

# Vergleichende Untersuchung von Methoden zur quantitativen Farbstoffbestimmung

von

H. Salvaterra.

Aus dem Laboratorium der Lehrkanzel für chemische Technologie organischer  
Stoffe an der k. k. Technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Oktober 1912.)

Zur quantitativen Bestimmung von Farbstoffen sind allgemein drei Methoden bekannt, und zwar die kolorimetrische, die Methode von Knecht<sup>1</sup> und die von Pelet<sup>2</sup> angegebene, welche eigentlich auch von Knecht<sup>3</sup> und Rawson<sup>4</sup> zuerst angewandt und nur von Pelet<sup>5</sup> im Verein mit Garuti<sup>5</sup> ausgebaut wurde.

Eine vierte Methode wurde von Pelet und Garuti<sup>6</sup> zur Bestimmung basischer Farbstoffe vorgeschlagen, welche auf der Addition von Jod und dessen Bestimmung beruht; sie erwies sich nach späteren Angaben von Pelet, Gilliéron<sup>7</sup> und Siegrist<sup>8</sup> als praktisch undurchführbar.

---

<sup>1</sup> E. Knecht, Journ. Soc. of Dyers and Colourists, p. 169 (1903), p. 111 und 292 (1905).

<sup>2</sup> L. Pelet-Jolivet, Die Theorie des Färbeprozesses, Dresden, Th. Steinkopf (1910).

<sup>3</sup> E. Knecht, Chem. Zeitg., 12, p. 857 (1888).

<sup>4</sup> C. Rawson, Journ. Soc. of Dyers and Colourists, p. 82 (1888).

<sup>5</sup> L. Pelet und V. Garuti, Bull. soc. vaud. Sc. nat., p. 1 (1907).

<sup>6</sup> L. Pelet und V. Garuti, Bull. soc. vaud. Sc. nat., p. 30 (1907).

<sup>7</sup> L. Pelet und E. Gilliéron, Bull. soc. vaud. Sc. nat., p. 229 (1907).

<sup>8</sup> L. Pelet und H. Siegrist, Bull. soc. chim. Paris, p. 626 (1909).

Die Knecht'sche Methode beruht auf der reduzierenden Wirkung des Titantrichlorids, welches in salzsaurer Lösung zur Anwendung gelangt. Der zu titrierende Farbstoff wirkt als sein eigener Indikator, indem er bei der Reduktion, die in der Siedehitze im Kohlensäurestrom vor sich geht, in ungefärbte oder doch anders gefärbte Verbindungen übergeht. Ein eventueller Überschuß des Titantrichlorids kann leicht mit einer Eisenalaunlösung zurücktitriert werden.

Im Jahre 1888 veröffentlichten Knecht<sup>1</sup> und Rawson<sup>2</sup> ein Verfahren zur Gehaltsbestimmung von Nachtblau mit Pikrinsäure und Naphtolgelb S. Pelet und Garuti<sup>3</sup> verallgemeinerten das Verfahren, indem sie die bekannte Tatsache ausnützten, daß viele basische Farbstoffe mit sauren in Wasser unlösliche Niederschläge geben. Der Endpunkt wird durch Tüpfeln ermittelt, indem sich an der touchierten Stelle der Niederschlag absetzt, umgeben von zwei Ringen; der innere entspricht dem basischen, der äußere dem sauren Farbstoff. Am Verschwinden eines oder auch beider Ringe läßt sich der Punkt gegenseitiger vollständiger Fällung ermitteln.

Die nachfolgenden Untersuchungen wurden zu dem Zwecke angestellt, um die genannten Methoden untereinander zu vergleichen, mit besonderer Berücksichtigung der Färbungen auf Seide; gleichzeitig wurde versucht festzustellen, ob die verwendeten Farbstoffe in molekularen Verhältnissen auf färben, und zwar auf Seide.

Die Untersuchungen nach Knecht<sup>4</sup> wurden nach dessen Angaben ohne wesentliche Änderungen vorgenommen; wo anders verfahren wurde, ist dies an den speziellen Stellen vermerkt.

Das Verfahren von Pelet<sup>5</sup> wurde auch nach seinen Angaben durchgeführt.

<sup>1</sup> E. Knecht, Chem. Zeitg., 12, p. 857 (1888).

<sup>2</sup> C. Rawson, Journ. Soc. Dyers and Colourists, p. 82 (1888).

<sup>3</sup> L. Pelet und V. Garuti, Bull. Soc. vaud. Sc. nat., p. 1 (1907).

<sup>4</sup> E. Knecht, Journ. Soc. of Dyers and Colourists, p. 169 (1903), 111 und 292 (1905).

<sup>5</sup> L. Pelet-Jolivet, Die Theorie des Färbeprozesses. Dresden 1910, p. 49 u. ff.

Zur Verwendung gelangten die weiter unten angeführten, vollständig gereinigten Farbstoffe, welche so ausgewählt wurden, daß die in der Seidenfärberei zur hauptsächlichlichen Verwendung kommenden Farbstoffklassen vertreten waren.

Es sind dies folgende:

Malachitgrün,  $2C_{23}H_{24}N_2 + 3(COOH)_2 + 2H_2O$ ,

Krystallviolett,  $C_{25}H_{30}N_3Cl$ ,

*p*-Fuchsin,  $C_{19}H_{18}N_3Cl + 4H_2O$ .

Diese drei wurden aus den Handelsprodukten der Hoechst-Farbwerte durch wiederholtes Extrahieren mit absolutem Alkohol und mehrmaliges Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt; die Wasserbestimmung wurde im Vakuum ausgeführt; zum Beweis der Reinheit wurde der Stickstoff nach Kjeldahl bestimmt.

Die nun folgend angegebenen Nitro- und Azofarbstoffe wurden mir durch die Güte der Badischen Anilin- und Soda-fabrik in vollständig gereinigtem Zustand zur Verfügung gestellt und bin ich dadurch obgenannter Fabrik zu großem Danke verpflichtet. Auch hier wurde die Wasserbestimmung stets im Vakuumtrockenschrank ausgeführt mit Ausnahme des Martiusgelbs, dessen Wassergehalt wegen seiner Flüchtigkeit bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuumexsikkator bestimmt wurde. Zur Kontrolle der Reinheit wurden bei allen weiter unten angeführten Farbstoffen Stickstoffbestimmungen nach Dumas ausgeführt und erwiesen sich auch alle als rein.

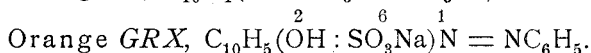
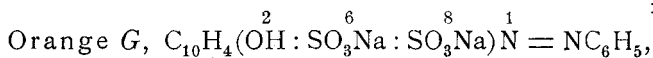
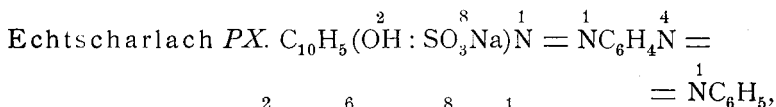
Naphtolgelb *S*,  $C_{10}H_4(O\overset{1}{Na} : NO_2 : NO_2 : SO_3\overset{7}{Na})$ ,

Martiusgelb,  $(C_{10}H_5 : O\overset{1}{Ca} : NO_2 : NO_2)_2$ ,

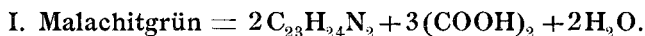
Krystallponceau *6B*,  $C_{10}H_4(OH : Na\overset{2}{SO_3} : Na\overset{6}{SO_3})\overset{8}{N} =$   
 $= N - C_{10}H_9$ ,

Echtponceau *B*,  $C_{10}H_6(OH)\overset{2}{N} = NC_6H_5(SO_3Na)\overset{4}{N} =$   
 $= NC_6H_4(SO_3Na)_4$ ,

Baumwollscharlach extra,  $C_{10}H_6(OH : SO_3Na : SO_3Na)\overset{2}{N} =$   
 $= NC_6H_4N = NC_6H_5$ ,



Alle im nachfolgenden angegebenen Analysenresultate sind auf Gramme wasserfreien Farbstoffes berechnet, wenn nicht ausdrücklich anders vermerkt.



Molekulargewicht 962.

N berechnet (+Krystallwasser) 6·04%.

N gefunden (+Krystallwasser) 5·61%.

Nach Kjeldahl wurden für 1·6170 g Malachitgrün verbraucht 6·86 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 cm<sup>3</sup> = 0·01606 g NH<sub>3</sub>) und daraus N = 5·61% berechnet.

Titration nach Knecht.

Verwendet wurde eine Malachitgrünlösung von 1 g wasserfreiem Malachitgrün in 1000 cm<sup>3</sup> Wasser.

Titer der Titantrichloridlösung: 1 cm<sup>3</sup> = 0·004379<sub>5</sub> g Eisen.

