

gewisse Menge Sauerstoff aufzunehmen vermag, eine Erkenntniss, die wir uns nun nachgerade sozusagen an den Schuhen abgelaufen haben.

Wenn in Kissling's Tabelle 2 bei I bis III die Gewichtszunahme umgekehrt proportional dem Mineralölzusatz ausfällt, so ist dies infolge der Inaktivität der Mineralöle dem Sauerstoff gegenüber erklärbar, aber in IV und V bei noch grösserem Zusatz von eben demselben dünnflüssigen Mineralöl ist die Gewichtszunahme wieder höher. Gewiss eine auffallende Erscheinung, und Kissling legt ihr auch eine grosse Bedeutung bei, indem er erklärt, dass bei der 50 Proc. des dünnflüssigen Mineralöles enthaltenden Mischung die Diffundirbarkeit des Sauerstoffs in das Öl am meisten begünstigt wird. Betrachtet man aber die Tabellen genauer, so sieht man, dass die erhaltenen Resultate nicht so ohne Weiteres vergleichbar sind, wenn auch Kissling wiederum behauptet: „Wenn man die Zahlen der beiden Tabellen überblickt, so wird man den Eindruck erhalten, dass die mittels des von mir in Vorschlag gebrachten Prüfungsverfahrens erhaltenen Ergebnisse durchaus vergleichbar sind.“ Versuche I bis III Tab. 2 nämlich sind zu einer anderen Zeit angestellt worden als IV und V, ebenso VI bis IX. Zu der Zeit, 2. bis 7. August, wo die auffallend hohen Zahlen für die Mineralölmischung erhalten wurden, war auch das gekochte Leinöl zu derselben Zeit Tab. 1 III und IV zu höheren Zahlen gelangt als wie bei den anderen zu anderen Zeiten angestellten Versuchen, so dass man wohl das Eingreifen von begünstigenden Einflüssen bez. durch die Witterung vermuthen kann, welch' letztere allerdings nach Kissling „getrost zu vernachlässigen“ wäre, eine Behauptung, mit der er wohl einzige allein dasteht. Die Ergebnisse von IV und V stehen somit nicht im Zusammenhang mit I bis III, und da von I bis III die erhaltenen Zahlen mit der Zunahme des Mineralölzusatzes abnehmen, so wäre die höhere Sauerstoffzahl in IV, V nur dann auffallend gewesen, wenn dieser Versuch zu gleicher ebenderselben Zeit wie bei I bis III angestellt worden wäre. Da er aber diesen gegenüber ganz ausser Zusammenhang steht, hat er nicht viel zu sagen. Jedenfalls aber wären Controlversuche sehr nöthig gewesen, und die Erklärung der höheren Sauerstoffzahl durch die Diffusion des dünnflüssigen Mineralöls ist somit noch sehr in Zweifel zu ziehen.

Aber soll man denn, abgesehen von der Vergleichung der Versuche selbst, aus den erhaltenen Zahlen folgern, dass Leinöl bei

starkem Mineralölzusatz besser trocknet? Denn Kissling sagt ja: „Man kann sich sehr wohl vorstellen, dass diejenige Probe gekochten Leinöls, bei der sich die grösste Gewichtszunahme und schnellste Hautbildung zeigt, auch den grössten Gebrauchs-werth besitzt.“ Das heisst mit anderen Worten gesagt: Dasjenige Öl oder derjenige Firniß, welcher am schnellsten trocknet, besitzt auch die höchste Gewichtszunahme. Dass nun letzteres nicht der Fall ist, sondern höchste Gewichtszunahme und schnellstes Trocknen diametral zu einander stehen, habe ich bereits in der Einleitung bemerkt, und auch Weger (Chem. Rev. 1898, 213 Tab. B) sagt für „geblasene“ Leinöle etwas Ähnliches. Die geblasenen Leinöle trockneten meist schneller, nahmen aber weniger Sauerstoff auf als die rohen Öle. Oder soll man aus den Zahlen vielleicht folgern können, dass Mineralöle Sauerstoff aufnehmen? „Gewiss nicht!“ Auch lässt sich aus ihnen nicht erkennen, ob ein Leinöl mit Mineralöl vermischt ist und bis zu welchem Grade die Verfälschung geht. Man sieht also, die Kissling'sche Methode hat keine Bedeutung, obwohl Kissling versichert, dass die Genauigkeit der Zahlen eine ziemlich grosse sei. Was nützen aber Zahlen, aus denen man weder für Wissenschaft noch für Technik Schlüsse ziehen, bez. eine Methode begründen kann?

