

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1899. Heft 21.

## Die Zersetzung von Cement unter dem Einflusse von Bakterien.

Von  
Georg Barth.

Unter Bezugnahme auf eine von Prof. Dr. A. Stutzer und Dr. R. Hartleb in dieser Zeitschrift (1899, 402) gebrachte Mittheilung möge es gestattet sein, hier darauf hinzuweisen, dass diese Zersetzung des Cementes innerhalb verhältnismässig kurzer Zeit vor sich gehen kann. So wurde nach 3jährigem Gebrauch des Wasserreservoirs der städtischen Wasserversorgung in L. ebenfalls eine solche schlammige Abscheidung des Cementverputzes beobachtet und der darunterliegende Beton zeigte eine bedeutende Durchlässigkeit. Die Zusammensetzung des Schlammes ergab sich zu

Si O <sub>2</sub>	33,21
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,84
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,95
Ca O	24,23
Mg O	9,36

Zum Vergleiche sei die Analyse des zum Verputze verwendeten Portlandcementes gegenübergestellt:

Si O <sub>2</sub>	20,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,5
Ca O	63,0
Mg O	2,0

Ausser einer Verminderung an Kieselsäure, Thonerde, Eisen und Magnesia ist eine wesentliche Zunahme des Kalkgehaltes zu constatiren.

Ein abnormer Gehalt des Wassers dieses Hochreservoirs an freier Kohlensäure konnte nicht constatirt werden, so dass die Abbröckelung des Verputzes räthselhaft erschien. Es wurde s. Z. die schlammige Abscheidung entfernt und der Verputz mit einem Cement ausgeführt, der mehr Si O<sub>2</sub> enthält. Allem Anscheine nach scheint sich derselbe besser zu bewähren. Für grössere Wasserversorgungsanlagen verdienen diese Verhältnisse jedenfalls mehr Beachtung.

München, April 1899.

## Über die Zinkstaubküpe.

(Zweite Mittheilung<sup>1)</sup> über Indigofärberei.)

Von  
A. Binz und F. Rung.

Die Reduction<sup>2)</sup> des Indigo mit Zinkstaub und Alkali wurde in die Praxis eingeführt, bald nachdem Stahlschmidt<sup>3)</sup> den Zinkstaub für die Technik entdeckt hatte. Als Alkali blieb Kalk im Gebrauch, ebenso wie bei den altbekannten Eisenvitriol- und Waidküpen, weil die auf der Küpenoberfläche sich bildende Schicht von Calciumcarbonat das Eindringen des Luftsauerstoffes verhindert, während die mit Ätznatron angesetzten Küpen einer raschen Oxydation unterworfen sind.

Die Zinkstaubküpe fand bald allgemeine Verbreitung und heute ist sie vielleicht die am meisten angewandte. Man sollte annehmen, dass infolgedessen die zum Ansatz der Küpe günstigsten Mengenverhältnisse genau ermittelt seien. Das ist nicht der Fall, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich<sup>4)</sup>. Es referirt als in der Praxis im Gebrauch:

	Indigo	Zink- staub	Kalk
Renard (Mat. color. S. 304, 1883)	10	2,5	10 bis 50
v. Georgievics (Der Indigo S. 81, 1892)	10	4 bis 6	10 - 50
Seltner (Indigoküpen S. 47, 1886)	10	5,5	30
Seltner (Indigoküpen S. 72, 1886)	10	6	22
Hummel-Knecht (Färberei u. s. w. S. 210, 1888)	10	5	5
v. Georgievics (Gespinnstfasern u. s. w. S. 221, 1898)	10	7	20
Piequet (Teinture S. 240, 1895)	10	8,5	10
Garçon (Practique du teinturier S. 49, 1897)	10	10	5
Kurz (Rev. mat. color. S. 91, 1898)	10	10	20

<sup>1)</sup> Erste Mittheilung s. d. Zft. 1898, 904 und 957.

<sup>2)</sup> Da bei der Bildung von Indigeweiss aus Indigoblau keine Sauerstoffentziehung stattfindet, so sagt Schützenberger (Traité mat. color. II. 521, 1867): „phénomène d'hydrogénéisation, improprement appellé réduction“. Dem technischen Sprachgebrauch entsprechend soll hier das Wort Reduction beibehalten werden, umso mehr als man auch in der wissenschaftlichen Ausdrucksweise von der „Reduction“ eines Chinons zu seinem Hydrochinon spricht.

