

Elektrometrische Oxydations-Studien über Sulfosäuren von Küpenfarbstoffen

Von der

Eidgenössischen Technischen Hochschule
in Zürich

zur Erlangung der

Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften

genehmigte

Nr. 545

Promotionsarbeit

vorgelegt von

Hans Schuster, dipl. Ingenieur-Chemiker

aus Regensberg (Zürich)

Referent: Herr Prof. Dr. W. D. Treadwell

Korreferent: Herr Prof. Dr. H. E. Fierz

Weida i. Thür. 1928

Druck von Thomas & Hubert
Spezialdruckerei für Dissertationen

Leer - Vide - Empty

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet

Leer - Vide - Empty

Diese Untersuchungen wurden in der Zeit vom Oktober 1925 bis März 1927 im analytisch-chemischen Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. W. D. Treadwell,

spreche ich für die Anregung und die stets wohlwollende Unterstützung dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank aus.

Leer - Vide - Empty

Inhaltsübersicht.

| | Seite |
|---|-------|
| I. Abschnitt. Über den zeitlichen Verlauf der Färbung mit Indigodisulfosäure und ihrer Küpe..... | 9 |
| a) Versuche mit Wolle | 18 |
| b) Versuche mit Seide | 23 |
| c) Versuche mit Viskoseseide und Baumwolle..... | 24 |
| d) Zusammenfassung..... | 26 |
| II. Abschnitt. Farbe und Oxydationspotential | 27 |
| A. Sulfuration der Farbstoffe | 28 |
| B. Oxyd-Potentiale von: | |
| a) Indigo | 29 |
| b) Thioindigo | 29 |
| c) Cibaviolett A | 30 |
| d) Indigogelb 3 G | 30 |
| e) 7, 7'-Dimethylindigo | 30 |
| f) α , β -Naphthindigo | 31 |
| g) 6-6'-Diaminoindigo | 31 |
| C. Zusammenfassung | 31 |
| a) Tabellarische Übersicht | 32 |
| b) Graphische Übersicht | 34 |
| D. Anhang zu Abschnitt II: Oxydation von Indigodisulfosäure mit Kaliumferricyanid in alkalischer Lösung | 38 |
| III. Abschnitt. Potentiometrische Untersuchungen an Anthrachinonsulfosäuren | 40 |
| A. Einfluß der SO_3H -Gruppe auf das Oxydationspotential | 40 |
| B. Quantitative Bestimmung der Anthrachinon- β -sulfosäure | 40 |
| C. Oxydations-Reduktions-Normalpotentiale des 2-Mono- und 2,7-disulfurierten Anthrachinons | 42 |
| a) β -Monosulfosäure in saurer Lösung | 42 |
| b) 2,7-Disulfosäure in saurer Lösung | 43 |
| c) β -Monosulfosäure in alkalischer Lösung | 45 |
| d) 2,7-Disulfosäure in alkalischer Lösung | 46 |
| D. Untersuchungen von Clark | 48 |

| | Seite |
|---|-------|
| E. Die Chinhydronelektrode | 50 |
| F. Eigene Untersuchungen | 50 |
| a) Vorversuch | 50 |
| b) Apparatur | 52 |
| c) Reduktion mit Palladium und Wasserstoff | 52 |
| d) Titration eines A_β , Leuko- A_β , -Gemisches mit 0,1 n NaOH | 53 |
| e) Titration eines Gemisches von A_β , Leuko- A_β und 20 ccm 0,1 n H_2SO_4 mit 0,1 n Natronlauge | 55 |
| f) Titration eines Gemisches von A_β -Natrium und Leuko- A_β -Natrium mit 0,1 n Natronlauge | 57 |
| g) Titration von Leuko- A_β mit 0,1 NaOH und darauffolgende oxydimetrische Titration mit Kaliumferricyanid | 58 |
| h) Zusammenfassung | 60 |
| IV. Abschnitt. Versuch der potentiometrischen Bestimmung von Nigrosin | 62 |
| A. Reduktion in saurer Lösung | 63 |
| B. Reduktion in alkalischer Lösung | 66 |
| C. Titration mit Natriumnitrit | 66 |
| D. Zusammenfassung | 69 |

Erster Abschnitt.

Über den zeitlichen Verlauf der Färbung mit Indigodisulfosäure und ihrer Küpe¹.