[Schluss folgt.]

### Über die Zinkstaubküpe.

(Zweite Mittheilung über Indigo-färberei.)

Von

A. Binz und F. Rung.

[Schluss von S. 494.]

Im Einklang mit unserer Auffassung von der Küpenbildung haben wir gefunden, dass Natriumamalgam ebenso träge auf Indigo einwirkt, wie elektrolytisch entwickelter Wasserstoff<sup>30)</sup>.

20 g Indigopaste (20 proc. B.A.S.F.) in 100 cc Wasser wurden mehrere Tage mit 70 g Natriumamalgam in Berührung gelassen. Um Erwärmung zu vermeiden, stand das Gefäss in einem zweiten mit Wasser gefüllten. Es bildete sich nicht die Spur einer Küpe. Beim Erhitzen dagegen wird der Indigo reducirt.

<sup>30)</sup> Persoz (Impress. des tissus I. 447, 1846) sagt für alle Reductionsmittel, darunter auch für Natriumamalgam, dass sie in der Wärme den Indigo reduciren. Dass Natriumamalgam nur in der Wärme wirkt und in der Kälte fast gar nicht, wird nicht hervorgehoben. Noch weniger bestimmt drückt sich Schützenberger aus (Traité mat. color. II. 522, 1847).

Bei einem zweiten Versuch wurde eine geringfügige Küpenbildung an den Stellen beobachtet, an denen Indigotheilchen sich zwischen dem Amalgam und dem Glase befanden. Man hat es hier wahrscheinlich mit einer directen Einwirkung des Natriums zu thun, ebenso wie nach unserer Ansicht in der Zinkstaubküpe mit einer solchen des Zinks.

stellt werden, ob es gelingt, aus fertiger Küpenlösung durch Zusatz von gelöschem Kalk eine Indigeweiss enthaltende Verbindung auszufällen, wie Berzelius es angibt. Zu dem Zweck wurden zwei mit Leuchtgas gefüllte Gefäße mit je 450 cc klarer Kalkküpe beschickt und in dem einen Falle 50 cc Wasser zugesetzt, im anderen 50 cc

Tabelle II<sup>31).</sup>  
Reduction mit Zinkstaub und Kalk.

No. des Küpen- ansatzes	Mit Wasser in 100 cc			Zeit, Stunden	Analysierte Küpenprobe	Dariu gefundenes Indigotin g	Indigeweissgehalt der Küpe in Proc. des angew. Indigo
	Reines Indigotin g	Zinkstaub, 72 Proc. met. Zink g	Ätzkalk g				
18	3,34	3	3	48	10 10	0,2677 0,2678	78,4 78,4
19	3,34	3	6	24	10	0,1545	44,3
20	3,34	3	12	24 48	10 10	0,1579 0,1591	43,4 43,8
21	3,34	6	3	48	10 10	0,3000 0,3029 0,3029	87,7 88,5 88,5
22	3,34	6	6	24 48	10 10 10	0,3150 0,3167 0,3181 0,3098	90,2 90,6 91,0 89,7
23	3,34	12	3	48	10 10	0,3094 0,3097	89,6 89,7
24	0,255	0,64	0,7	18 120	25 38	0,0401 0,0632	62,6 64,9
25	0,266	0,61	0,5	48	50	0,0871	65,2
26	0,266	0,30	1	52	50	0,1063	79,4
27	0,266	0,67	1	72	36	0,0828	85,9
28	0,266	0,67	2	72	30	0,0697	86,1