<sup>3)</sup> Pogg. Ann. 128, 466, 1866.

<sup>4)</sup> Ganz ungewöhnliche Verhältnisse wählt Schmückert (Ber. deutsch. 21. R. 202, 1887): 10

Betreffs der zur Reduction nothwendigen Zeit schwanken die Angaben<sup>5)</sup> zwischen 8 Stunden, 24 Stunden und 2 bis 5 Tagen. Wärmezufuhr soll nicht stattfinden, die Zinkstaubküpe gehört zu den „kalten Küpen“. Doch weichen manche Färber von dieser Regel ab. Von der Zinkstaubküpe gilt also dasselbe, was Möhlau<sup>6)</sup> über die Ferrosulfatküpe sagt, dass nämlich die Verhältnisse „fast in jeder Fabrik andere sind“.

Analytische Belege über den Werth der einzelnen Küpenansätze liegen, soweit uns bekannt ist, in keinem Falle vor.

Nur das hat man durch die Erfahrung erkannt, dass die Überführung des Indigblau in wasserlösliches Indigweisscalcium keine quantitative ist. Es finden Verluste statt, als deren Ursache zweierlei zu vermuten ist.

Erstens soll bei Indigoküpen im Allgemeinen ein Theil des Indigweiss durch zu weit gehende Einwirkung des Reduktionsmittels zerstört werden<sup>7)</sup>. Obgleich man die Natur des hierbei entstehenden Spaltungsproductes nicht kennt, so ist doch die Erscheinung an sich in einzelnen Fällen mit Sicherheit festgestellt. Sie zeigt sich bei der Reduction von Indigo mit Traubenzucker<sup>8)</sup> in der Wärme, ferner schon in der Kälte bei der Einwirkung von Wasserstoff<sup>9)</sup> und von Zink<sup>10)</sup>, wenn sie durch den elektrischen Strom aus der Küpe abgeschieden werden. Was die Küpen der Praxis angeht, so weiss man, dass in der Waidküpe der Indigo durch Gährung seine Färbekraft einbüßen kann<sup>11)</sup>. Von den übrigen Verküpmethoden<sup>12)</sup> ist nur die mit Hydrosulfit<sup>13)</sup> auf Überreduction untersucht worden und hierbei hat sich gezeigt, dass keine Verluste an Farbstoff stattfinden. Über die Zinkstaubküpe aber liegen analytisch begründete Angaben nicht vor, nur vermutungsweise

bis 25 Th. Indigo, 50 bis 100 Zinkstaub, dazu ammoniakhaltiger Guano; Temperatur 65°.

<sup>5)</sup> s. Seltner S. 73, v. Georgievics, Piequet, Hummel-Knecht a. a. O.

<sup>6)</sup> Organische Farbstoffe S. 253, 1890.

<sup>7)</sup> v. Georgievics, Der Indigo, S. 146.

<sup>8)</sup> Schunck, Phil. Mag. IV. 30, 293.

<sup>9)</sup> Goppelsroeder, Darst. d. Farbst. mit Hilfe d. Elektrolyse. S. 75, 1885.

<sup>10)</sup> A. Binz, Z. Elektroch. 1898, V, 107.

<sup>11)</sup> Nach Benoist (Monit. scientif. 1884, 512) beträgt hier die Menge des „Indigo utilisable“ 80 bis 88 Proc.

<sup>12)</sup> Die experimentell sehr exacten Versuche von Ullgren (Lieb. Ann. 136, 96, 1865), denen zu Folge in der Ferrosulfatküpe ein constanter Verlust von 13 Proc. durch Überreduction stattfinden soll, sind theoretisch nicht einwandsfrei gedeutet. Wir beabsichtigen, in einer späteren Publication hierauf zurückzukommen.

<sup>13)</sup> Binz und Rung, diese Zft. 1898, 958.

ausgesprochene, die auf Überreduction deuten und vielleicht das Richtige treffen<sup>14)</sup>. Im Gegensatz dazu steht eine von Forrer mitgetheilte Beobachtung v. Baeyer's<sup>15)</sup>, wonach Indigblau auch beim Kochen mit Zinkstaub und Natronlauge nicht weiter als bis zum Indigweiss reducirt wird; indessen wirken Zinn und Salzsäure zerstörend ein.