1 Mol. Malachitgrün entspricht 2 Mol. Eisen.

100 cm<sup>3</sup> obiger Lösung wurden mit 20 cm<sup>3</sup> 20prozentiger Seignettesalzlösung versetzt und kochend im Kohlensäurestrom bis zur bleibenden Entfärbung titriert, wozu 5·55 cm<sup>3</sup> Titanlösung nötig waren.

$$\left. \begin{array}{l} \text{Berechnet } 0\cdot1 \text{ g Malachitgrün} \\ \text{Gefunden } 0\cdot104_4 \text{ g Malachitgrün} \end{array} \right\} = 104\cdot4\%.$$

Ein niedrigeres Resultat war trotz vielfacher wiederholter Versuche nicht erreichbar, auch bei direkter Einwage ergaben sich keine besseren Zahlen.

Titration nach Pelet.

Zur Titration wurde Formylviolett S 4 B von Casella verwendet; 1 cm<sup>3</sup> Formylviolettlösung entsprach 0·001766 g Malachitgrün.

1.  $10\text{ cm}^3$  Malachitgrünlösung 1 : 1000 verbrauchen  $5\cdot7\text{ cm}^3$  Formylviolettlösung.

2.  $10\text{ cm}^3$  Malachitgrünlösung 1 : 1000 verbrauchen  $5\cdot68\text{ cm}^3$  Formylviolettlösung.

Berechnet  $0\cdot01\text{ g}$  Farbstoff.

Für 1 gefunden  $0\cdot01006\text{ g} = 100\cdot6\%$ .

Für 2 gefunden  $0\cdot01003\text{ g} = 100\cdot3\%$ .

## II. Krystallviolett = $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{Cl}$ .

Wasserfreie Krystalle. Molekulargewicht 535·5.

Nach Kjeldahl ergaben  $0\cdot3930\text{ g}$  einen Verbrauch von  $7\cdot308\text{ cm}^3\text{ H}_2\text{SO}_4$  ( $1\text{ cm}^3 = 0\cdot02000\text{ g H}_2\text{SO}_4$ ).

Daraus gefunden  $0\cdot0476\text{ g N} = 10\cdot62\%$  N.

N berechnet  $10\cdot33\%$  N.

### Titration nach Knecht.

Farbstofflösung 1 : 1000.

Titer der Titanlösung:  $1\text{ cm}^3 = 0\cdot004389\text{ g Fe}$ .

1.  $50\text{ cm}^3$  Farblösung +  $20\text{ cm}^3$  Seignettesalzlösung, 20prozentig, verbrauchten  $3\cdot15\text{ cm}^3$  Titantrichlorid.

2.  $100\text{ cm}^3$  Farblösung +  $20\text{ cm}^3$  Seignettesalzlösung, 20prozentig, verbrauchten  $6\cdot30\text{ cm}^3$  Titantrichlorid.

Berechnet für 1 . . . . .  $0\cdot05\text{ g}$  } =  $100\cdot3\%$ .  
Gefunden für 1 . . . . .  $0\cdot0501\text{ g}$  }

Berechnet für 2 . . . . .  $0\cdot1\text{ g}$  } =  $100\cdot3\%$ .  
Gefunden für 2 . . . . .  $0\cdot1003\text{ g}$  }

### Titration nach Pelet.

Titriert wurde mit einer Pikrinsäurelösung ( $1\text{ cm}^3 = 0\cdot000791\text{ g}$  Pikrinsäure); der Endpunkt ist sehr deutlich, indem der dunkle Niederschlag sich an der Touche vom Filterpapier sehr gut abhebt und das Verschwinden der Violett-färbung sehr präzis erfolgt. Es muß jedoch so lange weiter titriert werden, bis jedweder violette Auslauf aus der Touche aufhört, auch selbst wenn schon Gelbfärbung des äußeren Ringes eintritt.

1 Mol. Krystallviolett entspricht 1 Mol. Pikrinsäure. 20  $cm^3$  Krystallviolettlösung verbrauchten 14·2  $cm^3$  obiger Pikrinsäurelösung.

$$\left. \begin{array}{l} \text{Berechnet } 0\cdot02 \text{ g} \\ \text{Gefunden } 0\cdot02002 \text{ g} \end{array} \right\} = 100\cdot1\%.$$

### III. *p*-Fuchsin = $C_{19}H_{18}N_3Cl + 4H_2O$ .

Molekulargewicht 323·5 (ohne Wasser).

Nach Kjeldahl ergaben 0·8417 g *p*-Fuchsin 0·0923 g N; daraus:

$$\left. \begin{array}{l} 10\cdot96\% \text{ N gefunden} \\ 10\cdot62\% \text{ N berechnet} \end{array} \right\} \text{ auf wasserfreie Substanz.}$$

Wasser gefunden 18·3%.

Wasser berechnet 18·2%.

#### Titration nach Knecht.

Fuchsinlösung: in 1000  $cm^3$  Wasser enthalten 2·27 g krystallwasserhaltiges Fuchsin.

50  $cm^3$  dieser Lösung + 20  $cm^3$  Seignettesalzlösung, 20prozentig, verbrauchten 7·8  $cm^3$  Titantrichloridlösung (1  $cm^3$  = 0·004389 g Eisen).

$$\left. \begin{array}{l} \text{Berechnet } 0\cdot1135 \text{ g } p\text{-Fuchsin} + 4 \text{ aq.} \\ \text{Gefunden } 0\cdot1130 \text{ g } p\text{-Fuchsin} + 4 \text{ aq.} \end{array} \right\} \text{ entspricht } 99\cdot56\%.$$

#### Titration nach Pelet.

Als Titerlösung wurde Orange *GRX* verwendet, und zwar 2 g wasserfreier Farbstoff in 1000  $cm^3$  Wasser. Man titriert so lange, bis der Niederschlag an der Touche sich, ohne auszulaufen, scharf abhebt; bei Übertitration beginnt der Niederschlag ebenso, wie wenn noch zu wenig Titerflüssigkeit zugesetzt wurde, auszulaufen.

In 1000  $cm^3$  Wasser gelöst: 1·848 g wasserfreies *p*-Fuchsin.

5·1  $cm^3$  dieser Lösung verbrauchten 5·0  $cm^3$  obiger Orange *GRX*-Titerlösung.

1 Mol. Fuchsin entspricht 1 Mol. Orange *GRX*.

$$\left. \begin{array}{l} p\text{-Fuchsin berechnet } 0\cdot00942 \text{ g} \\ p \text{ Fuchsin gefunden } 0\cdot00924 \text{ g} \end{array} \right\} = 98\cdot1\%.$$

#### IV. Naphtolgelb S = C<sub>10</sub>H<sub>4</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>SNa.

Molekulargewicht 358.

N berechnet 7·82%.

N gefunden 7·46%.

Nach Dumas<sup>1</sup> ergaben 0·2828 g bei 17° C. und 736 mm  
Druck 18·5 cm<sup>3</sup> N.

H<sub>2</sub>O gefunden 6·82%.

#### Titration nach Knecht.

In 1000 cm<sup>3</sup> Wasser enthalten gelöste 2 g wasserfreies  
Naphtolgelb S.

Titer der Titanlösung: 1 cm<sup>3</sup> = 0·008458<sub>2</sub> g Eisen.

1 cm<sup>3</sup> Eisenalaunlösung entspricht 0·257 cm<sup>3</sup> Titan-  
trichloridlösung.

Es entsteht beim Titrieren eine weiße Fällung, die aber  
die Endreaktion nicht beeinträchtigt; nach dem Versetzen der  
Lösung mit Seignettesalz wird beim Titrieren ein Überschuß  
von Titantrichlorid zufließen gelassen. Dann läßt man im CO<sub>2</sub>-  
Strom erkalten und bestimmt den Überschuß an Titantrichlorid  
mit gestellter Eisenalaunlösung. Zur Unterstützung des Er-  
kennens der Endreaktion zirka 0·2 cm<sup>3</sup> einer Indigolösung von  
bekanntem Wirkungswert auf die Titantrichloridlösung kurz  
vor Eintreten der Endreaktion zugesetzt, machten durch die  
scharf auftretende Blaufärbung diese deutlicher und genauer.  
Jedoch ist auch ohne Indigozusatz der Endpunkt genügend  
genau zu ermitteln.

1. 50 cm<sup>3</sup> Farblösung + 5 cm<sup>3</sup> Seignettesalzlösung, 20pro-  
zentig,<sup>2</sup> verbrauchten 22 cm<sup>3</sup> Titantrichlorid.

<sup>1</sup> Die im nachfolgenden angegebenen Verbrennungen, Stickstoff- und  
Wasserbestimmungen wurden gemeinsam mit W. Siegmund ausgeführt.  
Wiener Monatshefte 1912.