Von Kurt Hans Meyer² sind kürzlich zahlreiche Beispiele beschrieben worden, bei denen die Färbung von Textilfasern in einem Farbbad zu einer Verteilung der färbenden Substanz nach einem konstanten Verteilungskoeffizienten erfolgt. In solchen Fällen ist demnach zwischen der Konzentration des Farbstoffes in Faser und Flotte ein mehr oder weniger bewegliches Gleichgewicht vorhanden, wie wir es z. B. für die Verteilung von Jod in Wasser und Schwefelkohlenstoff finden. Die Färbung erfolgt hier durch Lösung des Farbstoffes in der Faser. Kommt es bei der Verteilung des Farbstoffes in Faser und Flotte zu einem konstanten, von der Konzentration der Flotte unabhängigen Verteilungsverhältnis, so läßt sich sagen, daß die Molekulargröße des gelösten Stoffes in Faser und Flotte dieselbe ist. Einer Lösung des Farbstoffes, gekennzeichnet durch ein konstantes Verteilungsgleichgewicht, kann eine chemische Bindung gegenüber gestellt werden, bei welcher eine Salzbildung der Farbstoffsäure mit den schwach basischen Aminogruppen der Faser stattfindet. Eine Salzbildung des Anions der Farbsäure mit der basischen Faser ist natürlich hauptsächlich dann zu erwarten, wenn der chemische Gegensatz zwischen Faser und Farbstoff groß ist. Schon vor längerer Zeit hat Knecht³ die Färbung von Wolle mit Orange G als chemische Bindung angesprochen.

¹ Bzw. Leukokörper der Indigodisulfosäure.

² Die Naturwissenschaften 1927, Heft 6.

³ E. Knecht, B. 37, 3481.

K. H. Meyer¹ hat gefunden, daß die tierische Faser saure Farbstoffe und allgemein irgendwelche Säuren in acidimetrisch äquivalenten Mengen aufnimmt.

In zahlreichen Fällen konnte er nachweisen, daß 100 g Wolle im Mittel 0,08 Äquivalente der verschiedensten Säuren aufnehmen, während das Sättigungs-Aufnahmevermögen von 100 g Seide 0,03 Äquivalente beträgt. Als Vertreter der angewandten Säuren sind hier zu nennen:

| Starke Säuren: | Mittelstarke Säuren: | Schwache Säuren: |
|----------------|-------------------------|------------------|
| Schwefelsäure | Ameisensäure | Pikrinsäure, |
| Perchlorsäure | Essigsäure | Naphtolgelb S. |
| Salzsäure | 1, 8-Naphtolsulfosäure | Orange I |
| | 2, 6-Naphtolsulfosäure. | |

In neuester Zeit hat die Auffassung des Färbvorganges als chemische Bindung am Beispiel der Farbstoffaufnahme von Orange-Sulfosäuren (vom Typus: Sulfanilsäure- β -Naphtol) durch Wolle in Untersuchungen von Ruggli² und Fischli neue experimentelle Unterlagen erhalten. Die genannten Autoren fanden, daß Orange-Sulfosäuren mit steigender Sulfogruppenzahl steigende Faseraffinität zeigten, d. h. je höher der Farbstoff sulfuriert war, um so vollständiger wurde derselbe durch einen Überschuß der Faser aus der Flotte ausgezogen. Dabei verlief die Aufnahme aber um so langsamer, je mehr Sulfogruppen die Farbsäure enthielt. Diese Beobachtung von Ruggli und Fischli wird verständlich dadurch, daß man annimmt, daß die aus der Faser und dem Farbstoff resultierende Verbindung eine Deckschicht bildet, die um so fester und undurchlässiger wird, je stabiler die Verbindung ist. In dem Maße, wie die Wertigkeit des Farbsäure-Anions zunimmt, wird die Stabilität der Verbindung größer. Die höchst sulfurierten Farbstoffe müssen demnach mit Wolle die stärkste Deckschicht bilden, den Eintritt weiterer Farbmoleküle ins Faserinnere am meisten erschweren und infolgedessen am langsamsten, aber auch am vollständigsten aus dem Farbbade ausgezogen werden.

¹ Die Naturwissenschaften 1927, Heft 6.

² Helv. chim. acta 7, 496.

