

sonders für die des Kupfers auf volumetrischem Weg und die des im Wasser gelösten Sauerstoffs¹⁾ die Erzielung genauerer Resultate als seither ermöglichen. —

539. A. Bernthsen und A. Drews: Ueber die Titerstellung des Hydrosulfit's mittelst Indigcarmin, und die quantitative Bestimmung des Indigos mittelst Hydrosulfit.

(Eingegangen am 7. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zur Titrirung des hydroschwefligsauren Natrons kann man statt der ammoniakalischen Kupferlösung auch eine verdünnte Indigcarminlösung anwenden. Dieselbe wird durch Hydrosulfit „entfärbt“, d. h. die dunkelblaue Farbe geht in ein mehr oder weniger reines Hellgelb über. Der Farbenübergang ist nach kurzer Uebung leicht deutlich zu erkennen; er vollzieht sich in annähernd neutralen Lösungen aus Blau durch Grünlich in Gelb, in etwas alkalischen Lösungen durch einen violetten, dann rothen Farbenton hindurch. Dass bei dieser Reaction das hydroschwefligsaure Natron quantitativ den Indigcarmin in indigweissdisulfosaures Natron verwandelt, ist schon von M. A. Müller²⁾ festgestellt worden. Derselbe fand, dass zur Entfärbung zweier Moleküle Kupfersulfat dieselbe Menge Hydrosulfitlösung erforderlich ist, wie zur Ueberführung eines Moleküls Indigodisulfosäure in die entsprechende Leukoverbindung. Wir haben diese Angabe (unter Anwendung des oben beschriebenen Verfahrens) bestätigt gefunden.

Den Gehalt der anzuwendenden Indigolösung (aus 100 g käuflicher Indigopaste und 2 L Wasser zu bereiten) bestimmt man am bequemsten mit einer Hydrosulfitlösung von bekanntem Gehalt. Erfordern z. B. 20.41 ccm Indigo 13.3 ccm einer Hydrosulfitlösung, von welcher 35.75 ccm 20 ccm Kupferlösung entfärben (4.5346 g $\text{Cu SO}_4 + 5 \text{ aq}$ in 1 L), so entspricht 1 ccm Indigolösung 0.456 mg Hydrosulfit, falls für dieses die Formel $\text{SO}_2 \text{Na}_2$ angenommen wird.

¹⁾ Vielleicht sind die noch neuerdings von J. König und C. Krauch [Zeitschrift f. analyt. Chemie 19, 259] mit Hydrosulfit erhaltenen Sauerstoffmengen im Wasser deshalb so abweichend von den nach Bunsen oder Mohr gefundenen (vgl. Tiemann und Preusse, l. c.), weil die oben mitgetheilte Indication zur Feststellung der Hydrosulfitlösung fehlte. Entgegen ihren Ausführungen über die Wirkung freien Sauerstoffs auf Hydrosulfit ist darauf hinzuweisen, dass Schützenberger selbst bereits gezeigt hat, unter welchen Bedingungen die störende Bildung von H_2O_2 vermieden wird, und dass die Vorschriften von Tiemann und Preusse diesen Bedingungen (alkalische Lösung und 40° Wärme) genügen. Ob aber Sauerstoff die schweflige Säure bei gleichzeitiger Anwesenheit von hydroschwefliger Säure ganz unangegriffen lässt und nur letztere oxydirt, erscheint mir eher zweifelhaft.

²⁾ l. c.

Man kann aber auch 1.191 g getrockneten chemisch reinen Indigotins¹⁾ in möglichst wenig Schwefelsäure lösen, mit Na_2CO_3 neutralisiren und auf 1 L verdünnen. Je 2 ccm dieser Lösung entsprechen 1 m Hydrosulfit, als Na_2SO_2 berechnet. Diese Art der Bereitung der Indiglösung ist nur darum etwas unbequem, weil bei Anwendung von wenig Schwefelsäure leicht etwas Indigo unsulfurirt bleibt, oder die schwerlösliche Monosulfosäure bildet, während bei Anwesenheit von mehr Schwefelsäure das durch die Neutralisation entstehende Natriumsulfat [des Indigocarmins] die theilweise Ausscheidung verursacht.

In Bezug auf die Details der Ausführung der Titration können wir verweisen auf die citirte Abhandlung von Tiemann und Preusse über die Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs; der von uns angewandte Apparat ist derselbe wie der zur oben beschriebenen Kupfertitration dienende, und die Operation wird unter Vorlegung von 30—40 ccm frisch ausgekochten Wassers bei einer Temperatur von 40° in einer Wasserstoffatmosphäre vorgenommen. Man kann mehrere Bestimmungen hintereinander ohne Erneuerung des Wassers ausführen, und die von König und Krauch²⁾ vorgeschlagene Modifikation des Verfahrens erspart das immerhin lästige Ausleeren der Woulff'schen Flasche und das neue Füllen derselben mit Wasserstoff.

