

aber in Wasser unlöslich sind; die Ausführung der Analyse ist daher schwieriger, umständlicher und weniger sicher.

Der Ersatz des alkoholischen Natriumäthylats bei dieser Reaction durch alkoholische Natronlauge (oder Kalilauge) würde manche Nachtheile haben; in 95 proc. Alkohol löst sich Ätnatron bekanntlich nur schwierig und langsam auf, und auf Zusatz von Aceton fällt ein Theil aus der Lösung aus. Die Auflösung von 2 bis 3 g Natrium nimmt dagegen nur einige Minuten in Anspruch; ein grösserer Zusatz von Wasser zum Alkohol, welcher die Auflösung des Natriumhydroxyds erleichtert, beeinträchtigt aber die Reaction. Die Bestimmung der unveränderten Cellulose lässt sich aber dennoch, wenn auch nicht bequem, mit alkoholischer Natronlauge und Aceton ausführen, was der Vollständigkeit wegen hier bemerkt sein möge.

Es sei noch bemerkt, dass durch besondere Versuche festgestellt wurde, dass das Äthylataacetongemisch auf Cellulose keine Wirkung hat, und dass das Gewicht der letzteren auch nach mehrstündiger Behandlung unverändert bleibt.

Es ist nützlich, von vornherein eine Vorstellung über den Gehalt der Nitrocellulose an Cellulose zu besitzen; erstens, weil sich danach die abzuwägende Menge Nitrocellulose richtet; zweitens, weil im Falle eines sehr geringen Gehaltes das Verfahren sich vereinfachen lässt. Man kann sich dazu des Polarisationsmikroskops bedienen, oder noch einfacher des Verhaltens der Schießbaumwolle gegenüber dem Aceton. Eine in Aceton vollständig lösliche Nitrocellulose kann nur solche Spuren von Cellulose enthalten, die kaum einer analytischen Bestimmung fähig sind; steigt der Cellulosegehalt nur auf etwa 0,85 Proc., wie in einem unserer Versuche, so äussert sich dies schon an der Erschwerung der Löslichkeit in Aceton; das meiste löst sich auf, es bleiben aber Fasern, die nur aufquellen, und als solche in der Flüssigkeit herumschwimmen. Beträgt der Cellulosegehalt 5 bis 10 Proc., so bleibt schon ein bedeutender Theil der Nitrocellulose ungelöst. Die Methode ist auf alle in Aceton ihrer Natur nach (abgesehen von der Verhinderung durch die unangegriffene Cellulose) lösliche Nitrocellulosen, also insbesondere auf alle in der Praxis vorkommenden, anwendbar.

Was ihre Brauchbarkeit für in Aceton unlösliche Nitrirungsproducte betrifft, so wurde darüber bis jetzt nur ein einziger Versuch angestellt. Nach Vieille entstehen bei Nitrirung mit verdünnteren Salpetersäuren Producte, die in Aceton ebenso wie

in Ätheralkohol unlöslich ist. Einer seiner Versuche wurde wiederholt, wobei die Nitrirung mit einer Salpetersäure vom spec. Gew. 1,460 bei 15° geschah; die Dauer der Nitrirung wurde zu 7 Tagen gewählt; das Product ergab 118,06 cc NO (Vieille fand 122,7 cc) und war wirklich in den genannten Lösungsmitteln unlöslich. Die Auflösung dieses Productes im Äthylataacetongemisch geschah sehr langsam und erst nach einigen Stunden war sie vollständig, was die Abwesenheit unveränderter Cellulose erweist. Die Methode scheint daher auch in diesen Fällen, wenn auch nicht so leicht, anwendbar zu sein. Allerdings können erst weitere Erfahrungen mit solchen Nitrocellulosen, die cellulosehaltig sind, darüber entscheiden.

Zur Werthbestimmung des Indigos.

Von

Wilhelm Holtschmidt, Bonn.

[Schluss von S. 455.]

