

gleichfalls eine sehr starke capillare Steigkraft besitzt.

In der Hauptsache stimmen die Resultate unserer Versuche mit den Beobachtungen überein, welche Fr. Goppelsröder bei seinen eingehenden Experimentaluntersuchungen über Capillaritätswirkungen gelöster Stoffe und deren Anwendung auf die Capillaranalyse gemacht hat⁵⁾. Insbesondere erklärt sich damit auch das zuletzt erwähnte rasche Aufsteigen des im rohen Anilin enthaltenen gefärbten Körpers. Auch im Übrigen enthält die interessante Arbeit eine Reihe wichtiger Ergebnisse über die verschiedene Capillarität einzelner Bestandtheile des rohen Petroleums, besonders auch der Pyridinbasen, und verdient überhaupt für Studien auf dem Gebiete der Capillaritätswirkungen vollste Beachtung.

Versuche mit anderen Filtrirmaterialien, wie z. B. Infusorienerde, Gemenge von Sand mit Infusorienerde etc., ergaben keine deutliche Trennung des Petroleums in leichte und schwere Theile; nur ein Gemisch von Sand und Thon zeigte geringe Differenzen in der Dichte der austretenden Öle. Wir glauben, dass der Erzielung von brauchbaren Resultaten speciell der Umstand erschwerend im Wege stand, dass diese Materialien uns nicht in annähernd so gleichmässiger Mahlung und Körnung zu Gebote standen, wie das Aluminiummagnesiumhydrosilicat.

Die Versuche sollen im hiesigen Laboratorium fortgesetzt werden.

Der aus den Versuchen von Day vielfach abgeleiteten Annahme, dass die verschiedenen natürlichen Erdöle durch ähnliche Capillarfiltration durch poröse Erdschichten sich differenzirt haben sollen, können wir nicht vollständig beipflichten. Es ist ja wohl möglich, dass in einzelnen Fällen von einem ursprünglichen Bildungsort aus eine Trennung und Wanderung leichter Theile nach einer mehr oder weniger entfernten Lagerstätte stattgefunden hat und dass auch, falls die Communication nachträglich unterbrochen oder erheblich erschwert wurde, eine locale dauernde Absonderung leichter von schweren Ölen eingetreten ist. Sofern jedoch die ursprüngliche Communication erhalten blieb, musste auch entgegen der ursprünglich durch Capillarität bewirkten Separation ein durch Diffusion, wenn auch nur ganz allmählich, herbeigeführter Wiederausgleich stattfinden. Es ist ausserdem die chemische Natur der Erdöle verschiedener nahegelegener Fundstätten qualitativ oft so verschieden, dass an gemein-

schaftlichen, unter völlig gleichen äusseren Bedingungen stattgehabten Ursprung nicht gedacht werden kann.

Dass dagegen Veränderungen in dem allgemeinen Charakter des Erdöls bei der Filtration durch Erdschichten vor sich gehen, ist unseres Erachtens eine vollberechtigte, indessen schon seit Jahren gemachte Annahme, und wir stimmen hierin vollständig mit Day⁶⁾ und mit Zaloziecki⁷⁾ überein, erinnern dabei auch an einen schon vor Jahren im hiesigen Laboratorium angestellten Versuch, bei welchem Filtration von dunkeltem rohen Petroleum durch getrockneten Thonschlamm aus den Bohrlöchern von Montecchino in Italien, welche ein völlig wasserklares Petroleum liefern, eine vollständige Entfärbung des Rohöls ergab.

Ueber eine neue Hydroverbindung des Indigos und deren Verwendung zur quantitativen Bestimmung.

Von Wilhelm Vaubel.

Bei Gelegenheit einer umfassenden Untersuchung des Indigoblaus und Indigroths, über die demnächst eine Mittheilung erfolgen soll, machte ich die Beobachtung, dass Indigo in alkoholisch-alkalischer Lösung sich unter dem Einfluss von Zinkstaub zu einer tiefrothen Flüssigkeit auflöst. Es ist einerlei, ob man hierbei Kali- oder Natronlauge oder Ammoniak anwendet. Die gleiche Verbindung wird erhalten, wenn man Zink durch Eisen, Ferrosulfat bez. Ferroammoniumsulfat, Aluminium, Zinn oder Palladium ersetzt; dagegen nicht mit Silber, Quecksilber, Kupfer und Platin.

Die weitere Untersuchung wurde in der Weise ausgeführt, dass ich 5 g Indigblau mit 30 ccm Natronlauge (ca. 10—12 Proc.) sowie mit 100 ccm Alkohol und 2 g Zinkstaub in einem gut verschlossenen Cylinder schüttelte. Allmählich, etwa nach 2—5 Minuten, begann sich die Mischung zu färben, und nahm die Intensität immer mehr zu.

Nach 12stündigem Stehen bez. öfterem Schütteln des Gemisches wurde rasch von dem unveränderten Indigo sowie dem überschüssigen Zinkstaub abfiltrirt. Bei Berührung mit der atmosphärischen Luft färbt sich die tiefrothe Flüssigkeit unter Rückbildung des Indigblaus wieder blau. Der ganze Vorgang bildet eine wunderbare Farbenerscheinung.