Im Vergleich mit den Daten der Zinknatronküpen zeigen die Zahlen von Tabelle II, dass bei Ersatz des Ätznatrons durch ungefähr äquivalente Mengen Kalk die Ausbeuten an Indigeweiss durchweg geringere sind. Das ergibt sich z. B. aus Ansätzen 3 und 18. Während ferner mit Zink und Natroulauge binnen 48 Stunden rund 97 Proc. verküpft werden können (9 und 10), wurde bei obigen Ansätzen in der gleichen Zeit mit Zink und Kalk als Höchstes 91 Proc. erreicht. Es fragt sich, wo bleibt der Rest? Wodurch wird die Küpenbildung beeinträchtigt?

Da die Ausbeute von Ansatz 18 um rund 34 Proc. sinkt, wenn die Kalkmenge erhöht wird, wie in 19 oder 20, so hat es den Anschein, als schlage der Kalk das Indigeweiss in irgend einer Form nieder, ganz in Übereinstimmung mit der Angabe von Berzelius. Die folgenden Analysen bestätigen diese Annahme aber nicht, denn bei Gegenwart von mehr Zinkstaub (21) sinkt die Ausbeute durch Verdoppelung der Kalkmenge nicht (22).

Zur Erklärung dieser sich scheinbar widersprechenden Ergebnisse musste festge-

Kalkmilch, worin 15 g Ätzkalk. Das erstere Gefäß enthielt in 50 cc 0,246 bez. 0,235 g Indigeweiss. Das zweite Gefäß, welches die Kalkmilch aufgenommen hatte, enthielt nach 24ständigem Digerieren in 50 cc 0,242 bez. 0,242 g Indigeweiss, nach weiteren 24 Stunden in 50 cc 0,235 bez. 0,240 g Indigeweiss.

Eine Schwächung der Küpe durch den Kalkzusatz war also nicht nachzuweisen.

Bei einem zweiten in der Wärme angestellten Versuch zeigte sich zunächst die bisher nicht beobachtete Erscheinung, dass Indigeweisscalciumlösung beim Erwärmen bei ungefähr 80° reichlich gelbe Flocken ausscheidet, die sich rasch absetzen und eine Indigeweissverbindung sein müssen, wie sich aus der Abnahme des Gehaltes der klaren Küpenlösung ergibt. Vor dem Erwärmen: in 10 cc 0,289 bez. 0,291 g Indigeweiss, nach halbständigem Erwärmen bis auf 98° im Wasserbad: in 10 cc 0,272 g Indigeweiss, nach weiterem viertelständigem Erwärmen bei 98°: in 10 cc 0,272 bez. 0,262 g Indigeweiss. Jetzt

<sup>31)</sup> S. hierzu Anm. 23 und 25.

wurden nach Abnahme des mit Leuchtgas gefüllten, auf der Küpe befindlichen Steigrohres (s. oben die Abbildung) rasch 5 g trockenen Calciumhydroxydes in die Lösung geworfen, das Steigrohr wieder aufgesetzt und eine weitere halbe Stunde bei 98° erhitzt. Nach Ablauf dieser Zeit enthielt die Küpe in 10 cc 0,265 g Indigweiss, also gerade so viel wie vor Zugabe des Kalkes.

wie obige Analysen zeigen, nicht berechtigt. Die Gelbfärbung des Kalkes ist eine rein optische Erscheinung, denn irgend ein weisser Gegenstand, in Küpenlösung geworfen, sieht hellgelb aus, z. B. festes Kochsalz oder Stücke eines Thontellers.

Es wurde oben ausgeführt, wie sehr die Reaction in der Zinkstaubküpe von einer innigen Berührung des Farbstoffes und des

Tabelle III<sup>32)</sup>.