Wie aus obigen Resultaten ersichtlich, stimmen die beiden ersten Analysen ziemlich gut, während die beiden letzten um etwa 5 Proc. zu niedrig gefunden sind. Letzteres dürfte seinen Grund wohl darin finden, dass diese zuletzt verglichenen Indigos infolge ihrer zu sehr von einander verschiedenen Färbetönung sich für einen colorimetrischen Vergleich weniger gut eigneten. Zudem waren nur die beiden ersten Nummern auf genau die gleiche Färbetönung einzustellen, bei der Umstellung der Flüssigkeitsröhren schien bei den übrigen nach dem Einstellen des Nicols die Färbetönung auf der einen Seite des Gesichtsfeldes um ein geringes abzuweichen. Es erscheint ferner zweckmäßig, vor jeder Einstellung die Flüssigkeitsröhren herauszunehmen und den Apparat durch Hin- und Herschieben zunächst genau auf gleiche Helligkeit in den beiden Gesichtsfeldern bei einem Winkel $\varphi = 45^\circ$ ($\text{tang } 45^\circ = 1$) zu bringen, da die Beleuchtung oft recht bedeutend wechselt. So wurde zum Beispiel bei einem dritten Vergleiche der beiden Indigolösungen No. 1 und No. 8, ohne dass die Stellung des Apparates irgendwie geändert worden war, folgendes Resultat gefunden

$$\begin{array}{ll} \varphi = 31,75^\circ & \varphi_1 = 42^\circ \\ \text{gegen } \varphi = 39,7^\circ & \varphi_1 = 49,5^\circ \end{array}$$

In der That zeigte sich nach Entfernung der Flüssigkeitsröhren, dass bei $\varphi = 45^\circ$ eine gleiche Helligkeit der beiden Gesichtsfelder nicht annähernd mehr vorhanden war; im Übrigen ergab diese Analyse, da sowohl

φ wie φ_1 unter denselben Beleuchtungsverhältnissen gefunden waren, trotzdem ein richtiges Resultat:

No. 1 extrahirt, verglichen mit No. 8 extrahirt
 $= 64,9$ Proc. $= x$ Proc.

$$\varphi = 31,75^\circ \quad \varphi_1 = 42^\circ \quad c' = 0,001298$$

$$c = 0,001298 \cdot \frac{\tang 31,75^\circ}{\tang 42^\circ} = 0,0008921 \text{ g}$$

$$x : 64,9 = 0,0008921 : 0,001298$$

$$x = 44,6 \text{ Proc.}$$

durch Titriren gefunden = 45,43 Proc.

Auch ist es durchaus nicht gleich, ob die Werthe für φ und φ_1 durch Drehen des Nicols nach rechts oder nach links gefunden sind, und ist es nöthig, durch eine Reihe von Versuchen den Mittelwerth dieser Winkel zu ermitteln.

Eine der Indigoanalyse vorherzugehende Extraction war bereits schon früher (s. d. Z. 1891, 110) von Fritz Voeller vorgeschlagen worden, wie sie in ähnlicher Weise zur Reinigung des Indigos von seinen Begleitern zuerst von Berzelius angewendet ist, dergestalt, dass man 1 g fein gepulverter Substanz entweder auf einem Filter, oder besser mittels eines mit Asbestfilter versehenen Gooch'schen Tiegels unter Zuhilfenahme der Saugpumpe extrahirt, indem man zuerst den Indigleim durch verdünnte heiße Salzsäure, hierauf das Indigoth mit Alkohol und zuletzt das Indigbraun mit verdünnter heißer Kalilauge beseitigt, den Filterrückstand nebst Filter nach Kjeldahl aufschliesst und den gefundenen Stickstoff auf Indigo umrechnet.

No. 1, welche nach Donath und Strasser analysirt im Mittel = 64,88 Proc. Indigotin ergeben hatte, ergab nach Voeller extrahirt einen Stickstoffgehalt von 6,93 und 6,97 Proc., was einem Indigogehalt von 65,18 und 65,21 Proc., im Mittel 65,2 Proc. entspricht, was wiederum die Brauchbarkeit des Verfahrens von Donath und Strasser zeigte.

Weitere Versuche, die mit neuen Proben angestellt wurden, ergaben jedoch, dass die Voeller'sche Methode nur für wenige bessere Indigosorten Anwendung finden kann, weil, abgesehen davon, dass durch eine zu weit geführte Extraction je nach der Natur der in den Indigos enthaltenen fremden Bestandtheile eine mehr oder minder erhebliche Neubildung von Isomeren mitunter stattzufinden scheint, sich in den meisten mittleren oder geringeren Indigosorten noch stickstoffhaltige, durch das Verfahren nicht ausziehbare Stoffe in beträchtlicher Menge vorfinden.