Die zweite Ursache für Farbstoffverluste in der Küpe besteht angeblich in der schädlichen Einwirkung des Kalkes. Es soll sich neben dem wasserlöslichen neutralen Indigweisscalcium ein basisches unlösliches Salz bilden. Diese Angabe stammt von Berzelius<sup>16)</sup> und gründet sich auf die rein qualitative Beobachtung, dass beim Digeriren von Küpenlösung mit Kalkmilch sich eine citronengelbe Substanz am Boden der Küpe ansammelt. Die Richtigkeit jenes hieraus gezogenen Schlusses bezweifelte Schützenberger<sup>17)</sup> auf Grund praktischer Erfahrungen mit der Ferrosulfat-Kalkküpe. Aber auch hier mangelt das analytische Material zur Entscheidung der Frage, da die Zusammensetzung der Indigweissalze anscheinend noch niemals Gegenstand einer Untersuchung war. Trotzdem gilt zur Zeit das Entstehen von unlöslichem Indigweisscalcium durch Kalküberschuss auf die Autorität von Berzelius hin vielfach als Thatache, die der Färber zu beobachten habe<sup>18)</sup>.

Da in der Praxis des Färbers das in Wasser gelöste Indigweisscalcium eine der wichtigsten Substanzen ist und unsere Kenntniss von ihrer Darstellung und ihrem Verhalten in einigen wesentlichen Punkten auf rein empirischer Basis beruht, wie im Vorigen gezeigt wurde, so haben wir den Versuch gemacht, die genannten Unklarheiten nach Möglichkeit zu beseitigen, um damit die Frage<sup>19)</sup> nach dem rationellsten Verküpmverfahren der Lösung näher zu bringen. Es handelt sich also insbesondere darum, zu entscheiden:

1. Welches Mengenverhältniss von Indigo, Zinkstaub und Alkali, welche Reactionsdauer und welche Temperatur geben die grösste Ausbeute an gelöstem Indigweisscalcium?

2. Unter welchen Bedingungen finden Verluste durch Überreduction statt und wie gross sind diese Verluste?

<sup>14)</sup> Grossmann, Journ. Chem. XVII, 1109, 1898; d. Zeitschr. 1899, 116.

<sup>15)</sup> Ber. deutsch. 1868, 17; 1884, 975.

<sup>16)</sup> Lehrb. d. Chemie VII. 209, 1838.

<sup>17)</sup> Traité des mat. color. II. 574, 1867.

<sup>18)</sup> Hummel-Knecht, Färberei und Bleicherei 1888 S. 217. v. Georgievics a. a. O. S. 55 und 147; Leipziger Monatsschr. f. Textilind. 1898, 86.

<sup>19)</sup> S. unsere erste Mittheilung.

3. In welchem Verhältniss verbindet sich Indigweiss mit Kalk in Lösung, und gibt es ein in Wasser unlösliches basisches Indigweisscalcium?

Zur Beantwortung dieser Fragen untersuchten wir zunächst die Ätznatronküpe mit Zink als Reductionsmittel, da ein Studium der Reaction ohne die durch Kalk verursachten Complicationen gerade zur Beurtheilung der Zinkkalkküpe nötig erschien.

Die hierbei angewandte analytische Methode war der bekannten Reductionsmethode mit Natriumhydrosulfit zur Werthbestimmung des Pflanzenindigos nachgebildet, hatte aber doch wegen der Eigenart der Zinkstaubreduction eine in Vielem neue Versuchsanordnung.

Ein Glasgefäß *A* (Fig. 109) von ausgemessenem Inhalt mit einer Marke dicht unterhalb des Randes wird nach Einbringung des Indigos, des mit Wasser angeteigten Zinkstaubes und des Alkalis mit Wasser bis zur Marke gefüllt und dann durch Aufsetzen des Schlauchstückes *S*, des Steigrohres *R*, des Gummischlauches *G* und das Wasser *W* geschlossen. Aus *S*, *R* und *G* wird vorher mit Leuchtgas die Luft verdrängt. Das Steigrohr trägt dem durch Wasserstoffentwicklung verursachten Schäumen Rechnung.