No. des Küpen- ansatzes	Mit Wasser in 500 cc			Zeit in Stunden	Gefunden in 50 cc Küpe			Indigweissgehalt der Küpe in Proc. des angew. Indigo	Ätzkalk in Lösung, in Proc. des daran ge- bundenen Indig- weiss
	Reines Indigotin g	Zinkstaub, 72 Proc. met. Zink g	Ätzkalk g		Indigotin g	Ätzkalk g			
29	14,64	15	30	48	1,0796 1,0760	0,150 0,132	70,6 70,3	13,8 12,3	
30	14,64	30	30	24	0,971 1,383 1,383	0,201 0,264 0,252	63,2 90,0 90,0	20,7 19,0 18,2	
31	14,64	30	30	72	1,201 1,198 1,372 1,350	—	78,2 78,0 89,3 87,9		
32	14,64	30	60	72	1,456 1,446	—	91,0 90,4		
Mit Wasser in 5000 cc									
	Reines Indigotin g	Zinkstaub, umgerech- net auf reines Metall g	Ätzkalk g						
33	100	100	50	30	0,6958 0,9104 0,9128	0,133 0,170 0,167	69,0 89,7 89,9	19,1 18,6 18,3	
34	100	100	100	208	0,8840	0,169	85,9	19,1	
35	100	100	200	208	— 0,9090 0,9049 0,8906	0,169 0,175 0,171 0,168	— 87,1 86,8 85,4	— 19,1 19,2 18,9 18,8	
36	100	100	300	96	0,9344 0,9100 0,9095	0,164 0,178 —	91,7 89,3 89,3	17,5 19,6 —	
37	100	200	100	24	0,9373 0,9351 0,9231	0,169 0,167 0,169	92,0 91,8 90,6	18,0 17,8 18,3	
38	100	200	100	40	0,9196	—	90,3	—	
				96	0,9510 0,9680 0,9690	0,169 0,169 0,169	92,1 93,9 94,0	17,7	
39	100	200	100	165	—	—	—	—	
40	100	200	200	28	—	—	—	—	
41	100	200	200	72	—	—	—	—	

Bei allen diesen Versuchen zeigte sich die von Berzelius beschriebene Gelbfärbung der Kalktheilchen in der Küpenlösung. Der daraus gezogene Schluss betreffend die Bildung eines unlöslichen Indigweissalzes ist aber,

Metalles abhängt. Naturgemäß muss durch ungelöste Kalktheilchen diese Berührung erschwert werden, und wahrscheinlich liegt darin — nicht in einer niederschlagenden chemischen Wirkung des Kalkes — der Grund

<sup>32)</sup> Küpe 30 und 31 enthielt trockenes Indigotin B. A. S. F., 41 ebensolches der Höchster Farbwerke. In allen übrigen Küpen kam Indigoteig 20 proc. B. A. S. F. zur Verwendung. — Bei Küpen 33 bis 40 wurde nicht nach der bisherigen Versuchsanordnung gearbeitet, sondern in grossen Flaschen. Die Ober-

fläche der Küpen war durch Benzol vor Oxydation geschützt. Es wurde häufig umgerührt. — Küpe 41 wurde in einem 500 cc-Gefäß angesetzt. Der Übersichtlichkeit halber sind die Mengen der Reagentien mit 10 multipliziert und unter die 5 Liter-Küpen eingerechnet.

für das Abfallen der Ausbeuten von Küpen 19 und 20 im Vergleich mit 18. Der Kalk wirkt also ähnlich wie bei anderen Reactionen ein Verdünnungsmittel. Daraus erklärt sich auch, weshalb bei einem Überschuss an Zinkstaub (21, 22) die hemmende Wirkung des Kaltes nicht zur Geltung kommt. Dagegen steigt durch weiteren Zinkzusatz (23) die Ausbeute nicht. Es findet, wie unten bewiesen werden wird, Überreduction statt.