<sup>2</sup> Eine Vermehrung oder Verminderung dieses Zusatzes beeinträchtigt die  
Titration ungünstig. Statt Seignettesalzlösung ein Gemisch aus Seignettesalz  
und Weinsäure zugesetzt, verhindert die oben erwähnte Fällung, gibt aber keine  
anderen Resultate.

$$\left. \begin{array}{l} \text{Berechnet } 0.1 \text{ g Naphtolgelb S} \\ \text{Gefunden } 0.992 \text{ g Naphtolgelb S} \end{array} \right\} = 99.2\%$$

2.  $50 \text{ cm}^3$  Farblösung +  $5 \text{ cm}^3$  Seignettesalzlösung, 20prozentig, verbrauchten unter Anwendung von  $0.2 \text{ cm}^3$  Indigo-lösung  $22.14 \text{ cm}^3$  Titantrichlorid.

$$\left. \begin{array}{l} \text{Naphtolgelb S berechnet } 0.1 \text{ g} \\ \text{Naphtolgelb S gefunden } 0.997_6 \text{ g} \end{array} \right\} = 99.76\%$$

Wie zu ersehen ist, verbessert Indigozusatz das Resultat etwas.

#### Titration nach Pelet.

Man titriert mit Methylenblau, am vorteilhaftesten so, daß man in eine Methylenblaulösung die zu untersuchende Naphtolgelb S-Lösung einfließen läßt. Das Verschwinden des blauen Ringes ist nämlich leichter zu erkennen als das Verschwinden des gelben.

1 l Methylenblaulösung enthält 1.899 g Methylenblau.

1 l Naphtolgelb S-Lösung enthält 4.0 g Naphtolgelb S.

2 Mol. Methylenblau entsprechen 1 Mol. Naphtolgelb S = 639 : 358.

$20 \text{ cm}^3$  Methylenblau entspricht  $5.3 \text{ cm}^3$  Naphtolgelb S.

$$\left. \begin{array}{l} \text{Berechnet } 0.02128 \text{ g} \\ \text{Gefunden } 0.0212 \text{ g} \end{array} \right\} = 99.6\%$$

#### V. Martiusgelb = $(\text{C}_{10}\text{H}_5\text{O}_5\text{N}_2)_2\text{Ca}$ .

Molekulargewicht 506.

$24.2\%$  Wasser gefunden.

Nach Dumas ergaben  $0.2417 \text{ g}$  bei  $15^\circ \text{ C}$ . und  $746 \text{ mm}$  Druck  $22.9 \text{ cm}^3$  N.

N (Dumas) gefunden  $11.02\%$ .

N berechnet  $11.07\%$ .

#### Titration nach Knecht.

Während Knecht für Nitrokörper die indirekte Titration empfiehlt, ergab mir direktes Titrieren in diesem Falle bessere Resultate.



Titer der Titanlösung:  $1 \text{ cm}^3 = 0.008458_2 \text{ g Eisen}$ .

$0.0705 \text{ g Martiusgelb}$ ,<sup>1</sup> gelöst in  $100 \text{ cm}^3$  Wasser, +  $20 \text{ cm}^3$  Seignettesalzlösung, 20prozentig, verbrauchten  $16.91 \text{ cm}^3$  Titantrichloridlösung.

$$\left. \begin{array}{l} \text{Martiusgelb berechnet } 0.0534 \text{ g} \\ \text{Martiusgelb gefunden } 0.0540_7 \text{ g} \end{array} \right\} = 101 \text{ \%}$$

#### Titration nach Pelet.

Man titriert mit Methylenblaulösung bis zur schwachen Blaufärbung des inneren Ringes:

In  $1000 \text{ cm}^3$  Lösung  $0.2085 \text{ g Martiusgelb}$ ,

in  $1 \text{ cm}^3$  Methylenblaulösung  $0.001899 \text{ g}$  desselben.

2 Mol. Methylenblau entsprechen 1 Mol. Martiusgelb.

$10 \text{ cm}^3$  obiger Martiusgelblösung verbrauchten  $1.4 \text{ cm}^3$  obiger Methylenblaulösung.

$$\left. \begin{array}{l} \text{Martiusgelb berechnet } 0.002085 \text{ g} \\ \text{Martiusgelb gefunden } 0.002108 \text{ g} \end{array} \right\} = 101.1 \text{ \%}$$

#### VI. Krystallponceau 6B = $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_7\text{N}_2\text{S}_2\text{Na}_2$ .

Molekulargewicht = 502.

$\text{H}_2\text{O}$  gefunden  $11.02 \text{ \%}$ .

Nach Dumas ergaben  $0.4015 \text{ g}$  bei  $16.5^\circ \text{ C}$ . und  $748 \text{ mm}$  Druck  $18.8 \text{ cm}^3 \text{ N}$ .

N gefunden  $5.43 \text{ \%}$ .

N berechnet  $5.73 \text{ \%}$ .

#### Titration nach Knecht.

Farblösung 2 : 1000; Titer Titantrichlorid:  $1 \text{ cm}^3 = 0.00859_3 \text{ g Fe}$ .  $50 \text{ cm}^3$  Farblösung +  $20 \text{ cm}^3$  Seignettesalzlösung, 20prozentig, verbrauchten  $5.28 \text{ cm}^3$  Titanlösung.

$$\left. \begin{array}{l} \text{Krystallponceau 6B berechnet } 0.1 \text{ g} \\ \text{Krystallponceau 6B gefunden } 0.1003 \text{ g} \end{array} \right\} = 100.3 \text{ \%}$$

<sup>1</sup> Wasserhaltiges Produkt, entspricht  $0.0534 \text{ g}$  wasserfreiem.

## Titration nach Pelet.

Man titriert am besten eine Methylenblaulösung mit der zu untersuchenden Lösung, da das Auftreten der Rotfärbung und Verschwinden des blauen Ringes leichter zu erkennen ist als umgekehrt.

2 Mol. Methylenblau entsprechen 1 Mol. Krystallponceau.  
20  $cm^3$  Methylenblaulösung (1000 : 1·899) verbrauchten  
7·75  $cm^3$  Krystallponceaulösung (1000 : 3·824).

$$\left. \begin{array}{l} \text{Krystallponceau berechnet } 0\cdot02964 \text{ g} \\ \text{Krystallponceau gefunden } 0\cdot0298 \text{ g} \end{array} \right\} = 100\cdot67\%.$$

VII. Echtponceau B =  $C_{22}H_{24}O_7N_4S_2Na_2$ .

Molekulargewicht = 556.

H<sub>2</sub>O gefunden 11·57%.

Nach Dumas ergaben 0·2378 g bei 17° C. und 749 mm  
Druck 21·4  $cm^3$  N.

N gefunden 10·07%.

N berechnet 10·00%.

## Titration nach Knecht.

Farbstofflösung 2 : 1000.

Titer der Titanlösung: 1  $cm^3$  = 0·008458 g Eisen.

Ein scharfer Umschlag von Rot in Farblos ist nur durch einen Zusatz von Natriumtartrat<sup>1</sup> zu erzielen. Die entstehende Fällung beim Titrieren kann, obzwar sie, weil weiß gefärbt, den Farbenumschlag eher begünstigt, durch Weinsäurezusatz verhindert werden.

50  $cm^3$  Farblösung + 5  $cm^3$  Natriumtartratlösung, 10prozentig, verbrauchten 9·55  $cm^3$  Titantrichloridlösung.

$$\left. \begin{array}{l} \text{Echtponceau B berechnet } 0\cdot1 \text{ g} \\ \text{Echtponceau B gefunden } 0\cdot1002 \text{ g} \end{array} \right\} = 100\cdot2\%.$$

## Titration nach Pelet.

Man titriert auch hier am besten eine Methylenblaulösung mit der zu untersuchenden Echtponceau B-Lösung.

<sup>1</sup> Natriumbitartrat und Seignettesalz ergeben keine brauchbaren Resultate.

2 Mol. Methylenblau entsprechen 1 Mol. Echtponceau *B*.  
 $19.9 \text{ cm}^3$  Methylenblaulösung (1000 : 1.899) verbrauchten  
 $16.2 \text{ cm}^3$  Echtponceaulösung (2 : 1000).

$$\left. \begin{array}{l} \text{Echtponceau berechnet } 0.0324 \text{ g} \\ \text{Echtponceau gefunden } 0.0328_8 \text{ g} \end{array} \right\} = 101.0\%.$$

### VIII. Baumwollscharlach extra = $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_7\text{N}_4\text{S}_2\text{Na}_2$ .

Molekulargewicht = 560.

$\text{H}_2\text{O}$  gefunden  $8.30_5\%$ .

