es scheint demnach, dass in manchen Fällen durch eine zu weitgehende Reduction ein Theil des Indigotins in Substanzen überführt wird, die nicht mehr der Regenerirung zu Indigoblau unter den vorhandenen Bedingungen fähig sind. Man hat eben auch bei den Küpenverfahren nicht das Bewusstsein, dass die Bestimmung immer sicher und verlässlich ist, und dieser Umstand in Verbindung damit, dass die Methode sich auch durchaus nicht durch Einfachheit auszeichnet, ist wohl der Grund, dass die Küpenmethoden, deren Anwendung unter den analytischen Methoden zweifellos sich noch am meisten empfehlen würde, ebenfalls keine grosse Verbreitung besitzen.

Die Extractionsmethoden, bei welchen das Indigotin durch irgend ein mehr oder minder flüchtiges Lösungsmittel, sei es nun Theeröl, Nitrobenzol, Anilin u. dgl., gelöst wird, sind alle ebenfalls nicht hinreichend zuverlässig und empfehlenswerth, da die Löslichkeit des Indigotins in den bisher vorgeschlagenen Lösungsmitteln keine sehr beträchtliche ist und andererseits auch andere

³⁾ Gewöhnlich wurde bei den Küpenmethoden die rasche Regenerirung des Indigoweiß durch Zusammenbringen mit salzsaurer Kupferchlorid- oder Eisenchloridlösung bewirkt, was eine Mitausscheidung des Indigobrauns zur Folge hat; zweckmässiger ist es deshalb nach unseren Versuchen, die Regenerirung in der alkalischen Lösung selbst mittels Wasserstoffsuperoxyd vorzunehmen.

Bestandtheile des Indigos in denselben nicht unlöslich sind. Die Extractionsmethoden stehen an Verlässlichkeit nach unseren Erfahrungen vielleicht noch den Küpenmethoden nach. (Vgl. Ulzer: *Mitth. technol. Gew.-Mus.* 1891, 181.)

Als sehr beachtenswerth mussten dagegen diejenigen Methoden erscheinen, welche auf die Reindarstellung des Indigotins vorzugsweise ausgehen, indem sie die sämmtlichen Begleiter des Indigoblaus auf eine geeignete Weise zu entfernen trachten und in dem Rückstand, welcher nie aus reinem Indigotin besteht, die Menge desselben auf directe oder indirekte Art ermitteln. Diese Methoden sind zugleich die ältesten der zur Werthbestimmung des Indigos vorgeschlagenen, denn schon Berzelius schlug bekanntlich vor, durch Behandlung des zu prüfenden Indigos mit Wasser, verdünnten Säuren, Alkalien und Alkohol alle in demselben enthaltenen Begleiter mit Ausnahme der Hauptmenge der Aschenbestandtheile zu entfernen und den schliesslich erhaltenen Rückstand zu wägen. Wird derselbe nun verascht und der Rückstand von mineralischen Substanzen in Abzug gebracht, so resultirt aus der Differenz die Menge des Indigotins.

Auch wir haben uns mit dieser Methode längere Zeit beschäftigt und dieselbe dadurch abzukürzen und zu vereinfachen gebracht, dass wir die Extraction nur mit zwei Lösungsmitteln, nämlich verdünnter Salzsäure und alkoholischer Kalilösung, ausführten. Allein die Methode scheitert an den technischen Schwierigkeiten ihrer Ausführung; in der gewöhnlichen Weise, nämlich durch Abfiltriren des zu extrahirenden Indigos auf ein gewogenes und getrocknetes Filter ausgeführt, dauert die Extraction viel zu lange, insbesondere weil die indigoblauhaltigen Flüssigkeiten gern trüb durch's Filter gehen, und ist doch nicht immer ganz vollständig, sodass der schliesslich zurückbleibende Rückstand nicht blos aus Mineralsubstanz und Indigotin besteht, sondern auch noch gewisse Mengen von den Begleitern des letzteren enthält. Es ist zweifellos, dass auf diese Weise bei hinreichend langer und sorgfältiger Extraction gewiss befriedigende Resultate erhalten werden können, allein die Methode hat dann nichts Expeditives; die Methode der Wägung auf tarirtem Filter sucht man bekanntlich möglichst zu umgehen. Noch vor Kurzem hat F. Ulzer⁴⁾, der sich zu wiederholten Malen mit der Bestimmung des Indigoblaus im Indigo beschäftigte, ein Verfahren zu diesem Zweck

⁴⁾ F. Ulzer, *Mitth. technol. Gew.-Museums* 1892, 215.

beschrieben, welches im Princip auf die Extraction des Indigotins mit verschiedenen Agentien, nämlich wasserstoffsuperoxydhal-tiger Natronlauge, heissem Wasser, verdünnter Salzsäure und siedendem Alkohol hinaus-läuft, aber ebenfalls den Nachtheil der indirekten Bestimmung auf tarirtem Filter besitzt.