In Anbetracht des Umstandes, dass keine der bis jetzt vorgeschlagenen Bestimmungsmethoden der käuflichen Indigosorten völlig befriedigende Resultate gegeben hat, haben wir die Brauchbarkeit der Bestimmungsmethode mittelst Natriumhydrosulfit einer erneuten Prüfung unterworfen.

Die grosse Unsicherheit der Oxydationsmethoden beruht bekanntlich auf der Ungewissheit, wie sich das Oxydationsmittel (z. B. Kaliumpermanganat) gegen die dem rohen Indigo beigemengten organischen Substanzen verhält. Eine ähnliche Ungewissheit herrscht natürlich auch bei der Reduktionsmethode mittelst Hydrosulfit. Wir untersuchten nun 3 Indigosorten (a, b, c) in der Weise, dass zuerst sulfurirt und der Indigogehalt nach der Menge verbrauchten Hydrosulfits berechnet wurde, alsdann durch Wolle die betr. Lösungen ausgefärbt, und die restirenden Laugen wieder mit Hydrosulfit titrirt wurden. c zeigte 71.7 pCt., b 97.5 pCt. Indigo, a war wegen bei-

¹⁾ Wir verdanken der Güte des Herrn Friedländer die zu obigen Versuchen verwendete Probe reinen Indigotins, durch welche die bewundernswerthe Baeyer'sche Synthese aus Nitrophenylpropionsäure dargestellt worden war.

²⁾ Dieselben setzen in die seitlichen Gummipropfen, welche die Wasserstoffröhren in sich schliessen, den bereits von Tiemann und Preusse vorgeschlagenen Scheidetrichter (zum Zuffliessen neuer Flüssigkeit) und sodann eine als Heber fungirende gebogene Glasröhre ein, welche das Ausleeren des Apparats gestattet, ohne Luft in denselben eintreten zu lassen.

gemengter dunkler, nicht sich durch Hydrosulfit entfärbender Farbstoffe, die die Endreaktion verhüllten, nur ganz annähernd zu bestimmen. Mit den ausgefärbten, zugehörigen Laugen, die bei c und b schwach gelblich, bei a aber rothbraun aussahen, wurde verfahren gerade so, wie wenn man in ihnen die Menge gelösten Sauerstoffs hätte bestimmen wollen (Apparat von Tiemann). Die Wirkung dieser Laugen auf Hydrosulfit war in allen drei Fällen eine so geringe, dass sie im Verhältniss zur Gesammtmenge des für ein Volum ursprünglicher Lösung nöthigen Hydrosulfits gar nicht in Betracht kam. Beimengungen, die nicht Farbstoffe sind, kommen bei der Hydrosulfitwirkung also nicht als Fehlerquellen in Betracht.

Da die beim Titriren resultirenden Indigweisslösungen (bei gleicher Concentration) um so dunkler aussehen, je unreiner der Indigo ist, so scheint das Hydrosulfit auf die anderen Farbstoffe, die denselben begleiten, allerdings möglicherweise ohne Einfluss zu sein. Die Methode der Titrirung mittelst Hydrosulfit giebt also vielleicht den wahren Indigotingehalt des Indigos genau an.

Aber man braucht nur eine Vergleichung der ausgefärbten Wollproben anzustellen, um zu erkennen, wie sehr die dem Indigotin im käuflichen Produkt beigemengten anderen Farbstoffe die Qualität der erzeugten Färbung beeinflussen.

Es bleibt mithin immer noch die in der Technik übliche Werthbestimmung des Indigos, welche das Fabrikationsverfahren und das Ausfärben möglichst genau im Kleinen nachahmt und die Güte der gefärbten Produkte vergleicht, die einzige zu sicheren Resultaten führende Methode.

Sobald man es hingegen mit homogenem Farbstoff zu thun haben wird, welcher nur durch Nichtfarbstoffe (Schwerspath, Stärke etc.) verunreinigt ist, dürfte sich die Bestimmung mittelst Hydrosulfit empfehlen; und besonders verdienen weitere Untersuchungen über ihre Anwendbarkeit angestellt zu werden für manche Anilinfarben, die von der Technik homogen geliefert werden und mit dem Hydrosulfit Leukoverbindungen erzeugen.