Die Verküpfung findet also unter vollkommenem Ausschluss der Luft statt, eine Reoxydation des einmal gebildeten Indigweiss ist nicht möglich. Von Zeit zu Zeit wird das Schlauchstück *S* zugeklemmt und das Gefäß auf den Kopf gestellt, so dass eine gründliche Durchmischung der Reagentien erfolgt. Zur Bestimmung der Menge des gebildeten Indigweissalkalis wird ein eingeschmolzenes, enges, bis dahin durch den Quetschhahn *Q* geschlossenes Glasrohr mit der Spitze einer vorher mit Leuchtgas gefüllten Bürette oder besser einer Knudsen'schen Pipette<sup>20)</sup> in Verbindung gebracht und dann durch Ansaugen der Küpe eine Probe entnommen, unter gleichzeitigem Ansetzen von *G* an die Gasleitung. Die zu analysirende Lösung fängt man unter Nachströmen von Leuchtgas durch den Zweiweghahn der Knudsen'schen Pipette in einem geräumigen Kolben auf und oxydirt sie durch Umschwenken. Ist das Alkali der Küpe

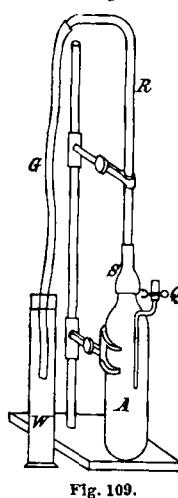


FIG. 109.

drängt. Das Steigrohr trägt dem durch Wasserstoffentwicklung verursachten Schäumen Rechnung.

Kalk, so empfiehlt es sich, den Kolben vorher mit so viel Wasser zu füllen, als dem Vierfachen des Pipetteninhaltes entspricht. Auf diese Weise bleibt das bei der Oxydation sich ausscheidende Calciumhydroxyd in Lösung, anderenfalls vereinigt es sich mit dem Indigotin zu festen Krusten, welche die Genauigkeit des Resultates beeinträchtigen können.

Die völlig oxydierte Küpenprobe wurde durch ein gewogenes Filter filtrirt, das Indigotin auf dem Filter mit Salzsäure, dann gründlich mit heissem Wasser gewaschen, bei  $110^{\circ}$  getrocknet und gewogen. Das Ansäuern fand also nach der Filtration statt, da es nicht ausgeschlossen erschien<sup>21)</sup>, dass das Product der etwaigen Überreduction durch Säurezusatz ausfallen und somit beim Indigotin bleiben konnte. Wir erwähnen diese Vorsichtsmaassregel, um unsere Resultate als einwandsfrei zu kennzeichnen, im Übrigen erwies sie sich im Laufe der Arbeit als überflüssig, da selbst, wenn Überreduction stattfindet, mit Säure kein Niederschlag entsteht.

Bei der Analyse von Zinknatronküpen muss das Filter mit dem Indigotin verascht und der selbst bei gründlichem Auswaschen stets gefundene Rückstand von Zinkoxyd von dem Gesammtgewicht abgezogen werden. Die Zinkkalkküpe dagegen enthält kein Zink in Lösung.

Die Resultate wurden berechnet aus der Menge des zur Küpe verwandten und des wiedergewonnenen Indigotins, dem Volumen der ganzen Küpe und der analysirten Küpenprobe. Vom Volumen der ganzen Küpe wurde das des Küpenschlamms<sup>22)</sup> abgezogen.

Die Versuche wurden mit „Indigo rein B. A. S. F. 20 proc. Teig“ angestellt. Der Trockenrückstand ergab nach der Permanaganatmethode analysirt 97,9 Proc. Indigotin. In dem Teig ist der Trockengehalt so bemessen, dass 100 Th. genau 20 Th. reines Indigotin enthalten.

<sup>21)</sup> Als Product der Überreduction wird Dioxindol angegeben (Anschütz-Richter, Org. Chemie 1898, II, 508). Hieraus kann durch Oxydation Isatin entstehen und dieses ist in Säure unlöslich.