Es dürfte sich jedoch als nützlich erweisen, die Extractionsauszüge selbst nach

Kjeldahl zu bestimmen, denn da auch neuerdings wieder darauf hingewiesen ist, dass namentlich das Indigoth zur Fixirung des Indigblaus auf der Faser von ganz hervorragendem Werthe ist, „ohne Indigoth in der Küpe kein fixirtes Indigblau auf der Faser“ (vergl. S. Lang, Chemzg. 1897, No. 92), so wird es auch nützlich sein, den Gehalt an Indigoth auf zuverlässige Weise annähernd feststellen zu können, wozu angesichts der Schwierigkeit, die extrahirten Isomeren in einem wägbaren Zustande zu erhalten, eine derartige Bestimmung der Isomeren vielleicht eine gute Handhabe bieten dürfte.

Man verfahre alsdann so, dass man den Alkohol bez. Äther des Indigothauszuges zunächst abdestillirt und alsdann in einem geräumigen Kolben unter Zusatz von 25 bis 30 cc conc. Schwefelsäure und 1 Tropfen Quecksilber nach Kjeldahl aufschliesst, mit Natronlauge in vorgelegte Titrirschwefelsäure destillirt und mit Titrirnatronlauge unter Zusatz von Methylorange als Indicator in bekannter Weise titriert. Das zuvorige Entfernen des Alkohols vor dem Aufschliessen ist zweckmässig, um Überschäumen zu verhindern; die Indigleim- und Indigbraunauszüge können direct, wie sie sind, aufgeschlossen werden.

Die Beobachtung, dass in gewissen Indigosorten ein verschiedenes Roth sich befindet, ein in Äther leicht lösliches, ein anderes dagegen, welches sich in Äther schwerer, leichter jedoch in Alkohol löst, liess es zweckdienlich erscheinen, das Indigoth zunächst mit Äther und nach Erschöpfung erst mit Alkohol auszuziehen. Ferner genügt für die Extraction des vorhandenen Indigbrauns eine ganz schwache Kalilauge (1 Proc.). Kocht man mit zu starker Kalii- oder Natronlauge, so wird nicht nur das im Indigo bereits vorhandene Indigbraun ausgezogen, sondern es wird immer wieder von Neuem dieser Körper sich bilden, was vermieden werden muss.

Es dürfte sich im Übrigen allen Beobachtungen nach bei diesem durch dünne Laugen extrahirbaren sogenannten „Indigbraun“ um keinen andern Körper handeln, wie er auch durch heiße conc. Lauge unter Zerstörung der Indigosubstanz gebildet wird, und muthmaasslich (vergl. R. Nietzki: Organ. Farbstoffe 1897, 299) aus Indigweiss und Isatinsäure besteht; auch trägt der Umstand, dass das sogen. „Indigbraun“ in grösseren Mengen in Indigosorten vorkommt, bei deren Darstellung Ätzkalk verwendet wurde, zur Stützung dieser Ansicht bei.

Indigo-Analysen.

(Mittel aus je zwei Analysen von je 1 g Substanz.)

	Wasser bei 100° Proc.	Mineral- bestandtheile Proc.	Gesamt-Stickstoff (nach Kjeldahl) Indigotin = 10,687 Proc. N. Proc.	entsprechend Indigotin und Isomere Proc.	Organische N-freie Stoffe Proc.
Indigotin (E. Merck, Darmstadt)	0,97	0,09	10,08	94,32	4,62
1.	3,29	1,84	8,96	83,84	11,03
fein Java	3,30	4,23	8,52	79,72	12,75
fein Bengal	3,62	1,82	9,53	89,17	5,39
gut Bengal	4,51	4,39	8,94	83,65	7,45
mittel Bengal	5,02	5,93	8,75	81,88	6,67
ordinair Bengal	5,46	5,58	9,33	87,30	1,66
Guatemala	5,55	18,48	7,44	69,62	6,35

Analysen der Extractionsauszüge
nach Kjeldahl.

(Mittel aus je zwei Analysen, von je 1 g Substanz.)