Es folgen in der Tabelle die Zahlen, die der Concentration der Färbeküpe entsprechen. Die Ausbeuten sind geringer als in der Stammküpe, ebenso wie bei der Reduction mit Zinkstaub und Natronlauge. Zu bemerken ist die geringere Ausbeute von 24 und 25 im Vergleich mit 26, obwohl in 26 nur halb so viel Reductionsmittel enthalten ist wie in den beiden vorhergehenden Ansätzen. Letztere enthalten augenscheinlich weniger Kalk, als das Fortschreiten der Reaction erfordert. Ansätze 27 und 28 stellen sich 21 und 22 an die Seite: Verdoppelung des Kaltes drückt die Ausbeute nicht herab.

Zur Beendigung der Reaction genügten bei der Temperatur des Versuchsräumes 24 Stunden. Ein längeres Stehenlassen der Küpe (20, 22, 24) vergrösserte die Ausbeute nur um ein Geringes. Möglicherweise kommt die Reduction dadurch zum Stillstand, dass das Zink sich allmählich mit Zinkhydroxyd umkleidet und dadurch inaktivirt wird, da Zinkhydroxyd in Kalkwasser nicht löslich ist<sup>33)</sup>.

Zur Controle der Resultate von Tabelle II wurden zwei weitere Reihen Küpen angesetzt, die eine in fünftmal, die andere in fünfzigmal so grossem Maassstabe als bisher. Die Ergebnisse sind in Tabelle III zusammengestellt.

Im Filtrat der oxydirten Küpen wurde der Kalk bestimmt, um festzustellen, in welchem Verhältniss sich Indigweiss mit ihm vereinigt.

Die Resultate von Tabelle I finden in Tabelle III ihre Bestätigung.

In 29 niedrige Ausbeute wegen Zinkmangels wie in 19. Allerdings macht sich der reductionshemmende Einfluss des Kaltes in diesen beiden Ansätzen in sehr verschiedenem Grade geltend, was wohl auf die ungleichmässige Beschaffenheit des Zinkstaubes und des ganzen Reactionssystems zurückzuführen ist.

Pulverförmiges, mit der Hand angeteigtes Indigo B. A. S. F. (Küpe 30 und 31) wird langsamer verküpft als der käufliche Indigoteig B. A. S. F. Nach 72 Stunden aber sind

die Ausbeuten in diesen Küpen fast genau dieselben wie in Küpe 22, in welcher sich die Reagentien in demselben Mengenverhältniss befinden.

Verdoppelung der Kalkmenge (32) bei Gegenwart von genügend Zinkstaub drückt die Ausbeute nicht herab (vergl. 21 und 22). Ist einmal eine gewisse Menge Zink vorhanden, so liegen die Ausbeuten zwischen 86 und 94 Proc. (34 bis 41), anscheinend gar nicht oder nur wenig beeinflusst vom Kalküberschuss (35, 36, 40, 41); 100 Procent dagegen werden nicht erreicht, trotz Vermehrung des Reductionsmittels (37 bis 41) und Verlängerung der Reactionsdauer bis zu 208 Stunden (34, 35).

Zur Bildung von neutralem Indigweiss-calcium gehören theoretisch auf 100 Theile Indigweiss 21 Th. Calciumoxyd. Die gefundenen Kalkmengen betragen stets weniger, es entsteht also anscheinend saures und neutrales Salz in wechselndem Verhältniss.