Nach Dumas ergaben  $0.1404 \text{ g}$  bei  $17^\circ \text{ C.}$  und  $753 \text{ mm}$   
 Druck  $12.5 \text{ cm}^3 \text{ N.}$

N gefunden  $10.15\%$ .

N berechnet  $10.00\%$ .

Titration nach Knecht.

Farbstofflösung 1 : 1000; Titer Titantrichlorid:  $1 \text{ cm}^3 =$   
 $= 0.008503_3 \text{ g Fe.}$

$50 \text{ cm}^3$  Farblösung +  $15 \text{ cm}^3$  Seignettesalzlösung, 20pro-  
 zentig, verbrauchten  $4.71 \text{ cm}^3$  Titantrichloridlösung.

$$\left. \begin{array}{l} \text{Farbstoff berechnet } 0.05 \text{ g} \\ \text{Farbstoff gefunden } 0.5006 \text{ g} \end{array} \right\} = 100.12\%.$$

Titration nach Pelet.

Man titriert auch hier wieder die Methylenblau- mit der  
 Baumwollscharlachlösung, und zwar bis zum Verschwinden  
 des blauen und deutlichem Sichtbarwerden des roten Ringes.

$1.19 \text{ cm}^3$  Methylenblaulösung (1.899 : 1000) verbrauchen  
 $19.9 \text{ cm}^3$  Baumwollscharlachlösung (1 : 1000).

2 Mol. Methylenblau entsprechen 1 Mol. Baumwollscharlach.

$$\left. \begin{array}{l} \text{Baumwollscharlach berechnet } 0.0199 \text{ g} \\ \text{Baumwollscharlach gefunden } 0.0199 \text{ g} \end{array} \right\} = 100\%.$$

### IX. Echtscharlach *PX* = $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_4\text{SNa}$ .

Molekulargewicht = 454.

$\text{H}_2\text{O}$  gefunden  $3.37\%$ .

Nach Dumas ergaben 0·5252 g Farbstoff bei 17° C. und 745 mm Druck 56·6 cm<sup>3</sup> N.

N gefunden 12·41 %.

N berechnet 12·33 %.

#### Titration nach Knecht.

0·075 g wasserhaltiger Farbstoff (entsprechend 0·07249 g wasserfreiem) verbrauchten zur Entfärbung 8·48 cm<sup>3</sup> Titantrichloridlösung (1 cm<sup>3</sup> = 0·008458 g Eisen), wobei 20 cm<sup>3</sup> Seignettesalzlösung, 20prozentig, zugesetzt worden waren.

Berechnet Echtscharlach *PX* 0·07249 g } = 100·3 %.  
 Gefunden Echtscharlach *PX* 0·07279 g }

Die Bestimmung nach Pelet wurde wegen Schwerlöslichkeit des Farbstoffes in kaltem Wasser und dadurch bedingte zu große Verdünnung der Lösung unterlassen.

#### X. Orange G = C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>.

Molekulargewicht = 452.

H<sub>2</sub>O gefunden 11·03 %.

Die Stickstoffbestimmung nach Dumas ergab für 0·3045 g Orange G bei 18° C. und 757 mm Druck 15·9 cm<sup>3</sup> N.

N gefunden 6·097 %.

N berechnet 6·19 %.

Die Verbrennung ergab für 0·2735 g Orange G 0·4209 g CO<sub>2</sub> und 0·0979 g H<sub>2</sub>O.

C gefunden 41·96 %.

C berechnet 42·28 %.

H gefunden 2·32 %.

H berechnet 2·21 %.

#### Titration nach Knecht.

0·226 g wasserhaltiges Orange G, entsprechend 0·2011 g wasserfreiem Produkt, verbrauchten bei einem Zusatz von zirka 20 cm<sup>3</sup> Seignettesalzlösung auf je 0·2 g Farbstoff 11·45 cm<sup>3</sup> der Titantrichloridlösung (1 cm<sup>3</sup> = 0·008458 g Eisen).

$$\left. \begin{array}{l} \text{Orange } G \text{ berechnet } 0 \cdot 2011 \text{ g} \\ \text{Orange } G \text{ gefunden } 0 \cdot 1946 \text{ g} \end{array} \right\} = 96 \cdot 76 \%.$$

Trotzdem, wie die Stickstoff-, Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung ergibt, der verwendete Farbstoff sich als rein erwies, war es mir nicht möglich, bei zehn aufeinanderfolgenden Versuchen ein vom Obigen verschiedenes Resultat zu erreichen.

#### Titration nach Pelet.

Eine Lösung von *p*-Fuchsin wird mit der Lösung des Orange *G* titriert bis zur ersten schwachen Gelbfärbung des äußeren oder doch zum Verschwinden des inneren roten Ringes.

10 *cm*<sup>3</sup> *p*-Fuchsinlösung (1·848 : 1000) entsprachen 6·95 *cm*<sup>3</sup> Orangelösung (1·928 : 1000).

2 Mol. *p*-Fuchsin entsprechen 1 Mol. Orange *G*.

$$\left. \begin{array}{l} \text{Orange } G \text{ berechnet } 0 \cdot 0129_2 \text{ g} \\ \text{Orange } G \text{ gefunden } 0 \cdot 0134 \text{ g} \end{array} \right\} = 103 \cdot 7 \%.$$

Das zu hohe Resultat ist dadurch zu erklären, daß der gelbe Ring erst bei einem Überschuß des gelben Farbstoffes am feuchten Filterpapier zu erkennen ist.

#### XI. Orange *GRX* = C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>SNa.

Molekulargewicht = 350.

H<sub>2</sub>O gefunden 3·02 %.

$$\left. \begin{array}{l} \text{N gefunden nach Dumas } 7 \cdot 6 \% \\ \text{N berechnet } 8 \cdot 0 \% \end{array} \right\} \begin{array}{l} 0 \cdot 4282 \text{ g bei } 19 \cdot 5^\circ \text{ C. und} \\ 755 \text{ mm Druck} = \\ 28 \cdot 2 \text{ cm}^3 \text{ N.} \end{array}$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{C gefunden } 54 \cdot 87 \% \\ \text{C berechnet } 54 \cdot 85 \% \end{array} \right\} 0 \cdot 4485 \text{ g Farbstoff gaben } 0 \cdot 9024 \text{ g CO}_2.$$

und

$$\left. \begin{array}{l} \text{H gefunden } 3 \cdot 24 \% \\ \text{H berechnet } 3 \cdot 14 \% \end{array} \right\} 0 \cdot 1448 \text{ H}_2\text{O}.$$

#### Titration nach Knecht.

Farbstofflösung 2 : 1000.

50  $cm^3$  davon verbrauchten bei einem Zusatz von 15  $cm^3$  Seignettesalzlösung, 20prozentig, 7·63  $cm^3$  Titanlösung vom Titer 1  $cm^3 = 0\cdot008458_2$  g Eisen.

$$\left. \begin{array}{l} \text{Orange GRX berechnet } 0\cdot1 \text{ g} \\ \text{Orange GRX gefunden } 0\cdot1008 \text{ g} \end{array} \right\} = 100\cdot8\%.$$

#### Die Titration nach Pelet

wurde bereits bei der Bestimmung des *p*-Fuchsin mit Orange GRX besprochen.

Um zu entscheiden, welche der drei Methoden für das Bestimmen von Farbflotten, respektive von auf Seide fixiertem Farbstoff die geeignetste sei, wurde folgende Versuchsreihe angestellt. Es wurden von jedem der erwähnten reinen Farbstoffe Ausfärbungen auf Seide hergestellt und dabei nachstehende Bedingungen eingehalten.