	Isomere des Indigo. Stickstoff Indigotin = 10,687 Proc. N. Proc.	Proc.	
Indigotin (E. Merck, Darmstadt)			
Wasserlöslich	0,133	1,24	
Indigleim (verd. H Cl)	—	—	
Indigroth			
Ätherauszug } vorwiegend	0,109	1,02	
Alkoholauszug } gelbe Körper	0,400	3,74	
Indigbraun (verd. K OH) . . .	0,127	1,19	
	0,769	7,19	
1.			
Wasserlöslich	0,430	4,02	
Indigleim (verd. H Cl)	0,435	4,07	
Indigroth			
Ätherauszug	0,336	3,14	
Alkoholauszug	0,329	3,08	
Indigbraun (verd. K OH) . . .	0,635	5,94	
	2,165	20,25	
fein Java			
Wasserlöslich	0,106	0,99	
Indigleim (verd. H Cl)	0,333	3,12	
Indigroth			
Ätherauszug	0,414	3,87	
Alkoholauszug	0,405	3,79	
Indigbraun (verd. K OH) . . .	0,349	3,27	
	1,607	15,04	
fein Bengal			
Wasserlöslich	0,082	0,77	
Indigleim (verd. H Cl)	0,409	3,83	
Indigroth			
Ätherauszug	0,405	3,79	
Alkoholauszug	1,458	13,64	
Indigbraun (verd. K OH) . . .	0,259	2,42	
	2,613	24,45	
gut Bengal			
Wasserlöslich	0,038	0,31	
Indigleim (verd. H Cl)	0,375	3,51	
Indigroth			
Ätherauszug	0,162	1,52	
Alkoholauszug	0,276	2,58	
Indigbraun (verd. K OH) . . .	0,211	1,98	
	1,057	9,90	
mittel Bengal			
Wasserlöslich	0,041	0,38	
Indigleim (verd. H Cl)	0,460	4,30	
Indigroth			
Ätherauszug	0,178	1,66	
Alkoholauszug	0,130	1,22	
Indigbraun (verd. K OH) . . .	0,292	2,74	
	1,101	10,30	

	Isomere des Indigo. Stickstoff Indigotin = 10,687 Proc. N.	ordinair Bengal	Proc.	Proc.
Wasserlöslich			0,049	0,46
Indigleim (verd. H Cl)			0,341	3,19
Indigroth				
Ätherauszug			0,178	1,67
Alkoholauszug			0,259	2,42
Indigbraun (verd. K OH) . . .			0,178	1,66
			1,005	9,40
Guatemala				
Wasserlöslich			0,041	0,38
Indigleim (verd. H Cl)			0,460	4,30
Indigroth				
Ätherauszug			0,138	1,30
Alkoholauszug			0,181	1,69
Indigbraun (verd. K OH) . . .			0,300	2,81
			1,120	10,48

Bei den Analysen sind alle ausgezogenen stickstoffhaltigen Stoffe auf den vollen Werth des Indigotins, als Isomere, berechnet. Es geschah dieses des besseren Vergleiches wegen, obwohl z. B. der Indigleim, seiner Natur nach den Eiweisskörpern nahe stehend, vielleicht eher einem N-Werthe von 6,5 Proc., wie einem solchen von 10,687 Proc. entsprechen dürfte.

Wie aus Umstehendem ersichtlich, wurde der Gehalt an Indigotin bei „fein Java“ nach Kjeldahl wesentlich niedriger gefunden, wie bei der Oxydationsmethode mit Kaliumpermanganat; „fein Java“ und „fein Bengal“ erscheinen nach Kjeldahl, was ihren Gehalt an Indigblau anlangt, vollständig gleichwertig, während sie nach der Oxydationsmethode analysirt verschiedene Werthe zeigen.

Man sollte annehmen, dass nach Extraction sämmtlicher Isomere die Indigos auch mit conc. Schwefelsäure sulfonirt und mit KMnO₄-Lösung titriert, wo nicht genau, so doch wenigstens annähernd denselben Gehalt an Indigotin ergeben würden.

Es ist dieses jedoch nicht zutreffend. Nach den gemachten Beobachtungen scheinen die Indigos schon durch das Behandeln selbst der verdünnten Kalilauge und darauf folgendes Trocknen bei 100° weitergehende Veränderungen zu erleiden.

Analysen vollständig extrahirter Indigos
aus je 1,0 g vollständig (also mit verd. HCl, Äther, Alkohol und verd. KOH) extrahirter, bei 100° wieder getrockneter Substanz.