<sup>22)</sup> Es dürfte schwer sein, das Volumen des aus Zink, Zinkhydroxyd und Calciumhydroxyd bestehenden Küpenschlamms mit absoluter Genauigkeit zu bestimmen. Es lässt sich aber ohne nennenswerthen Fehler berechnen, wenn man für jedes der Küpe zugegebene Gramm Zinkstaub 0,14 cc und für 1 g Calciumhydroxyd 0,5 cc, also 0,66 cc für das Gramm Atzkalk vom Volumen der ganzen Küpe abzieht. Es ergibt sich dies aus dem spec. Gewicht des Zinkes und des Kalkes (s. Dammer, Anorg. Chem. II, 295, 1894). Der an das Indigweiss gebundene und in Lösung gegangene Kalk geht von der Menge des Küpenschlamms ab.

<sup>20)</sup> Chemzg. 1897, 637.

Wo es sich um die Auffindung des Productes der Überreduction im Filtrat der oxydirten Küpe handelte, wurde trockenes, synthetisches Indigotin der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning verwandt. Diese Substanz kann als fast chemisch rein angesehen werden. Die Analyse ergab 99,5 Proc. Indigotin und eine Spur Asche.

Die Resultate der Versuche sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

In beiden Reihen ist die Indigomenge ungefähr constant gelassen, ebenso die Temperatur, welche die des Versuchsraumes war. Die Mengen des Zinkes, des Alkalies und die Zeit sind variirt.

Ein Blick auf Analysen 3, 4 und 5 zeigt, dass mit ungefähr gleichen Theilen aller Reagentien sich eine ziemlich gute Ausbeute erreichen lässt, falls die Küpe 48 Stunden steht (3), und dass diese Ausbeute mit der

*Tabelle I.*  
Reduction mit Zinkstaub und Natronlauge.

No. des Küpen-ansatzes	Mit Wasser in 100 cc			Zeit, Stunden	Analysirte Küpenprobe	Darin gefundenes Indigotin g	Indigweisgehalt der Küpe in Proc. des angew. Indigo <sup>25)</sup>
	Reines Indigotin <sup>23)</sup> g	Zinkstaub, 72 Proc. met. Zink <sup>24)</sup> g	Ätnatron g				
1	3,23	2	4	48	24,3	0,6141	78,0
2	3,23	3	2	6	25	0,3488	43,0
3	3,23	3	3	48	16	0,4614	88,9
4	3,12	3	3	6	25	0,4176	51,5
5	3,12	3	3	48	25,9	0,7885	93,9
6	3,23	3	4	90	10	0,3019	96,4
7	3,23	3	4	110	10	0,3047	97,3
8	3,23	3	6	48	25,9	0,7966	94,8
9	3,23	5	3	48	19,4	0,5993	95,2
10	3,23	3	4	216	25,9	0,8195	97,6
11	3,23	3	6	6	24,9	0,5145	63,7
12	3,23	3	6	48	25	0,7749	95,6
13	3,42	5	3	48	10	0,3341	97,1
14	3,11	6	6	48	10	0,3039	96,8
15	0,272	0,3	0,8	48	10	0,3029	96,5
16	0,272	0,3	0,8	26	68,1	0,1379	74,4
17	0,272	0,5	0,8	72	30,9	0,0695	82,7
18	0,272	0,6	0,8	24	30,3	0,0702	85,2
19	0,272	0,6	0,8	72	30	0,0704	86,3
20	0,272	0,6	4,0	72	34,5	0,0800	85,3
21	0,272	1,5	0,8	48	30	0,0738	90,4
22	0,272	1,5	4,0	72	27	0,0665	90,5
23	0,272	1,5	4,0	48	24	0,0588	89,9
24	0,272	1,5	4,0	48	36,5	0,0881	88,6
25	0,272	1,5	4,0	48	50	0,1235	90,6
26	0,272	1,5	4,0	48	50	0,1225	89,9

Küpenansätze 1 bis 10 entsprechen der Concentration, wie sie in der Stammküpe der Praxis gebräuchlich ist. Ansätze 11 bis 17 gelten für die Färbeküpe mit rund  $\frac{1}{10}$  des in der Stammküpe enthaltenen Farbstoffs.

<sup>23)</sup> Bei 9, 10 und 17 wurde trockenes Indigotin (Höchst) verwendet, welches vor dem Wägen bei  $110^{\circ}$  getrocknet und dann mit Wasser angeteigt wurde. Alle übrigen Küpen enthielten Indigoteig B. A. S. F. Der Teig des Handels wurde mit Wasser verdünnt und vor dem Gebrauch gründlich auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Dann wurden jedesmal 50 cc mit der Knudsen'schen Pipette entnommen und zum Küpenansatz verwandt. Die in 50 cc enthaltenen Mengen differieren, falls gehörig geschüttelt worden ist, nur um 1 bis 4 mg, wie sich bei wiederholten Trockenbestimmungen ergab. Von dem Trockengehalt wurden 2,1 Proc. (s. o.) als Verunreinigung abgezogen und auf diese Weise obige Zahlen erhalten.

