

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, sulfogruppenfreien, daher wasserunlöslichen Azofarbstoffen (Naphthol-, Naphthol AS-, Cibaphtholfarbstoffe) infolge deren Unlöslichkeit kein Farbumschlag zu beobachten ist. Indigocarmin (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 verschieden 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 Alkalisalze 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 (Nüance) 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 Alkalisalzbildung 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 Eupittonsäure, 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 Alizarinengelbs 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. Bruhns²⁾ 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 Mangan- und Manganicarbonat³⁾ übergehen. Das Mangancarbonat ist so wenig empfindlich gegenüber Sauerstoff, daß man den Niederschlag aus Mangan- und Manganicarbonat 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 $\frac{n}{100}$ Natriumthiosulfat 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.

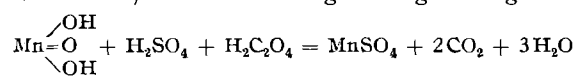
Über ein solches Verfahren berichtet G. Gad³⁾. Es beruht auf der Fällung von Ferrosulfat mittels Natronlauge, wobei das entstehende Ferrohydroxyd der Menge des im Wasser vorhandenen Sauerstoffes entsprechend teilweise in Ferrihydroxyd übergeht. Nach Ansäuern wird die dem Sauerstoff äquivalente Menge 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, oxydierten wir durch den im Wasser gelösten Sauerstoff Manganhydroxyd 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. Bruhns, Zur Sauerstoffbestimmung nach L. W. Winkler, *Ökemiker-Ztg.* **39**, 845 [1915], **40**, 45, 71, 985, 1011 [1916].

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

die überschüssige Oxalsäure mit Kaliumpermanganat zurücktitriert nach dem Verfahren von *Fresenius-Will*, modifiziert von *Mohr*⁴⁾. Die Reaktionsgleichung ist folgende:



Es wurde also zunächst das Wasser mit Manganchlorür und Natronlauge versetzt, der abgesetzte Niederschlag in Schwefelsäure gelöst, mit Oxalsäure versetzt und mit Kaliumpermanganat titriert. Die erhaltenen Analysenwerte liegen, wie Tabelle 1 zeigt, höher als die nach *Winkler* ermittelten.

Tabelle 1.

- a) Titrimetrische Sauerstoffbestimmung nach *Winkler*.
b) Titrimetrische Sauerstoffbestimmung nach *Winkler-Mohr*.

Lfd. Nr.	a	b
1	9,54 mg/l 9,29 mg/l	10,16 mg/l 10,08 mg/l
im Mittel	9,42 mg/l	10,12 mg/l
2	6,91 mg/l 6,93 mg/l	7,54 mg/l 7,90 mg/l
im Mittel	6,92 mg/l	7,72 mg/l

Es wurden deshalb weitere Sauerstoffbestimmungen durchweg (auch die vergleichenden Bestimmungen nach *Winkler*) in der Abänderung von *G. Bruhns*²⁾ durchgeführt, wie sie auch in die Einheitsverfahren aufgenommen worden ist. Die Niederschläge von Mangan- und Manganhydroxyd wurden demzufolge durch Zusatz von Kaliumbicarbonat in die entsprechenden Carbonate übergeführt. Der gut absetzende, sandige Niederschlag wurde in einem Fall nach dem *Winklerschen* Verfahren (s. Einheitsverfahren) weiterbehandelt. Bei den Vergleichsbestimmungen wurde er dagegen ohne Abgießen des durch den Absetzvorgang geklärten Wassers nach vorherigem Zusatz von Schwefelsäure und Oxalsäure in der Probeflasche gelöst, erwärmt und mit Kaliumpermanganat zurücktitriert. Bei einem Teil der Proben wurde der Niederschlag vorher abfiltriert, dann vom Filter gelöst und mit gegen Permanganat indifferentem dest. Wasser verdünnt. In Tab. 2 sind die Ergebnisse einander gegenübergestellt.

Tabelle 2.

- a) Titrimetrische Sauerstoffbestimmung nach *Winkler*.
b) Titrimetrische Sauerstoffbestimmung nach *Winkler-Mohr*, mit KHCO_3 , nicht filtriert.
c) Titrimetrische Sauerstoffbestimmung nach *Winkler-Mohr*, mit KHCO_3 , filtriert.