#### Die Überreduction.

Wie im Vorstehenden gezeigt wurde, gelingt es in der Zinkstaubküpe nicht, Indigo quantitativ in Indigweiss zu verwandeln, es fehlen im besten Falle 2 bis 3 Proc. an der Ausbeute. Um zu entscheiden, ob der Grund in ungenügender oder in zu weitgehender Reduction liege, wurde der Versuch gemacht, die Reaction durch Erwärmen zu fördern. Dabei ergab sich, dass hierdurch die Ausbeuten abnehmen, und zwar um so mehr, je länger das Erwärmen dauert (Tabelle IV, 42, 43 und 44). Es tritt also Überreduction ein. Dieselbe lässt sich nachweisen durch Titration der oxydirten und nach der Titration angesäuerten Küpe mit Chamäleonlösung. Die Entfärbung des Permanganates konnte bei Küpen 45 und 46 nicht von etwaigen Verunreinigungen des Indigos herrühren, da 100 proc. Substanz (Indigotin Höchst) verwendet worden war. Durch Controlversuche wurde festgestellt, dass der Indigo und die Natronlauge ohne Zink, ebenso Indigo und Zink in Wasser ohne Alkali keine reducirende Substanz lieferten. Letztere war also erst bei dem Verküpungsprocess durch Zerstörung des Indigweiss entstanden<sup>34)</sup>.

<sup>34)</sup> Dass das Filtrat von oxydirten Küpen Chamäleonlösung entfärbt, hat schon Schönbein nachgewiesen (J. prakt. Chem. 81, 16, 1860) und entsprechend seiner Auffassung vom Wesen der Reductionsvorgänge durch die Annahme von Wasserstoffperoxydbildung gedeutet. — Als Endpunkt der Titration wurde bei obigen Versuchen die goldgelbe Färbung der Lösung angenommen, die hier ebenso wie bei der Titration von Indigosulfosäure auftritt und bei der technischen Indigoanalyse als Ende der Reaction gilt.

<sup>33)</sup> Bertrand, C. r. 115, 939, 1892.

Tabelle IV.

No. des Küpen- ansatzes	Mit Wasser in 100 cc			Zeit, Stunden	Tempe- ratur °	Analysirte Küpen- probe cc	Darin gefundenes Indigotin g	$\frac{1}{10} \text{N-Chamäleon}$ verbraucht durch die oxydierte und filtrirte Küpen- probe cc	Indigeweiss- gehalt der Küpe in Proc. des angew. Indigo
	Reines Indigotin g	Zinkstaub 72 Proc. met. Zink g	Ätz- natron g						
42	0,1932	0,5	2	1/4	100	50	0,0805		88,3
43	0,4905	1	3	2	90	50	0,1955		79,7
44	0,4904	1	3	2	90	50	0,1895		77,2
45 (identisch mit 17)	0,272	1,5	4	48	15	50	0,1235	25	90,6
						50	0,1225	25	89,9
46 (identisch mit 10)	3,11	6,5	6	48	15	10	0,3039	1,4	96,8
						10	0,2862		94,7
47	3,00	5	3	1/4	97	10	0,2825		93,5
				2	97	10	0,2260		74,8
						10	0,2254		74,6
Mit Wasser in 100 cc									
Reines Indigotin g	Zinkstaub, umge- rechnet auf 100 Proc. met. Zink g	Ätz- kalk g							
48	2,9	8	6		48	15	10	0,2545	83,8
						10	0,2529		83,2
					2	98	10	0,1776	58,5
							10	0,1746	57,5
Mit Wasser in 5000 cc									
49 (identisch mit 38)	100	200	100		40	15	50	0,9095	89,3
						50	0,9100		89,3
					2 1/2	40	50	0,9025	88,6
						50	0,9010		88,5
					1/2	62	50	0,8890	87,3
						50	0,8890	10,7	87,3
					1 1/2	80	50	0,7880	77,4
						50	0,7870	17,8	77,3
50 (identisch mit 41)	100	200	200	72	15	50	0,9680	29	93,9
						50	0,9690	29	94,0

In Küpe 47 tritt der Fortschritt der Überreduction durch andauerndes Erhitzen deutlich hervor. Das Gleiche zeigt sich bei der nun folgenden Reihe der Kalkküpen. Allerdings ist bei ihnen nicht ausgeschlossen, dass neben der Überreduction auch die durch Wärme verminderte Löslichkeit des Indigeweisscalciums eine Schwächung der Küpenlösung verursacht.