Giebt man mehr Zinkstaub hinzu, so tritt vollständige Entfärbung ein und Bildung von

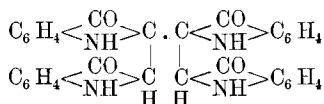
⁵⁾ „Capillaranalyse“, Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft Basel, Band XIV, bei Emil Birkhäuser 1900.

⁶⁾ Petroleum Review 1900, Supplement zu den August- und Septemberheften.

⁷⁾ Naphta, 9. Jahrgang, S. 12 u. 23.

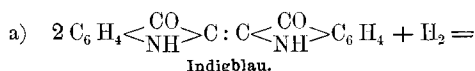
Indigweiss. Lässt man nun etwas Luft hinzutreten, so geht erst wieder die Bildung der tiefrothen Zwischenverbindung vor sich, und dann tritt die blaue Farbe des Indigos auf.

Die erste Untersuchung liess vermuthen, dass es sich hier um eine Zinknatriumverbindung handelte, indem auch bei der Filtration der rothen Lösung nachher entsprechende Mengen Zinkhydroxyd bei dem Indigo gefunden wurden. Eine eingehendere Untersuchung nach der Anwendung von mit Zinkhydroxyd gesättigter Lösung sowie auch der durch Reduction mit Eisen erhaltenen Verbindung, die übrigens dieselbe Farbnuance wie alle anderen Reductionsflüssigkeiten zeigte, ergab, dass hier nur eine Hydroverbindung oder höchstens eine Alkaliverbindung vorliegt. Ich glaube vorerst annehmen zu dürfen, dass die betreffende Verbindung folgende Zusammensetzung hat:¹⁾

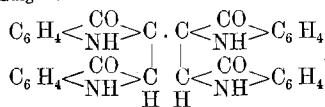


und als Dihydroindigblau bezeichnet werden kann.

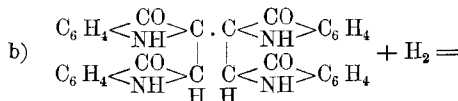
Der Reactionsverlauf ist also folgender bei der Reduction des Indigblaus:



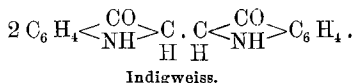
Indigblau.



Dihydroindigblau.



Dihydroindigblau.



Indigweiss.

Das vermuthliche Dihydroindigblau tritt auch mitunter in wässriger Lösung bei der Bildung des Indigweiss bez. der Rückbildung des Indigblaus aus dem Indigweiss auf. Wahrscheinlich ist aber das Dihydroindigblau in alkalisch wässriger Lösung nur in ganz geringem Maasse löslich, weshalb die Erscheinung hauptsächlich nur in alkoholischer Lösung zu beobachten ist.

Auch bei der Rückbildung des Indigblaus aus dem Dihydroindigblau findet sich nachher in der Lösung das von Manchot

und Herzog²⁾ beobachtete Wasserstoffsperoxyd (oder eine andere Superoxydverbindung?) in erheblicher Menge. Die Bestimmung des Verhältnisses ist hierbei schwierig, da die Lösung bei der Filtration schon eine rasche Umwandlung in Indigblau erleidet. Doch scheint dasselbe einigermaassen entsprechend zu sein.

Auch Indigroth liefert eine gefärbte Zwischenverbindung. Die Farbe ist jedoch mehr bräunlich, und ist deshalb die Bildung dieser Verbindung leichter zu übersehen.

Eine grössere Reihe von Beobachtungen zeigte, dass anscheinend folgende Verhältnisse am besten sind für das Zustandekommen der Reaction:

Auf 1 g Indigo nimmt man 0,8—1,2 g Zinkstaub, 20 ccm Kalilauge (15 Proc.) oder entsprechend Natronlauge, 50 ccm Alkohol (98 Proc.).

Ein Überschuss von Alkali stört das Zustandekommen der Reaction erheblich, während eine geringere Menge Alkali (6—12 ccm. N.-Kalilauge) keine oder nur äusserst schwache Reaction hervorbringt.

Ich stehe nicht an, diese Erscheinung der Bildung einer gefärbten Hydroverbindung als zur colorimetrischen Bestimmung des Indigos geeignet zu empfehlen. Wofür man nur immer die betreffenden Verhältnisse in vollständig gleichartiger Weise einhält und vor oder nach dem Eintreten noch entsprechend mit Alkohol verdünnt, um eine vergleichende Beobachtung zu ermöglichen, wird man anscheinend eine quantitative Bestimmung mit nur geringer Mühe und in ganz kurzer Zeit ausführen können.

Jedenfalls ist ein Versuch anzurathen, und man kann ausserdem auch durch Bestimmung der Schnelligkeit, mit der die Reaction eintritt, einen Schluss auf die Verküppbarkeit des Indigos ziehen. Bei dem „synthetischen“ Indigo fällt ja auch die Rücksichtnahme auf etwa vorhandenes Indigroth weg.

Der Badischen Anilin- und Sodafabrik, der Farbenfabrik von Leop. Cassella sowie den Farbwerken vorm. Meister Lucius und Brüning, die mich durch Überlassung von Material und Litteratur bereitwilligst unterstützten, sage ich auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank.

Darmstadt, Technische Hochschule.

²⁾ W. Manchot und J. Herzog. Liebig's Ann. **316**, 318, 1901.

¹⁾ Die weitere Untersuchung hat ergeben, dass dem Indigblau und Indigroth die doppelte Molecularformel zukommt.