	Nach Kjeldahl aufgeschlossen			Indigo = 10,687 Proc. N				Indigogehalt durch Sul'fonieren und Titiren mit KMnO ₄ -Lösung in der ursprünglichen Substanz gefunden	
	Stickstoff	= Indigo	vorher ausgezogene N-freie Stoffe in der ursprünglichen Substanz	gefunder Indigogehalt auf die ursprüngliche Substanz berechnet: als Indigo + Isomere	gefunden lt. Analyse Indigo + Isomere	aus der ur- sprünglichen Substanz extrahirte Isomere	Proc.		
	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.		
„fein Java“	10,501 10,459	98,26 97,87	organ. Stoffe Wasser lös. Mineralstoffe lt. Analyse	12,75 3,30 2,73 <u>18,78</u>	79,81 79,49	64,75 64,49	79,72	15,04	71,18
„fein Bengal“	10,608 10,680	99,26 99,93	org. Stoffe Wasser lös. Mineralstoffe lt. Analyse	5,99 3,62 1,74 <u>10,75</u>	88,59 89,19	64,30 64,73	89,17	24,45	66,17
„gut Bengal“	10,521 10,428	98,45 97,58	org. Stoffe Wasser lös. Mineralstoffe lt. Analyse	7,45 4,51 2,25 <u>14,21</u>	84,46 83,71	Die selben ergeben einen viel zu hohen Gehalt an Indigo, woraus sich ergibt, dass außer den extrahirten Isomeren noch andere N-haltige Körper vorhanden waren, welche durch die angewandten Extraktionsmittel nicht beseitigt wurden.	83,65	9,90	56,02
„mittel Bengal“	10,211 10,249	95,55 95,90	org. Stoffe Wasser lös. Mineralstoffe lt. Analyse	6,67 5,52 2,63 <u>14,82</u>	81,39 81,69		81,88	10,30	51,30
„ordinair Bengal“	10,411 10,472	97,42 97,99	org. Stoffe Wasser lös. Mineralstoffe lt. Analyse	1,66 5,46 3,88 <u>11,00</u>	86,70 87,21		87,30	9,40	49,91
„Guatemala“	9,080 9,047	84,96 84,65	org. Stoffe Wasser lös. Mineralstoffe lt. Analyse	6,35 5,55 5,75 <u>17,65</u>	69,96 69,71		69,62	10,48	41,84

So kommt es denn, dass der N-Gehalt wenigstens bei den Indigos, bei welchen die N-haltigen Nicht-Indigostoffe vollständig ausziehbar waren (wie bei „fein Java“ und „fein Bengal“), für deren Werth an Indigo zwar maassgebend bleibt, dass aber die gleichen extrahirten Substanzen sulfonirt und

titriert dem Gehalte der ursprünglichen Substanzen an Indigblau keineswegs mehr entsprechen.

Die hierbei sich ergebenden Differenzen stimmten merkwürdigerweise einigermassen annähernd mit dem Werthe der ausgezogenen Isomeren überein.

Analysen vollständig extrahirter Indigos
aus je 0,5 g vollständig (also mit verd. HCl, Äther, Alkohol und verd. KOH) extrahirter, bei 100° wieder getrockneter Substanz, mit 10 cc conc. H₂SO₄ (enthaltend 40 Proc. P₂O₅) bei gewöhnlicher Temperatur sulfonirt, auf 500 cc gebracht, filtrirt und mit 1/100 N-KMnO₄-Lösung titriert.

	Indigo	gefunder Indigogehalt auf die ursprüngliche Substanz berechnet (siehe vorstehende Tabelle)	aus der ursprünglichen Substanz ausgezogene organische N-freie Stoffe	aus der ursprünglichen Substanz extra hirte Isomere	gefunder Indigogehalt in der ursprünglichen Substanz nach der Oxydationsmethode	
		als Indigo + Isomere Proc.	als Indigo Proc.	Proc.	Proc.	
„fein Java“	77,81	63,20	51,28	18,78	15,04	71,18
„fein Bengal“	75,89	67,73	49,16	10,75	24,45	66,17
„gut Bengal“	63,30	54,30		14,21	9,90	56,02
„mittel Bengal“	57,36	48,86		14,82	10,30	51,30
„ordinair Bengal“	58,85	52,38		11,00	9,40	49,91
„Guatemala“	49,50	40,76		17,65	10,48	41,84

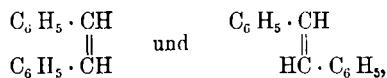
Ein aliquoter Theil der Sulfonsäurelösung des Indigo „fein Java“, welcher wie vorstehend durch Titration mit KMnO₄-Lösung 77,81 Proc. Indigblau ergeben hatte, zeigte, zur Controle direct nach Kjeldahl aufgeschlossen, ebenfalls einen Indigowerth von 97,87 Proc.

Bei der Titration der Indigolösungen „fein Bengal“ war ein ganz eigenthümliches, von dem der übrigen Lösungen wesentlich abweichendes Verhalten beobachtet worden.