Das Sinken der Ausbeute und der gleichzeitig zunehmende Permanganatverbrauch des Filtrates bei steigender Temperatur kommt auf anschauliche Weise in den Zahlen von Küpe 49 zum Ausdruck.

Ganz auffallend starken Permanganatverbrauch zeigt das Filtrat von Küpe 50, obgleich Erwärmten nicht stattgefunden hatte. Proportionalität zwischen dem Indigoverlust und dem Permanganatverbrauch lassen also die Daten verschiedener Küpenansätze nicht erkennen. Die Titration gibt demnach keinen Anhalt über die Menge des zerstörten Indigeweiss<sup>35</sup>).

Zum Vergleich mit der Zinkstaubwirkung mögen hier noch einige Analysen Platz finden, die vor längerer Zeit auf Veranlassung des einen von uns Herr Crighton in Manchester ausführte. Das Reductionsmittel war eine Lösung von Zinnoxydulnatrium, bereitet aus 50 g Ätznatron, 50 g Zinnchlorür und 650 cc Wasser. Die Reduction fand in verschlossenen Glasgefassen statt, deren Gesamtinhalt (35 cc) zur Analyse verwendet wurde. Die Küpen enthielten keinen Schlamm bis auf eine sehr feine, anscheinend aus Zinnoxydul bestehende Suspension:

<sup>35</sup>) Wahrscheinlich bilden sich dabei je nach den Umständen verschiedene Spaltungsproducte. Das zeigte sich an den verschiedenen Farbe der Filtrate. Dieselbe ist meistens schwach gelblich, nach dem Ansäuern farblos; in 48 jedoch wurde das Filtrat der bei 98° erwärmten und dann oxydierten Probe bei Zusatz von Salzsäure weinrot. Mit Äther liess sich eine rothe Substanz ausschütteln. Kalkwasser gab einen hellblauen Niederschlag.

No. des Küpenansatzes	Indigotin (g)	Zinnoxydul- lösung cc	Zeit Stund.	Temperatur °	Aus der Küpen- lösung wieder- gewonnenes Indigotin g	Indigowiss- schaftliches Gehalt der Küpe in Proc. des ausgew. Indigo
51	0,3591	35	2	80	0,3480	96,9
52	0,6530	35	2	88	0,6435	98,5
53	0,4530	35	20	15	0,4475	98,8

Diese Zahlen zeigen, dass Zinnoxydulnatriumlösung selbst in der Wärme keine nennenswerthe Überreduction veranlasst, ebenso wenig wie Hydrosulfatlösung, dass also die ungünstige Wirkung des Zinkstaubes diesem Reductionsmittel eigenthümlich ist.

Wieviel Farbstoff in der Zinkstaubküpe verloren gehen kann, wenn natürlicher Indigo angewandt wird und nicht, wie bei unseren Küpenansätzen, künstlicher, wäre durch eine besondere Untersuchung festzustellen. Die Verluste können dabei möglicherweise grössere sein; wir vermuten das auf Grund der Daten eines Falles aus der Praxis, die uns von Herrn Gnehm gütigst zur Verfügung gestellt wurden. Es handelte sich um die Reinigung von Rohindigo zur Indigocarmindarstellung, und es wurden zu dem Zweck 250 k Indigo dreimal 24 Stunden mit 200 k gebranntem Kalk, 146 k 70 proc. Zinkstaub und 15 bl Wasser auf 50° erwärmt. Die Küpe wurde darauf in der Filterpresse vom Schlamm befreit, letzterer mit 80 k Zinkstaub und 50 k Kalk, dann noch einmal mit 46 k Zinkstaub und 25 k Kalk, jedesmal bei 50° 12 Stunden lang extrahirt und jedesmal durch Filtration abgeschieden, und schliesslich aus den Filtraten durch Zusatz von Salzsäure und Durchleiten von Luft das Indigotin ausgefällt. Bei dieser sorgfältigen Extraction des Schlammes konnte in ihm kein Farbstoff zurückbleiben, dennoch ergaben sich stets erheblich geringere Ausbeuten an reinem Indigotin, als nach der Analyse des verküpften Rohindigo zu erwarten war. Sie betragen bei billigen Kurpahsorten (30 bis 45 Proc. Indigotingehalt) 75 bis 80 Proc., bei besseren Java- und Bengalmärkten (60 bis 65 Proc.) etwas mehr, höchstens aber 90 Proc. Die Grösse der Verluste scheint also im Zusammenhang zu stehen mit dem Gehalt des Rohindigos an Verunreinigungen; diese selber oder ihre durch Zinkstaubwirkung entstandenen Umsetzungsproducte können vermutlich eine zerstörende Wirkung auf den verküpften Farbstoff ausüben.