Es wurden stets 6% des wasserfreien Farbstoffes, berechnet auf lufttrockenes Gewicht der Seide, verwendet; die Konzentration aller Farbflotten war die gleiche und so bemessen, daß auf 0·9443 g Farbstoff 750  $cm^3$  Wasser kamen; bei geringeren Mengen natürlich dementsprechend weniger destilliertes Wasser. Ich verwendete auf

14·333 <sub>6</sub> g Seide	0·860 g Malachitgrün . . . .	in 679 $cm^3$ Wasser,
15·739 <sub>2</sub> g	« 0·944 <sub>3</sub> g Krystallviolett . . . »	750 $cm^3$ »
14·985 <sub>8</sub> g	» 0·899 <sub>1</sub> g <i>p</i> -Fuchsin . . . . .	709 $cm^3$ »
12·496 <sub>6</sub> g	» 0·749 <sub>7</sub> g Naphtolgelb S . . . .	592 $cm^3$ »
13·690 <sub>8</sub> g	» 0·821 <sub>4</sub> g Martiusgelb . . . . .	648 $cm^3$ »
14·121 <sub>2</sub> g	» 0·847 <sub>2</sub> g Krystallponcau 6B »	668 $cm^3$ »
15·304 <sub>4</sub> g	» 0·918 <sub>2</sub> g Baumwollscharlach in	723 $cm^3$ »
13·953 <sub>2</sub> g	» 0·837 <sub>1</sub> g Echtponceau PX in	660 $cm^3$ »
15·453 <sub>2</sub> g	» 0·927 <sub>1</sub> g Echtponceau B . . .	732 $cm^3$ »
14·958 <sub>0</sub> g	» 0·897 <sub>4</sub> g Orange G . . . . .	708 $cm^3$ »
15·226 <sub>4</sub> g	» 0·913 <sub>5</sub> g Orange GRX . . . .	721 $cm^3$ »

Gefärbt wurde 2 Stunden auf kochendem Wasserbad bei achtmaligem Umkehren und fortwährendem Bewegen der Strähnchen, mit einem Zusatz von 0·45 g Weinsäure bei den sauren Farbstoffen; dann wurden alle Proben gleichzeitig aus

der Flotte entfernt, auf den Glasstäben aufgeschlagen und dann der Reihe nach unter Vermeidung jedes Verlustes an Flotte ausgedreht und in destilliertem Wasser gewaschen (je  $100\text{ cm}^3$  Waschwasser für  $500\text{ cm}^3$  Flotte). Die Seidensträhne wurden etikettiert und getrocknet, die mit den Waschwässern vereinigten Flotten auskühlen gelassen und im Meßkolben auf ein bekanntes Volumen gebracht und auf Flaschen abgefüllt.

Die Titration der Flotten wurde so ausgeführt wie vorher die der reinen Farbstofflösungen. Bei der Titration des Farbstoffes auf der Faser wurde so verfahren, daß die gewogene<sup>1</sup> lufttrockene Seide zunächst in den Kolben gebracht und mit zirka  $100\text{ cm}^3$  destilliertem Wasser +  $x\text{ cm}^3$  Seignettesalzlösung, 20prozentig ( $x$  richtet sich nach der Natur des Farbstoffes) oder Natriumtartratlösung gekocht wurde, um sie vollkommen luftfrei zu machen. Der Wassergehalt der Seide vor und nach dem Färben wurde, da die Differenz nur  $0.02\%$  betrug, beim Einwägen für die Titrationsen vernachlässigt. Nach dem Luftfreikochen wurde im Kohlensäurestrom ein gemessener Überschuß von Titantrichlorid zugefügt und bis zur Entfärbung gekocht; dann wurde immer im Kohlensäurestrom erkalten gelassen und der Überschuß des Titantrichlorids mit gestellter Eisenalaunlösung zurücktitriert.

Nachstehend seien nun die erhaltenen Resultate im einzelnen angeführt. Die angegebenen Analysenresultate beziehen sich stets auf Gramme wasserfreien Farbstoffes.

### I. Malachitgrün.

Die auf  $14.336_g$  Seide verwendete Menge Farbstoff betrug  $0.860\text{ g}$ .

a) Flotte, auf  $500\text{ cm}^3$  aufgefüllt:

$\alpha$ ) Nach Knecht: Titer der Titanlösung:  $1\text{ cm}^3 = 0.004178\text{ g}$  Eisen.

$50\text{ cm}^3$  Flotte +  $15\text{ cm}^3$  Seignettesalzlösung, 20prozentig, verbrauchten  $1.5\text{ cm}^3$  Titantrichloridlösung.

---

<sup>1</sup> Die später angegebenen Gewichte beziehen sich stets auf lufttrockene Seide.

Dies ergibt in 500  $cm^3$  Flotte 0·271 g Malachitgrün.

- β) Nach Pelet: auf 11·8  $cm^3$  Flotte verbraucht 3·7  $cm^3$  Formylviolettlösung (1  $cm^3$  = 0·001766 g Malachitgrün).

Ergibt in 500  $cm^3$  Flotte 0·276 g Malachitgrün.

- γ) Das Colorimeter ergibt unbrauchbare, zwei bis dreimal zu hohe Resultate.

b) Gefärbte Seide nach Knecht titriert: Titer der Titanlösung 1  $cm^3$  = 0·00437 g Eisen.

1·0722 g lufttrockene Seide in 100  $cm^3$  Wasser + 20  $cm^3$  Seignettesalzlösung, 20prozentig, verbrauchten 2·6  $cm^3$  Titantrichloridlösung, entsprechend 0·0487 g Malachitgrün.

Daher auf 14·333<sub>6</sub> g Seide 0·628 g Malachitgrün.

c) Nach Pelet in der Flotte gefundene Farbmenge, abgezogen von der gesamtverwendeten Farbmenge, ergibt für 14·333<sub>6</sub> g Seide 0·584 g Malachitgrün.

d) Nach Knecht gefundene Summe Farbstoff in der Flotte und auf der Seide (0·271 g + 0·628 g) ergibt

$$\left. \begin{array}{l} 0\cdot899 \text{ g Farbstoff} \\ \text{verwendete Menge } 0\cdot860 \text{ g Farbstoff} \end{array} \right\} 104\cdot5\% \text{ gefunden.}$$

## II. Krystallviolett.

Auf 15·739<sub>2</sub> g lufttrockene Seide verwendet 0·944<sub>3</sub> g Farbstoff.

a) Flotte, auf 500  $cm^3$  aufgefüllt.

- α) Nach Knecht: Titer der Titanlösung: 1  $cm^3$  = 0·004178 g Eisen. 100  $cm^3$  Flotte + 10  $cm^3$  Seignettesalzlösung, 20prozentig, verbrauchten 0·45  $cm^3$  Titantrichloridlösung.

Dies ergibt in 500  $cm^3$  Flotte 0·0357<sub>3</sub> g Farbstoff.

- β) Nach Pelet: 50  $cm^3$  Flotte verbrauchten 2·54  $cm^3$  Pikrinsäurelösung (1  $cm^3$  = 0·000791 g Pikrinsäure).

Dies ergibt in 500  $cm^3$  Flotte 0·0357<sub>5</sub> g Farbstoff.

- γ) Das Colorimeter ist unverwendbar, da sich die getrübe Flotte mit der Typlösung nicht vergleichen läßt.



b) Direkte Titration der Seide nach Knecht:

0·9106 g lufttrockene Seide in 100 cm<sup>3</sup> Wasser + 20 cm<sup>3</sup> Seignettesalzlösung verbrauchten 3·26 cm<sup>3</sup> Titanlösung (1 cm<sup>3</sup> = 0·004178 g Eisen), entsprechend 0·05172 g Farbstoff, daher auf 15·739 g Seide 0·894 g Farbstoff.

c) Nach Pelet in der Flotte gefundene Menge Farbstoff, abgezogen von der Gesamtmenge verwendeten Farbstoffes, ergibt auf 15·739 g Seide 0·909 g Farbstoff.

d) Nach Knecht gefundene Gesamtmenge Farbstoff, berechnet aus der Summe des in der Flotte und auf der Seide gefundenen Farbstoffes (0·0357 g + 0·894 g), ergibt 0·929<sub>7</sub> g Farbstoff. Verwendete Gesamtmenge Farbstoff 0·944<sub>3</sub>, ergibt also gefunden 98·7<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

### III. *p*-Fuchsin.

Auf 14·985<sub>8</sub> g Seide verwendet 0·899<sub>1</sub> g Farbstoff.

a) Flotte, auf 500 cm<sup>3</sup> gebracht.

α) Nach Knecht: 100 cm<sup>3</sup> Flotte + 15 cm<sup>3</sup> Seignettesalzlösung verbrauchten 0·71 cm<sup>3</sup> Titanlösung (1 cm<sup>3</sup> = 0·00437 g). Dies ergibt in 500 cm<sup>3</sup> Flotte 0·04585 g *p*-Fuchsin.

β) Nach Pelet: 200 cm<sup>3</sup> auf 50 cm<sup>3</sup> eingeeengte Flotte verbrauchten 6·29 cm<sup>3</sup> Orange G-Lösung (2:1000), daher für 500 cm<sup>3</sup> Flotte berechnet 0·0450<sub>3</sub> g *p*-Fuchsin.

γ) Das Colorimeter ergab auch hier unbrauchbare Resultate.

b) Direkte Titration der Seide nach Knecht:

0·8644 g Seide in 100 cm<sup>3</sup> Wasser + 20 cm<sup>3</sup> Seignettesalzlösung, 20prozentig, verbrauchten 4·32 cm<sup>3</sup> Titanlösung (1 cm<sup>3</sup> = 0·004175 g Eisen), entsprechend 0·0456<sub>5</sub> g *p*-Fuchsin, daher auf 14·985<sub>8</sub> g Seide 0·7913 g Farbstoff.

c) Nach Pelet in der Flotte gefundene Menge *p*-Fuchsin, abgezogen von der gesamtverwendeten Menge *p*-Fuchsin, ergibt auf 14·985<sub>8</sub> g Seide 0·854 g Farbstoff.

d) Nach Knecht gefundene Gesamtmenge Farbstoff aus der Summe des in der Flotte und auf der Faser gefundenen Farbstoffes (0·045<sub>9</sub> + 0·7913 g) ergibt

gefunden..... $0\cdot836_3\text{ g}$  }  $93\%$  *p*-Fuchsin  
 verwendete Menge *p* Fuchsin..... $0\cdot899\text{ g}$  } gefunden.

