

CS_2 -Dampf-Luft-Gemischen von 4% bis annähernd zum Sättigungspunkt erstrecken und die Entzündungstemperaturen der explosiven Gemische sehr niedrig liegen — schon heiße Dampfleitungen können eine Explosion auslösen —, ist beim Arbeiten an Behältern, Leitungen oder Armaturen, die CS_2 enthalten oder auch nur enthalten haben, stets größte Vorsicht am Platze. Es ist zu bedenken, daß elementarer Schwefel, der mit Schwefelkohlenstoff in Berührung war, diesen hartnäckig festhält. Behälter, die CS_2 geführt haben, müssen mit Wasserdampf gründlich ausgedämpft werden, ehe daran gearbeitet wird. Ist in ihnen am Boden eine Schicht Schwefel vorhanden, so muß das Ausdämpfen mehrere Tage geschehen. Aber auch dann kann es

vorkommen, daß der Schwefelkohlenstoff in den unteren Schwefelschichten nicht vollkommen entfernt ist. Der Schwefel muß in diesem Fall mit funkenfreiem Werkzeug umgewendet und der Behälter von neuem ausgedämpft werden, bis objektiv durch die Cu-Xanthogenat-Reaktion CS_2 nicht mehr nachweisbar ist. Im übrigen konnte festgestellt werden, daß selbst Meister, die jahrelang in diesem Industriezweig tätig waren, oft offensichtliche Gefahren nicht erkennen und ziemlich ahnungslos an Reparaturen herangingen, was dann zu schwersten Unfällen geführt hat. Es sollte daher bei allen Arbeiten, bei denen eine auch nur geringfügige Gefahr besteht, stets ein Chemiker oder Ingenieur zugegen sein.

Eingeg. 7. März 1940. [A. 36.]

Die Ursachen der Säure- und Alkaliunechtheit der organischen Farbstoffe und deren Behebung*)

Von Dipl.-Ing. Dr. HERMANN EICHLER, Sternberg (Ostsudetenland)

Die Säure- bzw. Alkaliunechtheit gewisser organischer Farbstoffe und ihrer Färbungen hat konstitutionelle Ursachen. Außerdem scheinen Art und Größe der in die Fasern eingelagerten Farbstoffteilchen von Einfluß zu sein, im Falle der tierischen Fasern auch die chemischen Verbindungen, die zwischen Farbstoffsäure und den Aminogruppen enthaltenden Faserbestandteile beim Färben gebildet werden. Die Säure- bzw. Alkali-einwirkung ist neben mechanischen Einflüssen auch bei anderen Beanspruchungen der Färbungen ausschlaggebend, wie sie in der Prüfung auf Walk-, Schweiß-, Laugen-, Sodakochechtheit festgelegt sind.

Vergleicht man die Ergebnisse der Säure- und Alkaliechtheitsprüfungen der Färbungen organischer Farbstoffe, so ergibt sich, daß die niedrigstmolekularen Glieder jeder Farbstoffklasse, welche gleichzeitig die geringste Anzahl Chromophore und auxochromen Gruppen enthalten, die geringsten Echtheiteigenschaften besitzen. Die meisten dieser Farbstoffe dienen zufolge ihrer geringen Säure- und Alkaliechtheit in der analytischen Chemie als Farbindicatoren. Ihre Farbumschläge in Lösung und deren Ursachen sind die gleichen wie die Farbänderung bei der Säure- oder Alkalibehandlung ihrer Färbungen. Die Erkenntnisse und Verhältnisse, welche die Farbumschläge der Farbindicatoren bedingen, stellen also gleichzeitig die Ursachen der Säure- und Alkaliunechtheit gewisser organischer Farbstoffe und ihrer Färbungen dar. Aus den konstitutionellen Unterschieden zwischen den Indicatoren und den echten Farbstoffen der gleichen Reihe ergeben sich nachstehende Richtlinien für die Erzielung größerer Säure- und Alkaliechtheit der Färbungen, wie sie bisher