Zeit (4 und 5) noch um ein Geringes zunimmt, ohne jedoch 100 Proc. zu erreichen. Sinkt die Menge des Zinkes (1) oder des Ätnatrons (2) oder die Zeit (Ansatz 3 nach 6 Stunden), so sinkt auch die Ausbeute.

Hier erhebt sich die Frage, lässt sich durch Steigern von Zink, Alkali und Reac-

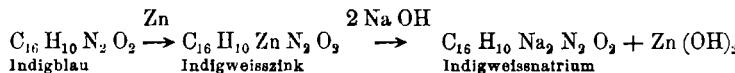
<sup>24)</sup> Durch besondere Versuche wurde festgestellt, dass der Zinkstaub in der Küpe nur nach Maassgabe seines Metallgehaltes wirkt, was bekanntlich nicht bei allen seinen Reactionen der Fall ist (s. Bamberg, Ber. deutsch. 1894, 1549).

<sup>25)</sup> Berechnet nach Abzug des Schlammvolumens von 100 cc Gesamtküpe.

<sup>26)</sup> Diese Küpe wurde in einem 500 cc Gefäß angesetzt mit 1,360 g Indigo, 7,5 g Zinkstaub, 20 g Ätnatron. Diese Zahlen sind der Übersichtlichkeit halber in der Tabelle auf eine 100 cc haltende Küpe reducirt.

tionsdauer über die in 3, 4 und 5 gegebene Norm die Ausbeute bis auf 100 Proc. erhöhen? Aus den folgenden Küpenansätzen geht hervor, dass dies nicht zu erreichen ist: weder durch concentrirteres Alkali (6, 7, 8), noch durch Verlängerung der Reactionsdauer (7), noch durch Zugabe von Zinkstaub in steigenden Mengen (9 und 10). Ein gleichzeitig angewandter Überschuss von Zinkstaub und Alkali (Ansatz 10) hat sogar einen merklichen Abfall der Ausbeute zur Folge.

Bei der Concentration der Färbeküpe (11 bis 17) sind die Ausbeuten erheblich niedriger als in der Stammküpe, bei den vier ersten Ansätzen wahrscheinlich deshalb, weil bei der geringen Concentration des Alkalis die Reduction eine unvollkommene ist. Gleiche Mengen Indigo und Zinkstaub, welche in Ansatz 3 rund 94 Proc. gaben, genügen in 11



und 12 zur Verküzung von nur 74 und 83 Proc. des angewandten Indigotins. Verdoppelter Zinkzusatz (13, 14) ändert daran wenig, erst das Fünffache des Reductionsmittels (16), oder an Stelle davon die fünfache Menge Alkali (15) liefern eine Ausbeute von rund 90 Proc. Die daraus sich ergebende Erwartung, dass bei gleichzeitiger Steigerung von Alkali und Zink auf das Fünffache die Ausbeute 90 Proc. überschreiten werde, erfüllt sich aber nicht (17), ebensowenig wie vorher in Ansatz 10. In diesen Fällen hat Überreduction stattgefunden, wofür sich weiter unten der analytische Beleg findet.

Bei der Durchführung obiger Versuchsreihe trat eine Erscheinung hervor, die als Charakteristikum der Indigoküpe bis jetzt noch nicht beschrieben, dabei aber für das Zustandekommen der Reduction durch Zinkstaub von ausserordentlicher Bedeutung ist. Das ist die Eigenthümlichkeit von fein vertheiltem Indigo, in reinem Wasser dauernd suspendirt zu bleiben, bei Zusatz von wenigen Tropfen Alkalilösung aber quantitativ zu Boden zu sinken. Dieser Vorgang hat nichts mit der chemischen Natur des Indigos zu schaffen, erfolgt vielmehr nach einem physikalischen, von Bodländer<sup>27)</sup> entdeckten Gesetze, bei suspendirten Körpern im Allgemeinen. Für die Reduction des Indigos durch Zinkstaub ist diese Erscheinung deshalb von Wichtigkeit, weil erst durch das Absitzen der Farbstoff mit dem am Boden der Küpe liegenden Metall in Berührung kommt und dadurch erst die Möglichkeit der Reduction gegeben wird. Das lässt sich beweisen durch