Die niedere Ziffer erklärt sich daraus, daß speziell bei Fuchsin das Auswaschen des Färbegefäßes auch trotz verwendetem Alkohol nur sehr unvollständig gelingt.

#### IV. Naphtolgelb S.

Auf  $12\cdot4966\text{ g}$  Seide verwendet  $0\cdot749_7\text{ g}$  Farbstoff.

a) Flotte, auf  $500\text{ cm}^3$  aufgefüllt.

α) Nach Knecht:  $25\text{ cm}^3$  Flotte +  $15\text{ cm}^3$  Seignettesalzlösung, 20prozentig, wurden direkt titriert und dabei  $13\cdot00\text{ cm}^3$  Titanlösung ( $1\text{ cm}^3 = 0\cdot004175\text{ g}$  Eisen) verbraucht, entsprechend  $0\cdot02894\text{ g}$  Farbstoff, daher in  $500\text{ cm}^3$  Flotte  $0\cdot5988\text{ g}$  Naphtolgelb S.

β) Nach Pelet:  $25\cdot5\text{ cm}^3$  Flotte verbrauchten  $30\text{ cm}^3$  Methylenblaulösung ( $1\cdot899\text{ g}$  in  $1000\text{ cm}^3$ ), entsprechend  $0\cdot03192\text{ g}$  Farbstoff, daher in  $500\text{ cm}^3$  Flotte  $0\cdot6257\text{ g}$  Naphtolgelb S.

γ) Das Colorimeter versagte auch hier.

b) Direkte Titration der Seide nach Knecht:

$0\cdot600\text{ g}$  Seide in  $100\text{ cm}^3$  Wasser +  $20\text{ cm}^3$  Seignettesalzlösung, 20prozentig, verbrauchten  $3\cdot4\text{ cm}^3$  Titanlösung ( $1\text{ cm}^3 = 0\cdot004175\text{ g}$  Eisen), entsprechend  $0\cdot007217\text{ g}$  Farbstoff, daher auf  $12\cdot496_6\text{ g}$  Seide  $0\cdot1503\text{ g}$  Naphtolgelb S.

c) Nach Pelet in der Flotte gefundene Menge Farbstoff, abgezogen von der gesamtverwendeten Menge, ergibt auf  $12\cdot496_6\text{ g}$  Seide  $0\cdot124\text{ g}$  Naphtolgelb S.

d) Nach Knecht gefundene Gesamtmenge Farbstoff, aus der Summe des in der Flotte und auf der Seide gefundenen berechnet ( $0\cdot5988\text{ g} + 0\cdot150_3\text{ g}$ ), ergibt Naphtolgelb S  $0\cdot749_1\text{ g}$ ; die verwendete Gesamtmenge Naphtolgelb S betrug  $0\cdot749\text{ g}$ , daher gefunden  $100\cdot0\%$  Farbstoff.

#### V. Martiusgelb.

Auf  $13\cdot6908\text{ g}$  Seide verwendet  $0\cdot821_4\text{ g}$  Farbstoff.

a) Flotte, auf  $2000\text{ cm}^3$  aufgefüllt.

- α) Nach Knecht:  $50 \text{ cm}^3$  Flotte +  $15 \text{ cm}^3$  Seignettesalzlösung, 20prozentig, indirekt titriert, verbrauchten  $6.73 \text{ cm}^3$  Titanlösung ( $1 \text{ cm}^3 = 0.00437_0 \text{ g Eisen}$ ), entsprechend  $0.01107 \text{ g Farbstoff}$ , daher in  $2000 \text{ cm}^3$   $0.4428 \text{ g Martiusgelb}$ .
- β) Nach Pelet:  $50 \text{ cm}^3$  Flotte verbrauchten  $7.2 \text{ cm}^3$  Methylenblaulösung ( $1 \text{ cm}^3 = 0.001899 \text{ g Methylenblau}$ ), entsprechend  $0.01082 \text{ g Farbstoff}$ , daher in  $2000 \text{ cm}^3$  Flotte  $0.4328 \text{ g Martiusgelb}$ .
- γ) Das Colorimeter versagte auch hier.

b) Direkte Titration der Seide nach Knecht:

$0.979_0 \text{ g Seide}$  in  $100 \text{ cm}^3$  Wasser +  $20 \text{ cm}^3$  Seignettesalzlösung, 20prozentig, verbrauchten  $16.7 \text{ cm}^3$  Titanlösung ( $1 \text{ cm}^3 = 0.00437_0 \text{ g Fe}$ ), entsprechend  $0.0278 \text{ g Farbstoff}$ , daher auf  $13.690_8 \text{ g Seide}$   $0.3888 \text{ g Martiusgelb}$ .

c) Nach Pelet in der Flotte gefundene Menge Farbstoff, abgezogen von der gesamtverwendeten Menge Martiusgelb, ergeben auf  $13.690_9 \text{ g Seide}$ ,  $0.398_2 \text{ g Martiusgelb}$ .

d) Gesamtmenge des nach Knecht gefundenen Farbstoffes, aus der Summe des in der Flotte und auf der Faser gefundenen Farbstoffes ergeben ( $0.4428 \text{ g} + 0.3888 \text{ g}$ ) berechnet:

gefundene Gesamtmenge nach Knecht . . . . .	$0.8316 \text{ g}$	}	daher
verwendete Gesamtmenge . . . . .	$0.831 \text{ g}$		

$101.3\%$  Martiusgelb gefunden.

## VI. Krystallponceau 6 B.

Auf  $14.1212 \text{ g Seide}$  verwendet  $0.847 \text{ g Farbstoff}$ .

a) Flotte, auf  $500 \text{ cm}^3$  gebracht.

- α) Nach Knecht:  $25 \text{ cm}^3$  Flotte +  $15 \text{ cm}^3$  Seignettesalz, 20prozentig, verbrauchten  $3.03 \text{ cm}^3$  Titanlösung ( $1 \text{ cm}^3 = 0.004388 \text{ g Eisen}$ ), entsprechend  $0.02078 \text{ g Farbstoff}$ , daher in  $500 \text{ cm}^3$  Flotte  $0.595_6 \text{ g Krystallponceau 6 B}$ .
- β) Nach Pelet:  $12.8 \text{ cm}^3$  Flotte verbrauchten  $10 \text{ cm}^3$  Methylenblaulösung ( $1 \text{ cm}^3 = 0.001899 \text{ g Methylenblau}$ ),

entsprechend  $0\cdot01492$  g Farbstoff, daher in  $500$   $cm^3$  Flotte-  
 $0\cdot5828$  g Krystallponceau 6 B.

γ) Das Colorimeter versagt auch hier.

b) Seide, direkt titriert nach Knecht:

$1\cdot7162$  g Seide in  $100$   $cm^3$  Wasser +  $30$   $cm^3$  Seignettesalz-  
 lösung, 20prozentig, verbrauchten  $3\cdot28$   $cm^3$  Titanlösung  
 ( $1$   $cm^3 = 0\cdot004178$  g Eisen), entsprechend  $0\cdot03071$  g Farbstoff,  
 daher auf  $14\cdot1212$  g Seide  $0\cdot2527$  g Farbstoff.

c) Nach Pelet in der Flotte gefundene Menge Farbstoff,  
 abgezogen von der verwendeten Gesamtmenge, ergibt auf  
 $14\cdot1212$  g Seide  $0\cdot264_2$  g Krystallponceau 6 B.

d) Gefundene Gesamtmenge Farbstoff nach Knecht  
 aus der Summe des in der Flotte und auf der Seide gefundenen  
 ( $0\cdot595_1$  g +  $0\cdot2527$  g) ergibt

Krystallponceau 6 B . . . . .	$0\cdot847_7$ g	}	d. i.:
verwendete Gesamtmenge Farbstoff . . .	$0\cdot847$ g		

$100\cdot0\%$  Farbstoff gefunden.

### VII. Echtponceau B.

Auf  $15\cdot4532$  g Seide verwendet  $0\cdot927_2$  g Farbstoff.

a) Flotte, auf  $100$   $cm^3$  aufgefüllt.