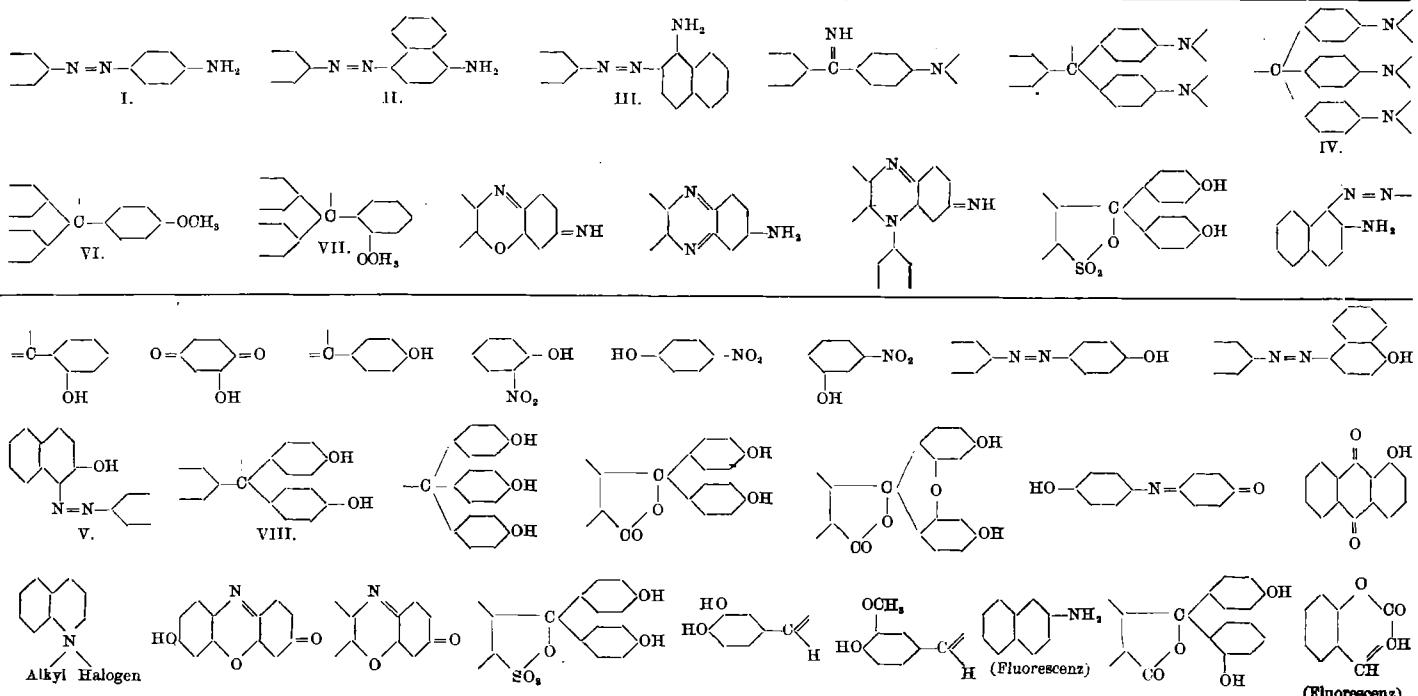
teilweise größtenteils unbewußt von Farbstofferzeugern und Färbern eingeschlagen wurden. Die quantitativen Zusammenhänge zwischen Konstitution und Lage des Umschlagsintervalls sowie deren Veränderung mit der Konstitutionsänderung und Substitution wurden von verschiedenen Forschern in den Reihen der Azoindikatoren, Phthaleine, Sulfonphthaleine festgelegt (siehe die Arbeiten von Hantzsch, A. Thiel, Acree u. a. m.).

Der durch das Überwiegen der Hydroxyl- oder Wasserstoffionen ausgelöste Farbumschlag der Indicatoren wird durch die nachstehenden Gruppierungen (a) im Molekül bedingt. Der vom Auge empfundene Farbumschlag erfolgt bei zahlenmäßig steigendem pH von Farbtönen größerer zu solchen kürzerer Wellenlänge, entspricht also einer Farbänderung der Lösung oder Färbung im hypsochromen (negativen) Sinne, bedingt durch die Bildung von Säuresalzen.

Der von den folgenden Gruppierungen (b) durch das Überwiegen der Hydroxylionen, also durch die Bildung von Alkalisalzen ausgelöste Farbumschlag, welcher bei zahlenmäßig steigendem pH von Farbtönen kürzerer zu solchen längerer Wellenlänge erfolgt, entspricht einer Farbänderung der Lösung bzw. der Färbung im bathochromen (positiven) Sinne.

Die Fähigkeit dieser Gruppierungen im Molekül, die verschiedenen Umschlagsfarben der Indicatoren zu bilden, ist an das gleichzeitige Vorhandensein und Zusammenwirken von Chromophoren und auxochromen Gruppen 1. Ordnung (OH^- , NH_2^-) gebunden. Diese Gruppierungen bilden durch Änderung der Struktur, der Ionisationsverhältnisse, in einigen Fällen vielleicht auch durch Änderung des Dispersitätsgrades nach Ansicht verschiedener Forscher (Hantzsch, Thiel, Acree, Harrison, W. Ostwald) die verschieden gefärbten Grenzformen aus, verursachen also dadurch den Farbumschlag.

*) Literatur: H. Eichler, Mh. Chem. 70, 79 [1937].