<sup>36)</sup> Aus Kalle'schem Salz bereitet und sorgfältig gereinigt; zeigte nach der Permanganatmethode analysirt einen Gehalt von 99,7 Proc. Indigotin.

Wir glauben, dass der referierte Fall einen wichtigen Fingerzeig liefert für die bekanntlich immer noch strittige Frage, ob es öconomischer sei, billige und minderwertige Indigosorten zu verküpen oder theuere und gute. Ist unsere Deutung die richtige, dann müsste reines Indigotin augiebiger sein als Rohindigo.

Als Ergebniss dieser Arbeit betrachten wir in Bezug auf die erste der aufgeworfenen Fragen die Festsetzung der für die Zinkstaubküpe günstigsten Reactionsbedingungen, wie sie aus dem analytischen Material hervorgehen. Wir überlassen dem Leser den Vergleich unserer Zahlen mit den verschiedenen in der Einleitung referirten Küpenansätzen der Praxis.

Betreffs der Reactionsgeschwindigkeit hat sich ergeben, dass durch eine gegebene Menge Zinkstaub bedeutend mehr Indigo reducirt wird, als dem aus derselben Menge Zinkstaub bei Abwesenheit von Indigo entwickelten Wasserstoff äquivalent ist.

Die übrigen für die Indigoreduction wichtigen Punkte werden sich erst durch einen Vergleich der Zinkstaubküpe mit der Ferrosulfat- und Hydrosulfatküpe endgültig aufklären lassen. Mit einer dahin zielenden Untersuchung sind wir beschäftigt. Wir geben daher einstweilen unter Vorbehalt folgende Zusammenfassung unserer analytischen Befunde in Bezug auf die zweite und dritte der in der Einleitung aufgeworfenen Fragen:

In der Zinkstaubküpe findet bereits in der Kälte merkliche Überreduction statt, die beim Erwärmen zunimmt. Die Ausbeuten sind daher nie höher als 97 Proc., falls Natronlauge das Alkali ist. Das Product der Überreduction lässt sich durch Chamäleon leicht qualitativ, nicht aber quantitativ im Filtrat der oxydirten Küpe nachweisen.

Ist das Alkali der Küpe Kalk, so betragen die Ausbeuten im besten Falle rund 92 Proc. Ein Überschuss von Kalk hindert mechanisch die Berührung des Indigos mit dem Zink, durch welche allein die Reaction zu Stande kommt. Aus diesem Grunde kann Kalk die Verküpfung beeinträchtigen. Die Bildung eines unlöslichen Indigowisscalciumsalzes ist analytisch nicht zu constatiren.

Indigowiss löst sich in Kalkwasser in wechselnden Mengen entsprechend einem sauren und neutralen Salz. Die Lösungen trüben sich beim Erwärmen.

Bei dieser Arbeit wurden wir von Herrn Dr. Th. H. Schumacher auf das beste unterstützt, wofür wir demselben auch an dieser Stelle unseren Dank sagen.

Bonn, chemisches Institut der Universität, und Siegfeld, bei Rolffs & Co.