α) Nach Knecht:  $50$   $cm^3$  Flotte +  $5$   $cm^3$  neutrale Natrium-  
 tartratlösung, zehnprozentig, verbrauchten  $5\cdot65$   $cm^3$  Titan-  
 lösung ( $1$   $cm^3 = 0\cdot004178$  g Eisen), entsprechend  $0\cdot02936$  g  
 Farbstoff, daher in  $1000$   $cm^3$  Flotte  $0\cdot587_2$  g Echt-  
 ponceau B.

β) Nach Pelet:  $34$   $cm^3$  Flotte verbrauchten  $12$   $cm^3$  Methylen-  
 blaulösung ( $1\cdot899 : 1000$ ), entsprechend  $0\cdot01983$  g Farb-  
 stoff, daher in  $1000$   $cm^3$  Flotte  $0\cdot583_2$  g Echtponceau B.

γ) Das Colorimeter versagte auch hier.

b) Direkte Titration der Seide nach Knecht:

$0\cdot7582$  g Seide in  $100$   $cm^3$  Wasser +  $10$   $cm^3$  Seignette-  
 salzlösung, 20prozentig, verbrauchten  $3\cdot1$   $cm^3$  Titantrichlorid-  
 lösung ( $1$   $cm^3 = 0\cdot004178$  g Eisen), entsprechend  $0\cdot01715$  g  
 Farbstoff, daher auf  $15\cdot4532$  g Seide  $0\cdot3496$  g Echtponceau B.

c) Nach Pelet in der Flotte gefundene Menge Farbstoff, abgezogen von der gesamtverwendeten Menge Echtponceau B, ergibt auf  $15 \cdot 4532$  g Seide  $0 \cdot 344$  g Echtponceau B.

d) Nach Knecht gefundene Gesamtmenge aus der Summe des in der Flotte und auf der Seide gefundenen ( $0 \cdot 587_2 + 0 \cdot 349_6$  g) ergibt:

Echtponceau B . . . . .	$0 \cdot 936_8$ g	}	das entspricht
gesamtverwendete Menge . . . . .	$0 \cdot 927_2$ g		

gefundenen  $100 \cdot 9\%$  Echtponceau B.

### VIII. Baumwollscharlach, extra.

Auf  $15 \cdot 304_4$  g Seide verwendet  $0 \cdot 918_2$  g Farbstoff.

a) Flotte, auf  $500$   $cm^3$  gebracht.

$\alpha$ ) Nach Knecht:  $25$   $cm^3$  Flotte +  $15$   $cm^3$  Seignettesalzlösung, 20prozentig, verbrauchten  $4 \cdot 43$   $cm^3$  Titanchloridlösung ( $1$   $cm^3 = 0 \cdot 004178$  g Eisen), entsprechend  $0 \cdot 02309$  g Farbstoff, daher in  $500$   $cm^3$  Flotte  $0 \cdot 461_8$  g Farbstoff.

$\beta$ ) Nach Pelet:  $17 \cdot 5$   $cm^3$  Flotteverbrauchten  $10$   $cm^3$  Methylenblaulösung ( $1 \cdot 988 : 1000$ ), entsprechend  $0 \cdot 0174$  g Farbstoff. Daher in  $500$   $cm^3$  Flotte  $0 \cdot 497$  g Farbstoff gefunden.

$\gamma$ ) Das Colorimeter versagte auch hier.

b) Seide, direkt titriert nach Knecht:

$0 \cdot 6420$  g Seide in  $100$   $cm^3$  Wasser +  $20$   $cm^3$  Seignettesalzlösung, 20prozentig, verbrauchten  $3 \cdot 6$   $cm^3$  Titanlösung ( $1$   $cm^3 = 0 \cdot 004178$  g Eisen), entsprechend  $0 \cdot 0188$  g Farbstoff, daher auf  $15 \cdot 304_4$  g Seide  $0 \cdot 448_2$  g Farbstoff.

c) Nach Pelet in der Flotte gefundene Menge Farbstoff, abgezogen von der gesamtverwendeten Menge, ergibt auf  $15 \cdot 304_4$  g Seide  $0 \cdot 421$  g Farbstoff.

d) Nach Knecht gefundene Gesamtmenge Farbstoff, aus der Summe des in der Flotte und auf der Seide gefundenen berechnet, ergibt<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ( $0 \cdot 448_2$  g +  $0 \cdot 461_8$  g).

Baumwollscharlach extra . . . . 0·909 g } d. i.:  
 gesamtverwendete Menge . . . . 0·918 g }

101<sup>0</sup>/<sub>100</sub> Farbstoff gefunden.

### IX. Echtscharlach PX.

Auf 13·9532 g Seide angewendet 0·837<sub>1</sub> g Farbstoff.

a) Flotte, auf 1000 cm<sup>3</sup> aufgefüllt.

- α) Nach Knecht: 50 cm<sup>3</sup> Flotte + 15 cm<sup>3</sup> Seignettesalz-  
 lösung, 20prozentig, verbrauchten 2·35 cm<sup>3</sup> Titanlösung  
 (1 cm<sup>3</sup> = 0·004178 g Fe), entsprechend 0·00995 g Farb-  
 stoff. Daher in 1000 cm<sup>3</sup> Flotte 0·199 g Echtscharlach PX.  
 β) Das Verfahren nach Pelet wurde auch hier wegen der  
 Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser nicht angewendet.  
 γ) Das Colorimeter erwies sich auch hier unbrauchbar.

b) Direkte Titration der Seide nach Knecht:

0·4332 g Seide in 100 cm<sup>3</sup> Wasser + 20 cm<sup>3</sup> Seignette-  
 salzlösung, 20prozentig, verbrauchten 4·70 cm<sup>3</sup> Titanlösung  
 (1 cm<sup>3</sup> = 0·004178 g Eisen), entsprechend 0·0199 g Farbstoff,  
 daher auf 13·953 g Seide 0·641 g Farbstoff.

c) Nach Knecht gefundene Gesamtmenge Farbstoff,  
 aus der Summe des auf der Seide und in der Flotte gefundenen  
 berechnet, ergibt:

Echtscharlach PX . . . . . 0·840 g } d. i.:  
 gesamtverwendete Menge . . . . 0·837 g }

100·3<sup>0</sup>/<sub>100</sub> Farbstoff gefunden.

### X. Orange G.

Auf 14·958 g Seide verwendet 0·897<sub>4</sub> g Farbstoff.

a) Flotte, auf 500 cm<sup>3</sup> aufgefüllt.

- α) Nach Knecht: 25 cm<sup>3</sup> Flotte + 15 cm<sup>3</sup> Seignettesalz-  
 lösung, 20prozentig, verbrauchten 4·65 cm<sup>3</sup> Titanlösung  
 (1 cm<sup>3</sup> = 0·004178 g Eisen), entsprechend 0·03921 g  
 Farbstoff. Daher in 500 cm<sup>3</sup> Flotte 0·7842 g Orange G.

β) Nach Pelet:  $8.6 \text{ cm}^3$  Orangelösung verbrauchten  $10 \text{ cm}^3$  *p*-Fuchsinlösung ( $1 \text{ cm}^3 = 0.001848 \text{ g}$  Fuchsin), entsprechend  $0.01288 \text{ g}$  Orange G. Daher in  $500 \text{ cm}^3$  Flotte  $0.7506 \text{ g}$  Orange G.

γ) Das Colorimeter versagt auch hier.

b) Die Seide nach Knecht direkt titriert:

$1.718 \text{ g}$  Seide in  $100 \text{ cm}^3$  Wasser +  $15 \text{ cm}^3$  Seignettesalzlösung, 20prozentig, verbrauchten  $1.6 \text{ cm}^3$  Titanchlorürlösung ( $1 \text{ cm}^3 = 0.004178 \text{ g}$  Eisen), entsprechend  $0.01349 \text{ g}$  Orange G, daher auf  $14.958 \text{ g}$  Seide  $0.117_4 \text{ g}$  Orange G.

c) Nach Pelet in der Flotte gefundene Menge, abgezogen von der gesamtverwendeten Menge Orange G, ergibt für  $14.958 \text{ g}$  Seide  $0.146_8 \text{ g}$  Orange G.

d) Nach Knecht gefundene Gesamtmenge Farbstoff, aus der Summe des in der Flotte und auf der Seide gefundenen ( $0.782 \text{ g} + 0.117_4 \text{ g}$ ) berechnet, ergibt:

Orange G . . . . .	$0.899 \text{ g}$	}	d. i.:
gesamtverwendete Menge . . .	$0.897 \text{ g}$		

$100.2^0\%$  Farbstoff gefunden.

### XI. Orange GRX.

Auf  $15.2264 \text{ g}$  Seide verwendet  $0.9135 \text{ g}$  Farbstoff.

a) Flotte, aufgefüllt auf  $500 \text{ cm}^3$ .