Eine sehr werthvolle Abänderung dieser Reindarstellungsmethoden hat vor nicht langer Zeit Fritz Voeller (d. Z. 1891, 110) veröffentlicht. Auch er extrahirt den Indigo mit Säure, Natronlauge, Alkohol und heissem Wasser, jedoch mit Hülfe eines durchlochten Tiegels mit Asbestfütterung unter Zuhülfe-nahme einer Saugpumpe, wodurch die Ope-ration der Reinigung wesentlich abgekürzt wird, und bestimmt dann in dem auf dem Asbestbausch zurückgebliebenen Indigoblau nach dem Trocknen nach der Methode von Kjehdahl unter Anwendung von conc. Schwefelsäure und etwas Quecksilberoxyd den Stickstoffgehalt. Dieser, mit dem Factor für Indigoblau 9,36 multiplicirt, ergibt nun die Menge desselben.

[Schluss folgt.]

Darstellung von reinem Kaliumjodat zur Titerstellung.

Von

Max Gröger.

Kaliumjodat lässt sich bequem auf fol-gende Weise darstellen. Man löst 40 g reines Kaliumpermanganat in 1 l heissen Wassers, fügt 20 g Jodkalium, in wenig Wasser gelöst, hinzu, erhitzt auf dem kochen-den Wasserbade 20 bis 30 Minuten lang, tropft dann Alkohol zu, bis die durch den Überschuss des Permanganates gerötete Flüssigkeit entfärbt ist und filtrirt. Deu auf dem Filter verbleibenden Niederschlag von Kaliummanganit wäscht man mit heissem Wasser aus. Das alkalische Filtrat versetzt man dann mit Essigsäure bis zur deutlich sauren Reaction, dampft ein bis auf etwa 50 cc, lässt erkalten, giesst die Mutterlauge von den ausgeschiedenen körnigen Kalium-jodatkristallen ab, wäscht die Krystalle wiederholt mit starkem, reinem Alkohol ab und lässt trocknen.

Wesentlich bei dieser Darstellungsmethode ist das Ansäuern mit Essigsäure; unterlässt man dies, so ist ein sechs- bis siebenmaliges Umkristallisiren des Kaliumjodates erforderlich, um das hartnäckig anhaftende Alkali zu entfernen, wodurch die Ausbeute an

reinem Salz auf 40 bis 50 Proc. der nach der Gleichung

$$KJ + K_2 Mn_2 O_8 + H_2 O = KJO_3 + 2KOH + 2MnO_2$$
zu erwartenden herabsinkt, während sie im andern Falle 90 bis 95 Proc. beträgt. Das Wegwaschen des freien Alkalies durch Alko-hol gelingt nicht, weil sich durch Absorption von Kohlensäure aus der Luft das in Alko-hol unlösliche Kaliumcarbonat bildet; das in Alkohol leicht lösliche essigsäure Kalium lässt sich aber auf diese Weise leicht und vollständig entfernen.

Das so dargestellte Kaliumjodat ist völlig rein, die wässrige Lösung reagirt neutral und bleibt auf Zusatz von verdünnter Schwefel-säure, auch nach langem Stehen, ganz farb-los. Es eignet sich ohne weiteres zu der in dieser Zeitschrift (1890, 385)¹⁾ beschriebenen Titerstellung von Thiosulfat oder Säure.

K. K. Staatsgewerbeschule Wien I. 23. No-vember 1893.

Über das Verhältniss zwischen Glycerin und Alkohol in Naturweinen.

Von

Arthur Borntraeger in Portici.

Bekanntlich hatte die i. J. 1884 zu Berlin im Reichsgesundheitsamte tagende Commission von Sachverständigen angenom-men, dass Naturweine auf 100 g Alkohol mindestens 7 g Glycerin enthalten. Kulisch (d. Z. 1893, 567) hat nun über Weine be-richtet, welche weniger Glycerin enthielten. Unter 117 Mustern deutscher Weine fanden sich nämlich 12 mit niedrigeren Glyceringehalten. Es kamen als Minimum in 3 Weinen 6,3 g Glycerin auf 100 Gramm Alkohol, wäh rend zweimal 6,5, einmal 6,6 und im Übrigen 6,7 oder 6,8 sich ergaben. Ku-lisch erachtet hiernach das Vorkommen von Naturweinen mit weniger Glycerin, als dem Verhältnisse 7 : 100 entspricht, für erwiesen. Ferner erinnert er bei dieser Gelegenheit an ähnliche, früher¹⁾ von ihm, bei der Analyse Geisenheimer Weine aus dem Jahre 1891, gemachte Erfahrungen und macht auf analoge Mittheilungen von Mach (Weinl. 1893, 99) aufmerksam. Dieses führe ich hier nur auf, um daran zu erinnern, dass ich selbst

¹⁾ Anmerkung. Ebenda ist irrtümlich für die Titerstellung von etwa 50 cc $\frac{1}{10}$ N.-Säure eine Menge von 2 g Kaliumjodat und 12 g Kaliumjodid vorge-schrieben, welche aber zur Gehaltsbestimmung von ebensoviel $\frac{1}{10}$ N.-Säure ausreicht; es soll dort heissen: „0,2 g Kaliumjodat und 1,2 g Kaliumjodid“.

²⁾ Bericht über die Thätigkeit der Kgl. Lehr-anstalt f. Obstbau zu Geisenheim 1891/92. S. 58.