Lfd. Nr.	a	b	c
3	6,91 mg/l 6,93 mg/l	6,94 mg/l 7,00 mg/l	6,68 mg/l 7,28 mg/l
im Mittel	6,92 mg/l	6,97 mg/l	6,88 mg/l
4	0,31 mg/l 0,34 mg/l	0,31 mg/l —	0,40 mg/l 0,39 mg/l 0,41 mg/l
im Mittel	0,32 mg/l	0,31 mg/l	0,39 mg/l
5	4,75 mg/l 4,78 mg/l	4,70 mg/l 4,76 mg/l	4,86 mg/l 5,23 mg/l 6,12 mg/l
im Mittel	4,76 mg/l	4,73 mg/l	—
6	2,08 mg/l 1,98 mg/l	2,04 mg/l 2,02 mg/l 2,17 mg/l	2,12 mg/l 2,43 mg/l
im Mittel	2,03 mg/l	2,07 mg/l	2,27 mg/l
7	0,81 mg/l 0,81 mg/l	0,88 mg/l 0,86 mg/l	— —
im Mittel	0,81 mg/l	0,87 mg/l	—

Gut übereinstimmende Werte wurden somit nur bei den Proben erhalten, die nicht vorher filtriert, also in der Flasche selbst gelöst wurden. Demgegenüber wurden bei den filtrierten Proben schon in sich schlecht stimmende und meist zu hohe Werte erlangt.

Es handelte sich bei den von uns untersuchten Wässern durchweg um Wasser mit einem geringen Gehalt an organischer Substanz (KMnO_4 -Verbrauch = 4,0 mg/l); ein Eigenverbrauch des Wassers an Permanganat, der das Untersuchungsergebnis in nennenswerten Ausmaß hätte beeinflussen können, brauchte also nicht befürchtet zu werden. Es war daher von Interesse, auch ein Wasser mit höherem Gehalt an gelöster organischer Substanz, also höherem Permanganatverbrauch in den Kreis der Untersuchungen einzubeziehen. In Tab. 3 sind Analyseergebnisse wiedergegeben, die bei einem Wasser mit 15,8 mg/l Permanganatverbrauch erlangt wurden. Der Manganniederschlag wurde wieder ohne Abgießen und ohne Abfiltrieren des Niederschlages unmittelbar durch Zugabe von Schwefelsäure und Oxalsäure in Lösung gebracht. Man sieht, daß sich

der Eigenverbrauch des Wassers an KMnO_4 in den zwar unter sich gut übereinstimmenden, aber zu niedrigen Werten für den ermittelten Sauerstoff zeigt.

Tabelle 3.

Anwendung eines Wassers mit erhöhtem KMnO_4 -Verbrauch

- a) Titrimetrische Sauerstoffbestimmung nach *Winkler*.
b) Titrimetrische Sauerstoffbestimmung nach *Winkler-Mohr* mit KHCO_3 , nicht filtriert.

Lfd. Nr.	a	b
8	4,88 mg/l 4,90 mg/l	4,57 mg/l 4,54 mg/l 4,53 mg/l
im Mittel	4,89 mg/l	4,55 mg/l

In Tab. 4 handelt es sich auch wieder um schwach verunreinigte Wässer (KMnO_4 -Verbrauch des Wassers bei Versuch 16 und 17 = ~20 mg/l, die etwa dem Reinheitsgrad eines nur mäßig verschmutzten Flußwassers entsprechen). Der Mangan-Carbonat-Niederschlag — auch der für die Bestimmung mit Jod — wurde durch Abgießen des geklärten, überstehenden Wassers von dem ursprünglichen Wasser getrennt und dann mit Schwefelsäure und Oxalsäure gelöst, dann wurde mit indifferentem dest. Wasser verdünnt. Ein Teil der Proben wurde wiederum filtriert.

Tabelle 4.

Anwendung von Wässern mit erhöhtem KMnO_4 -Verbrauch.

- a) Titrimetrische Sauerstoffbestimmung nach *Winkler*.
b) Titrimetrische Sauerstoffbestimmung nach *Winkler-Mohr* mit KHCO_3 , abgesehen und mit indifferentem Wasser aufgefüllt.
c) Titrimetrische Sauerstoffbestimmung nach *Winkler-Mohr* mit KHCO_3 , filtriert und mit indifferentem Wasser aufgefüllt.