α) Nach Knecht:  $25 \text{ cm}^3$  Flotte +  $10 \text{ cm}^3$  Seignettesalzlösung, 20prozentig, verbrauchten  $3.0 \text{ cm}^3$  Titantrichloridlösung ( $1 \text{ cm}^3 = 0.004178 \text{ g}$  Fe), entsprechend  $0.02529 \text{ g}$  Farbstoff, daher in  $500 \text{ cm}^3$  Flotte  $0.505 \text{ g}$  Orange GRX.

β) Nach Pelet:  $20.0 \text{ cm}^3$  Flotte verbrauchten  $10 \text{ cm}^3$  *p*-Fuchsinlösung ( $1 \text{ cm}^3 = 0.001848 \text{ g}$  *p*-Fuchsin), entsprechend  $0.02 \text{ g}$  Orange GRX, daher in  $500 \text{ cm}^3$  Flotte  $0.5000 \text{ g}$  Orange GRX.

γ) Das Colorimeter versagte.

b) Direkte Titration der Seide nach Knecht:

$1.520 \text{ g}$  Seide in  $100 \text{ cm}^3$  Wasser +  $20 \text{ cm}^3$  Seignettesalzlösung, 20prozentig, verbrauchten  $4.85 \text{ cm}^3$  Titantrichlorid-

lösung ( $1 \text{ cm}^3 = 0.004178 \text{ g Eisen}$ ), entsprechend  $0.0404, \text{ g Orange GRX}$ , daher auf  $15.2264 \text{ g Seide } 0.405 \text{ g Orange GRX}$ .

c) Nach Pelet in der Flotte gefundene Menge Farbstoff, abgezogen von der Gesamtmenge verwendeten Farbstoffes, ergibt, berechnet für  $15.2264 \text{ g Seide}$ ,  $0.4135 \text{ g Orange GRX}$ .

d) Nach Knecht gefundene gesamte Menge Farbstoff, aus der Summe des in der Flotte und auf der Seide gefundenen ( $0.505 \text{ g} + 0.405 \text{ g}$ ) berechnet, ergibt:

Orange GRX .....	0.910 g	} d. i.:
Gesamtmenge verwendeten Farbstoffes . . .	0.913 g	

$99.66\%$  Farbstoff gefunden.

Als Ergebnis der durchgeführten Untersuchung habe ich gefunden, daß, soweit es sich um die Bestimmung reiner Farbstofflösungen handelt, die Knecht'sche sowohl als auch die Methode von Pelet vorzügliche Resultate liefert. Letztere hat zwar den Vorzug der einfacheren Ausführung und Apparatur, dafür dürfte es aber schwer fallen, für jeden Farbstoff den geeigneten Titerfarbstoff zu finden, denn es sind zwei Bedingungen zu erfüllen:

1. muß die Nuance eine genügend kontrastierende sein, um auch einen geringen Überschuß leicht erkennen zu lassen, und
2. müssen beide Farbstoffe miteinander eine in Wasser unlösliche Verbindung geben.

Dadurch ist man auch gezwungen, eine größere Anzahl Titerlösungen zu halten, während bei dem Knecht'schen Verfahren dies alles in Wegfall kommt, da es nach den bisherigen Erfahrungen auf die meisten Farbstoffe anwendbar ist.

Als Resultat des Versuches der Titration gefärbter Seide ergibt sich, daß wohl, von bisher bekannten Verfahren, das Knecht'sche das einzige sein dürfte, welches einwandfreie Resultate liefert. Die Bestimmung des Farbstoffgehaltes gefärbter Seide geht glatt vonstatten, wie es von Knecht<sup>1</sup> bereits für Wolle festgestellt war. Ja, es ist in vielen Fällen bei leicht reduzierbaren Farbstoffen möglich, die indirekte Titration zu

<sup>1</sup> E. Knecht und Eva Hibbert, Journ. of Soc. of Dyers and Colourists, 3, 1904.



vermeiden und durch direkte Titration zu ersetzen, wenn man nach jedem Zusatz von Titantrichlorid genügend lange kocht und schüttelt. In bezug auf die Farbflotten ergab sich, daß auch hier die Knecht'sche Methode ausgezeichnete Resultate gibt, wenn auch nicht geleugnet werden soll, daß das Pelet'sche Verfahren gute Resultate liefert. Das Colorimeter versagt in diesem Falle ganz; durch die beim Färben in der Flotte entstehende Trübung erschienen Farbstofflösungen, die zwei-, auch dreimal konzentrierter waren als die Flotte, im Colorimeter um bedeutendes heller, so daß ich in einem Falle die achtfache Menge des vorhandenen Farbstoffes erhielt. Durch diese Trübung tritt auch eine Nuancenänderung ein, die Flotte hat stets einen bläulichen Stich, der einen Vergleich mit der Typlösung fast unmöglich macht. Ähnliche Resultate erhielten W. Suida,<sup>1</sup> E. Knecht<sup>2</sup> u. a.

Ein Aufgehen der untersuchten Farbstoffe in molekularen Verhältnissen konnte nicht konstatiert werden, wie aus der angefügten Tabelle ersichtlich ist. Jedoch läßt sich schließen, daß mit der wachsenden Zahl der Sulfoxygruppen die Affinität des Farbstoffes zur Seide abnimmt.

Alle gefundenen Resultate, auf wasserfreien Farbstoff berechnet, wurden in der beigefügten Tabelle geordnet zusammengestellt.

---

Herrn Professor Dr. Wilhelm Suida spreche ich für seine gütige Unterstützung und das rege Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte, meinen wärmsten Dank aus.

---

<sup>1</sup> W. Suida, Wiener Monatshefte, 25, 1107 (1904).

<sup>2</sup> E. Knecht, Ber. der Deutsch. chem. Ges., 36, 166 (1903); 37, 1549 3479 (1904).

Name und Formel	Molekulargewicht	Auf 1 g <sup>r</sup> Seide durch direkte Titration ermittelt	Auf 1 g <sup>r</sup> Seide aus der Differenz des Gesamtverwendeten und des im Farbbad nach Knecht gefundenen
I. Malachitgrün $2(C_{23}H_{24}N_2) + 3(COOH)_2$ .....	328 für $C_{23}H_{24}N_2$	0·04388	0·04110
II. Krystallviolett $C_{25}H_{30}N_3Cl$ .....	407·5	0·0568	0·05775
III. p-Fuchsin $C_{19}H_{18}N_3Cl$ .....	323·5	0·0528	0·05699
IV. Naphtolgelb S $C_{10}H_4O_8N_2SNa_2$ .....	358	0·01203	0·01211
V. Martiusgelb $C_{10}H_5O_5N_2$ ca .....	253	0·0284	0·0276
VI. Krystallponceau 6B $C_{10}H_{12}O_7N_2S_2Na_2$ .....	502	0·01815	0·01785
VII. Echtponceau B $C_{22}H_{14}O_7N_4S_2Na_2$ .....	556	0·0226	0·02201
VIII. Baumwollscharlach extra $C_{22}H_{14}O_7N_4S_2Na_2$ .....	556	0·02929	0·02987
IX. Echtscharlach PX $C_{22}H_{15}O_4N_4SNa$ .....	454	0·04594	0·04574
X. Orange G $C_{16}H_{10}O_7N_2S_2Na_2$ .....	452	0·00769	0·00765
XI. Orange GRX $C_{16}H_{11}O_4N_2SNa$ .....	350	0·02665	0·0268

Auf 1 g Seide wie im vorigen, nur unter Verwendung der Resultate nach Pelet	Zur Färbung ver- wendete Gramme Seide (lufttrocken)	Zur Färbung ver- wendete Gramme Farbstoff	Gefundene Gesamt- menge nach Knecht in Gramm Farbstoff	Auf der im ganzen verwendeten Seide Gramme Farbstoff nach Knecht	In der Flotte nach	
					Knecht	Pelet
					Gramme Farbstoff	
0·04075	14·3336	0·860	0·899	0·628	0·271	0·276
0·0577	15·7392	0·9443	0·9293	0·894	0·035	0·0357
0·05699	14·9853	0·899	0·8463	0·7913	0·04506	0·0450
0·0995	12·4966	0·7497	0·749	0·1503	0·5988	0·6257
0·0284	13·6908	0·8214	0·8316	0·3883	0·4280	0·4323
0·01807	14·1212	0·8472	0·8483	0·2526	0·5956	0·5823
0·0222	15·4532	0·9272	0·9363	0·3496	0·5872	0·5832
0·0275	15·3044	0·9182	0·9092	0·448	0·461	0·497
—	13·9532	0·8371	0·840	0·841	0·1996	—
0·00983	14·9580	0·8974	0·8991	0·1174	0·7821	0·7506
0·0268	15·2264	0·9136	0·910	0·405	0·505	0·5006