Diese Gruppierungen sind in den organischen Farbstoffen vorhanden und können mit Säuren oder Alkalien die gleichen Grenzformen (Umschlagsfarben) wie in den niedermolekularen Farbindicatoren derselben Reihen ausbilden. Grundbedingung hierfür ist die Löslichkeit des Farbstoffs in verdünnten Säuren, Alkalien, teilweise auch in Wasser. So bedingt z. B. die Gruppierung V im wasserlöslichen Orange II dessen Farbumschlag, während bei den analog konstituierten, sulfo-gruppenfreien, daher wasserunlöslichen Azofarbstoffen (Naphthol-, Naphthol AS-, Cibaphtholfarbstoffe) infolge deren Unlöslichkeit kein Farbumschlag zu beobachten ist. Indigocarmine (Disulfosäure des Indigotins) ist infolge der die Löslichkeit bedingenden Sulfogruppen weniger echt als das unlösliche Indigotin.

Die Säure- und Alkaliunechtheiten der Farbstoffe und ihrer Färbungen lassen sich nach folgenden Grundsätzen durch besondere Zusammensetzung des Farbstoffmoleküls oder durch Behandlung auf den Fasern verbessern.

A. Bildet der betreffende Farbstoff erst bei höherem pH verschiedene gefärbte Umschlagsfarben (Grenzformen), so kann deren Umschlagsintervall durch Einführung von Substituenten zu pH-Werten verschoben werden, wie sie bei der Beanspruchung der Färbungen in der Praxis und bei den Echtheitsprüfungen nicht erreicht werden; z. B. wirkt sich das Umschlagsintervall des Croceinscharlachs 3B bei pH 0,3—1,0 für die Säureechtheit seiner Färbungen nicht ungünstig aus, da diese Wasserstoffionenkonzentration weder in den Echtheitsprüfungen noch bei der praktischen Beanspruchung der Färbungen erreicht wird.

B. Durch Angleichung der Farbtöne der Grenzformen (Umschlagsfarben) durch Einführung von Substituenten und die dadurch erzielten Farbänderungen 1. Art, so daß trotz Bildung der Grenzformen bzw. der Säure- oder Alkalialze keine sichtbare Änderung der Tiefe und Stärke der Färbungen eintritt. Die gleiche Wirkung zeigt die Unterbringung von Gruppierungen, welche mit der entgegengesetzten Ionengattung Grenzformen (Farbumschläge) der gleichen oder annähernd gleichen Farbtiefe (Nuance) geben, so daß z. B. der Farbton einer durch Säuresalzbildung erzeugten Grenzform (Umschlagsfarbe) bei alkalischer Reaktion durch einen gleichen oder annähernd gleichen Farbton der durch Alkalosalzbildung hervorgerufenen Grenzform abgelöst wird, ohne daß eine Farbänderung bemerkbar ist. Die gleichzeitige Unter-

bringung einer Mehrzahl obiger Gruppierungen, wie z. B. im Kongorubin und in der Eupittonäure, hat außer der Erhöhung des Molekulargewichts eine Häufung von chromophoren und auxochromen Gruppen 1. Ordnung zur Folge; außer der dadurch eintretenden Farbvertiefung erklären sich hieraus die besonderen Echtheitseigenschaften der Färbungen höhermolekularer Farbstoffe, so der Dis- und Polyazofarbstoffe im Vergleich zu den Monoazofarbstoffen.

C. Die Säure- oder Alkaliunechtheit kann dadurch verbessert werden, daß man die im Farbton und in ihren färberischen Eigenschaften wertvollen Grenzformen durch chemische Operationen derart stabilisiert, daß ein Übergang in die andere Grenzform und somit der Farbumschlag unmöglich ist. So wird z. B. die Echtheit des Brillantgelbs durch Veräthern der die Unechtheit bedingenden Hydroxylgruppen zum Chrysophenin verbessert. Die Stabilisierung der einen Grenzform wird auch bei den Spriteosinen, Rhodamin 6G, 3G, durch Veräthern erreicht.

D. Ein Bestandteil der die Säure- oder Alkaliunechtheit bedingenden Gruppierungen wird derart verändert, daß die Gruppierung infolge der Vernichtung oder weitgehenden Veränderung ihres wesentlichen Bestandteiles keine Grenzform mehr auszubilden vermag. Dieser Weg wird bei den Entwicklungsfarbstoffen eingeschlagen, die diazotiert und mit Naphtholen u. a. Stoffen gekuppelt werden. Durch diese Reaktion tritt außer der Eliminierung der primären Aminogruppe der Aminoazogruppierungen I—III (oder im Falle des Alizarin Gelbs FS die der Triaminotriphenylmethangruppierung IV) gleichzeitig eine Häufung von Chromophoren und Auxochromen unter den bei B beschriebenen Erscheinungen ein.