Beim Titrieren mit Chamäleonlösung auf Wolken nämlich wurde ein Gehalt an Indigotin von 66,17 Proc. gefunden; die Titrationsflüssigkeit erschien nicht wie bei den übrigen Lösungen gelb, sondern blutroth gefärbt. Die Flüssigkeit liess sich dann jedoch noch auf Farbe titriren und ging zuletzt in ein schönes Goldgelb über. Bis zum Endpunkte dieser Reaction wurde eine 14,34 Proc. entsprechende Menge Kaliumpermanganat weiter verbraucht, ein Verbrauch, welcher mit dem nach Ausziehen des ätherlöslichen Indigroths ausgezogenen alkoholöslichen Indigroth übereinstimmt.

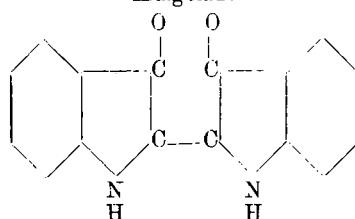
Das in den Indigos gewöhnlich vorhandene Indigroth, welches in Äther leicht löslich ist, hingegen verbraucht an Chamäleonlösung nach den Feststellungen von E. Donath und R. Strasser nur etwa $\frac{1}{3}$ des Werthes für Indigblau (Factor für Indigroth nach Donath und Strasser 3,268), während der erwähnte Körper einen dem Indigotin entsprechenden Werth verbrauchte.

Man möchte dieserhalb nahezu geneigt sein, diesen den gleichen Oxydationswerth, wie das Indigblau besitzenden Körper, analog den von J. Wislicenus nachgewiesenen stereoisomeren Modificationen des Stilbens

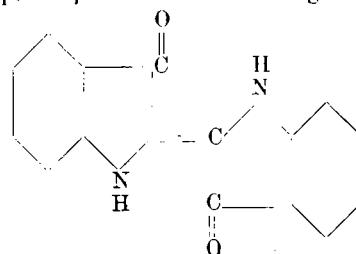


als die axialsymmetrisch configurirte stereoisomere Modification des Indigblaus selbst anzusprechen, welche möglicherweise derselbe Körper sein könnte, wie Indigpurpurin (siehe Nietzki, Organ. Farbstoffe 1897, 303 und 304), bezüglich dessen es nicht sicher ist, ob er mit dem Indirubin, dem Indogenid des Isatins, identisch ist,

Indigblau:



hypothet. β -Modification des Indigblaus:



die Annahme der axialsymmetrischen Stellung würde dadurch wahrscheinlich, dass der Körper schwerer oxydiert wird, wie das Indigblau, und bekanntlich die Verbindungen von plansymmetrischer Configuration sich am reactionsfähigsten erweisen.

Genannte Möglichkeit wird bestärkt auch durch gewisse andere Beobachtungen, vor Allem, dass aus den mehrfach klar filtrirten Extractionsauszügen wiederholt ein blauer Körper ausgeschieden wurde, welcher allem Anscheine nach aus Indigblau bestand; eine Erscheinung, welche im Übrigen auch bei den Extractionsauszügen anderer Indigos beobachtet werden konnte.

Nachträglich erfahre ich noch, dass der Indigo „fein Bengal“, welcher eine so anomale Zusammensetzung zeigt, nach einem neuen patentirten Verfahren, dem sogenannten Coventry - Processe, hergestellt ist. Trotz ihres hohen Gehaltes an Indigo soll die Sorte in der Praxis nicht so beliebt sein, wie andere Marken, weil noch gewisse Übelstände der Herstellung dem Fabrikate anhafteten.

Inwieweit hiernach dieser Indigo noch als ein natürlicher angesehen werden kann, und ob nicht, was freilich bei der Güte des Fabrikates wohl kaum anzunehmen ist, durch Fabrikationsfehler stickstoffhaltige, oxydationsfähige Körper wesentlich anderer Natur in dem Producte vorhanden sind, entzieht sich vorläufig noch meiner Beurtheilung, und dürfte, ebenso wie auch die Annahme einer axialsymmetrischen Modification des Indigblaus erst durch weitere Versuche, die ich mir vorbehalten haben möchte, endgültig entschieden werden können.

Ein grosser Theil der zu den Analysen verwendeten Indigos wurde von der Grosshandlung Adolph Messstorff in Hamburg bereitwilligst zur Verfügung gestellt.

Es sei mir ferner gestattet, den Herren Dr. O. Büchner, Alt-Herzberg, Dr. E. Herfeldt, Vorsteher der Landwirthschaftlichen Versuchsstation, Bonn, und Professor Dr. A. Stutzer, Universität Breslau, für die meinen Arbeiten erwiesene Förderung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.