<sup>27)</sup> Nachr. d. Kgl. Ges. d. Wissensch. zu Göttingen 1893, 267.

den Versuch, eine Zinkstaubküpe auf der Schüttelmaschine darzustellen oder unter Hindurchleiten eines kräftigen Wasserstoffstromes. In beiden Fällen wird die Berührung von Indigo und Zink erschwert und die Reaction verläuft infolge dessen langsamer als bei ruhigem Stehen des Gefässes und gelegentlichem Umrühren. Die Beobachtung dieser Erscheinung und ihr Vergleich mit dem Bilde der elektrolytischen Wasserstoffentwicklung bei Gegenwart von Indigo<sup>28)</sup>, wobei letzterer in die Höhe gewirbelt und nur unvollkommen reducirt wird, hat zu der experimentellen Lösung des Problems der elektrolytischen Küpe geführt<sup>29)</sup> und weiter zu dem Schluss, dass es wahrscheinlich überhaupt nicht der Wasserstoff ist, welcher die Küpenbildung veranlasst, sondern das Zink unmittelbar im Sinne des Reactionsschemas:

Gegen diese Theorie lässt sich einwenden, dass möglicherweise dem Zinkstaub eine ganz ausserordentliche, bisher nicht erkannte Fähigkeit zukommt, Wasserstoff auf sich zu verdichten und zu activieren und dass deshalb durch Vermittlung des Zinkstaubes der Wasserstoff energischer auf Indigotin einwirkt als bei der Entwicklung durch den galvanischen Strom. Versuche zur Prüfung dieses Einwandes sind im Gange. Obwohl vor ihrem Abschluss eine endgültige Entscheidung der Frage nicht möglich ist, so sei doch der Hinweis darauf gestattet, dass die Theorie der unmittelbaren Addition des Zinkes an den Indigo mit den Zahlen von Tabelle I in bestem Einklang steht. Misst man nämlich das Volumen des Wasserstoffes, der von Zinkstaub und Natronlauge bei Abwesenheit von Indigo entwickelt wird, so findet man viel weniger, als dem von der gleichen Menge Zinkstaub und Alkali reducirten Indigo äquivalent ist.

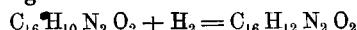
Es wurden z. B. 0,3 g Zinkstaub und 0,8 g Ätznatron genau in derselben Weise zusammengebracht wie in Küpe 12, aber ohne Indigo. Das Reactionsgefäß wurde mit einer Hempel'schen Bürette verbunden und 72 Stunden unter häufigem Umschütteln stehen gelassen. Der während dieser Zeit entwickelte Wasserstoff, bei gewöhnlichem Druck und Zimmertemperatur gemessen, betrug 2,3 cc. Das während der gleichen Zeit verküppte Indigotin (Küpe 12) betrug 82,7 Proc. von 0,272 g, äquivalent 0,0017 g Wasserstoff = 19 cc.

<sup>28)</sup> Goppelsroeder, Dingl. 1884, 251, 465; 253, 245.

<sup>29)</sup> A. Binz, Z. Elektr. 1898, 5, 103.

Bei einem zweiten Versuch entwickelten 3 g Zinkstaub und 2 g Ätznatron bei 6 stündigem Stehen 3,4 cc Wasserstoff. Unter denselben Umständen (Küpe 2) wurden 1,395 g Indigweiss gebildet, entsprechend nicht weniger als 118 cc Wasserstoff.

Die Reactionsgeschwindigkeit in der Zinkstaubküpe erscheint hiernach nicht als Function der Wasserstoffentwickelung, wie es die Gleichung:



verlangt, trotzdem muss sie abhängig sein von der Menge des Zinkstaubs und der Stärke der Natronlauge, falls die Indigoreduction wirklich in den zwei Phasen verläuft, wie sie das oben aufgestellte Reactionsschema zum Ausdruck bringt. Hiermit stimmen die Zahlen von Ansätzen 2, 3 und 8, wenn man die nach je 6 Stunden erhaltenen Ausbeuten mit einander vergleicht.