E. Die vollständige Veränderung der die Säure- oder Alkaliunechtheit bedingenden Gruppierungen kann durch Überführung in unlösliche, gegen verdünnte Säuren und Alkalien beständige, ringförmig konstituierte Metallverbindungen erfolgen, wie sie im Falle der Erzeugung des Türkischrots, durch Nachchromieren von Azofarbstoffen oder bei der Herstellung von Chromverbindungen aus Azofarbstoffen und chromabgebenden Verbindungen vorgenommen wird.

F. Die Erhöhung der Säure- oder Alkaliunechtheit wird auch durch die Bildung schwerlöslicher Metallsalze mit Aluminium, Chrom, Eisen, Kupfer, Zinn u. a. m. erreicht, teilweise auch durch Bildung von Tanninverbindungen.

Eingeg. 1. Februar 1940. [A. 40.]

Analytisch-technische Untersuchungen

Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffes nach Winkler, aber ohne Verwendung von Kaliumjodid

Von Ing.-Chemikerin CHR. SIEGERT, Mitteilung aus dem Laboratorium von Prof. Dr. H. Haupt, Bautzen

Die Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffes wird allgemein nach dem einfachen und eleganten Verfahren von L. W. Winkler durchgeführt, das auch in die „Einheitsverfahren der physikalischen und chemischen Wasseruntersuchung“¹⁾, aufgenommen worden ist. Um den nach Zugabe von Manganchlorür und Natronlauge entstehenden Niederschlag aus Manganhydroxyd, der je nach der Menge des in ihm gelösten Sauerstoffes mehr oder weniger große Anteile Manganihydroxyd enthält, gegen weitere Sauerstoffaufnahme unempfindlich zu machen, werden hier nach dem Vorschlage von G. Brühns²⁾ etwa 10 min nach Zugabe von Manganchlorür und Natronlauge, also nach Absetzen des beim Umschütteln entstandenen Niederschlages, etwa 5 g Kaliumbicarbonat zugesetzt, wobei die Hydroxyde in Mangano- und Mangancarbonat³⁾ übergehen. Das Mangancarbonat ist so wenig empfindlich gegenüber Sauerstoff, daß man den Niederschlag aus Mangano- und Mangancarbonat abfiltrieren kann, um auf diese Weise u. U. größere Mengen an im Wasser gelösten organischen Stoffen zu beseitigen, die beim weiteren Gang der Analyse stören würden, worauf auch in den Einheitsverfahren verwiesen wird. Der Niederschlag wird dann bekanntlich in Salzsäure bzw. bei Anwesenheit größerer Mengen Ferrieisen in Phosphorsäure gelöst, mit 1 g Kalium-

jodid versetzt und das in Freiheit gesetzte Jod mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titriert.

Durch die Beschlagnahme der Jodverbindungen durch die Reichsstelle Chemie und die dadurch gegebene Notwendigkeit, mit Jod möglichst zu sparen, erklären sich die erneut einsetzenden Bemühungen, eine Sauerstoffbestimmungsmethode zu finden, die ohne Verwendung von Kaliumjodid durchzuführen ist.

Über ein solches Verfahren berichtet G. Gad³⁾. Es beruht auf der Fällung von Ferrosulfat mittels Natronlauge, wobei das entstehende Ferrohydroxyd der Menge des im Wasser vorhandenen Sauerstoffes entsprechend teilweise in Ferrihydroxyd übergeht. Nach Ansäuern wird die dem Sauerstoff äquivalente Menge Ferrieisen mittels Rhodankalium colorimetrisch bestimmt. Die bei Nachprüfung dieses Verfahrens erhaltenen Ergebnisse sind aber nur Näherungswerte. Auch der Versuch, von größeren Mengen Wasser auszugehen (200 cm³) und das gebildete Eisen titrimetrisch zu bestimmen, führte zu keinen befriedigenden Ergebnissen.

Bei den weiteren Versuchen, eine brauchbare Sauerstoffbestimmung ohne Jod zu finden, oxyderten wir durch den im Wasser gelösten Sauerstoff Manganihydroxyd in Gegenwart von Alkali zu Manganihydroxyd in der gleichen Weise wie beim Verfahren nach Winkler. Das gebildete Manganihydroxyd wurde nun aber nach Auflösen in Schwefelsäure mit einer gemessenen Menge Oxalsäure reduziert und

¹⁾ Herausgegeben von der Fachgruppe für Wasserchemie, Verlag Chemie, Berlin 1936.

²⁾ G. Brühns, Zur Sauerstoffbestimmung nach L. W. Winkler, Chemiker-Ztg. 39, 845 [1915], 40, 45, 71, 985, 1011 [1916].

³⁾ G. Gad, Gas- und Wasserfach 81, 59 [1938].