Lfd. Nr.	a	b	c
9	7,34 mg/l 7,32 mg/l	7,22 mg/l 7,34 mg/l	7,45 mg/l 7,06 mg/l
im Mittel	7,33 mg/l	7,28 mg/l	7,25 mg/l
10	8,24 mg/l 8,27 mg/l	8,31 mg/l 8,17 mg/l	9,28 mg/l 8,10 mg/l
im Mittel	8,25 mg/l	8,24 mg/l	8,69 mg/l
11	3,00 mg/l 3,02 mg/l	3,05 mg/l 2,96 mg/l	— —
im Mittel	3,01 mg/l	3,00 mg/l	—

Auch hier wieder zeigen sich bei den filtrierten Proben schlecht übereinstimmende, teils zu hohe, teils zu niedrige Werte, während sich bei den abgesehenen Proben der sich bei den Versuchen der Tab. 3 geltend machende, störende Einfluß der organischen Substanz des Untersuchungswassers nicht mehr bemerkbar macht. Bei dem Versuch 10 (Tab. 4) kam ein stärker verschmutztes Wasser (KMnO_4 -Verbrauch = 33,4 mg/l) zur Untersuchung.

Zusammenfassung.

Die vorstehenden Untersuchungen haben gezeigt, daß der zuletzt gewählte Arbeitsgang ohne Abfiltrieren des Niederschlages bei den verschiedensten Sauerstoffgehalten der untersuchten Wässer brauchbare Werte liefert und daher das Jodkalium entbehrlich macht.

Die Arbeitsweise ist folgende:

Von dem zu untersuchenden Wasser ist eine ~200 cm³ fassende Flasche in der bekannten Weise durch Überlaufenlassen bzw. bei Flußwasser durch Entnahmeapparate usw. zu füllen. Darauf setzt man 3 cm³ Manganchlorürlösung (40%ig) und 3 cm³ Natronlauge (33%ig) zu, läßt ~10 min absetzen und gibt 3 g Kaliumbicarbonat hinzu, schüttelt abermals gut um und läßt den sandigen, gegen Sauerstoff unempfindlichen Niederschlag wiederum gut absetzen, bis die überstehende Flüssigkeit ziemlich klar abgesehen werden kann. Zu dem Niederschlag in der Flasche gibt man nun zuerst $\frac{n}{100}$ Oxalsäure in einer der Menge des vorhandenen Sauerstoffes entsprechenden (kenntlich an der Farbe des Manganniederschlages) Anzahl von 10, 20 bis 50 cm³, darauf säuert man mit 10 cm³ Schwefelsäure (33 vol.-%ig) an und verdünnt mit einem gegen Permanganat indifferenten Wasser. (Dies bereitet man, indem man dest. Wasser mit Schwefelsäure ansäuert und einige Minuten nach Zugabe von 2–3 cm³ $\frac{n}{100}$ KMnO_4 -Lösung kocht, darauf mit $\frac{n}{100}$ Oxalsäure wieder entfärbt und schließlich mit $\frac{n}{100}$ Permanganatlösung auf ganz schwach rosa Ton titriert). Nun wird auf schwach rosa titriert und in der austitrierten Lösung durch nochmalige Zugabe von 10 cm³ $\frac{n}{100}$ Oxalsäure und Titrieren mit $\frac{n}{100}$ Permanganatlösung der Faktor der Permanganatlösung bestimmt. Bei Anwendung von 1000 cm³ Wasser entspricht 1,0 cm³ $\frac{n}{100}$ Oxalsäure 0,08 mg/l O₂.

Bei der Berechnung muß der Inhalt der Flasche abzüglich der angewandten Mengen Manganchlorürlösung und Natronlauge berücksichtigt werden. Die Berechnung ist also folgende:

$$(\text{gemessene Menge } \frac{n}{100} \text{ Oxals.} - x \text{ cm}^3 \frac{n}{100} \text{ KMnO}_4) \cdot 0,08 \cdot 1000 = \text{mg/l O}_2$$

$$\text{Inhalt der Flasche} - 6 \text{ cm}^3$$

Eingeg. 4. März 1940. [A. 32.]

⁴⁾ Treadwell, Kurzes Lehrbuch der Analytischen Chemie, 11. Aufl., Bd. 2, S. 535.