*(Schluss folgt.)*

### Bericht über neue Apparate der Firma Alt, Eberhardt & Jäger in Ilmenau.

Von

Dr. Heinrich Göckel.

1. Rückflusskühler für Bechergläser (D.R.G.M. 112561) nach Dr. Göckel (Fig. 110). Für Arbeiten in Laboratorien ist es sehr wünschenswerth, ein längeres Kochen von Chemikalien am Rückflusskühler in Bechergläsern vornehmen zu können, welch' letztere bisher keine Verwendung fanden, weil ein passender Kühler fehlte. In Bechergläsern lässt sich gegenüber Koch- und

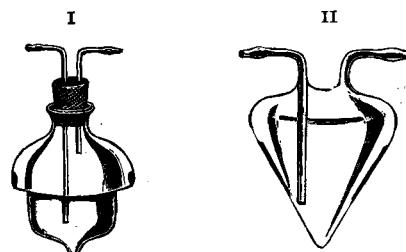


Fig. 110.

Erlenmeyerkolben insofern vortheilhafter arbeiten, als beim Kochen am Rückflusskühler eine erstarrende oder der Gefässwandung anhaftende Masse erhalten werden kann, die sich bei Gefässen mit engem Hals nur schwer aus denselben entfernen und kaum quantitativ gewinnen lässt. Aus Bechergläsern kann man eine solche Masse leicht mit dem Spatel ohne Verlust herausholen. Auch die Form des Kühlers bedingt Vortheile, indem z. B. bei Sublimationen Krystalle sehr schwer aus röhrenförmigen Kühlern zu entfernen sind,

während bei dem neuen Kühler ein einfaches Abstreichen genügt. Der Kühler, der ohne Hülfe von Kork oder Gummi, die u. U. von Dämpfen angegriffen werden könnten, auf die Bechergläser aufgesetzt wird, besitzt bei seiner kleinen handlichen Form grösste Kühlwirkung, so dass die flüchtigsten Substanzen wie Äther und Petroläther ohne Gefahr und ohne Verlust stundenlang darin erhitzt werden können.

Der Kühler wird nach zwei Prinzipien gefertigt. Bei Construction I verläuft der untere Theil cylindrisch, so dass derselbe in ein Becherglas bestimmter Grösse eingesetzt werden kann. Für Bechergläser ohne Ausguss wird der Kühler mit einer oder mehreren Einkerbungen versehen, um die nöthige Verbindung des Innern des Becherglases mit der Luft behufs Vermeidung von Ueberdruck herzustellen.

Construction II macht den Kühler infolge seiner konischen Form für Bechergläser verschiedener Grösse verwendbar. Die nöthige Communication mit der Luft wird hierbei durch in den Konus eingedrückte Rillen hergestellt.

Die Kühler nach obigen zwei Prinzipien werden in beliebiger Form gefertigt, und können die Röhrentheile angeschmolzen, eingeschliffen oder auch mit Kork und Gummi befestigt werden.

2. Trichter zur sicherer Festlegung von Filterplatten bei der Filtration unter verminderter Druck (D.R.G.M. 112560) nach F. Jäger (Fig. 111). Bei der Filtration unter verminderter Druck ist es ein grosser Übelstand, dass die verwendeten Filterplatten sich vielfach schräg legen und so ein regelrechtes Ansaugen verhindert wird; selbst der abgeschrägte Rand der Platten sichert nicht eine normale Lage derselben, wenn die Trichterwandungen innen nicht äusserst regelmässig verlaufen. Namentlich bei der Verwendung grosser Filterplatten wird sich dieser Übelstand zeigen. Die Trichter sind deshalb mit einer bez. mehreren Nuten versehen worden, in welche Filterplatten von entsprechender Grösse sicher und unverrückbar eingelegt werden können. Hierdurch wird auch erreicht, dass unter Benutzung desselben Trichters bei nur einmaligem Aufgiessen die zu filtrirende Flüssigkeit mehrere Filter zu passiren hat. Zwischen die Filterplatten können ferner bequem alle möglichen Filtermassen wie Sand, Asbest, Glaswolle eingebracht werden.

3. Pyknometer mit eingedrückten Wandungen zur möglichst schnellen