Es wird oft schwer halten, zwischen der Farbstoffaufnahme nach dem zuerst erwähnten Verteilungsgleichgewicht und der eben besprochenen salzartigen Verbindung scharf zu unterscheiden. Die aufgenommene Farbstoffmenge gibt an sich jedenfalls keinen Anhaltspunkt. Für die Bildung stöchiometrischer Verbindungen würde in erster Linie ein nach Molen gemessenes konstantes Aufnahmevermögen sprechen, ferner die Neigung zur Bildung gefärbter Deckschichten oder gar der Oberflächenfärbung, während im Fall der reinen Lösung die homogene Färbung der Faser offenbar viel leichter zustande kommt. In vielen Fällen hat man mit einer Superposition zu rechnen, in der Weise, daß zunächst der Lösevorgang des Farbstoffes in der Faser und dann die Fixierung des gelösten Stoffes durch chemische Bindung erfolgt.

Besonders interessant schien es nun, zu untersuchen, mit welcher Geschwindigkeit ein chinoider Farbstoff und seine Küpe von der Faser aufgenommen werden, wenn beide zu gleicher Zeit in der Flotte vorhanden sind. Die Verfolgung der relativen Aufziehgesehwwindigkeit von Küpe und Farbstoff läßt sich in eleganter Weise ausführen durch die Messung des Reduktions-Oxydationspotentials der Flotte. Diese Potentiale chinoider Farbstoffe stellen sich an einer platinieren Platinsonde sehr rasch ein und lassen sich leicht auf ca. 1 Millivolt genau reproduzieren, so daß Änderungen in der Zusammensetzung des Farbbades aus der Potentialänderung mit hinreichender Genauigkeit bestimmt werden können.

Ein chinoider Farbstoff erteilt einer Platinelektrode ein Potential, welches proportional der vorhandenen Konzentration der chinoiden Form des Farbstoffes und umgekehrt proportional der Konzentration der Hydrochinonform des Farbstoffes ist. Außerdem ist die Lage des Potentials bei konstantem Verhältnis von Farbstoff zu Küpe noch von der Acidität abhängig.

Auf diese Weise haben Treadwell und Blumenthal¹ beispielsweise Chinon, Indigokarmin u. a. Farbstoffe elektrometrisch sehr genau quantitativ bestimmt.

¹ Dissertation Blumenthal, Zürich 1924.

Nach den Untersuchungen von Clark¹, Biilmann² u. a. ergibt sich für das Potential einer Chinon-Hydrochinon-Elektrode folgende Gleichung:

$$E = e_0 + k \cdot \ln \frac{(\text{Chinon})}{(\text{Hydrochinon})} (\text{H}^+)^2, \quad \begin{array}{l} E = \text{beobachtetes Potential,} \\ e_0 = \text{Normal-Potential,} \end{array}$$

wobei sich feststellen läßt, daß die an der Elektrode wirksame Hydrochinonkonzentration es ist, die durch die Wasserstoffionen beeinflusst wird, und nicht die aktive Konzentration des Chinons, das keine sauren Eigenschaften zeigt. Nach dieser Annahme dürfte man erwarten, daß chinoide Farbstoffe und ihre Küpen verschieden starke Bindung erfahren durch tierische Fasern. Danach müssen die Küpen, auf Grund ihrer sauer reagierenden OH-Gruppen, gegenüber den Farbstoffen größere Affinität zur basischen Faser besitzen.

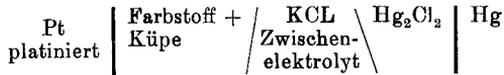
Um diese Verhältnisse näher zu studieren, stellten wir für die folgenden Versuche Gemische von Indigodisulfosäure und ihrer Küpe her. Experimentell prüften wir das Verhalten von Farbstoff und Küpe gegenüber Wolle durch folgende Versuchsanordnung. Zu diesem Zweck untersuchten wir ein Halbelement, bestehend aus einem Gemisch von Küpe und Farbstoff, in welches eine platierte Platinsonde tauchte, die das Oxydations-Reduktionspotential konzentrationsrichtig anzeigt. Letzteres bleibt konstant, solange wir am Verhältnis von Küpe zu Farbstoff nichts ändern. Bringt man nun in die Farbstoff-Küpenlösung luftfreie Fasern, so wird sich das Potential nach oben oder unten verschieben, je nachdem die Küpe oder der Farbstoff der Lösung rascher durch die Faser entzogen wird.

Der Ausbau des Farbstoff-Halbelementes zu einem Meßgefäß, worin bequem das Eintauchen der Fasern vorgenommen werden konnte, führte zur Apparatur, wie sie in Figur 1 ersichtlich ist. Als Vergleichselektrode, welche das Halbelement zur galvanischen Kette ergänzt, wurde eine 0,10 n-Kalomel-

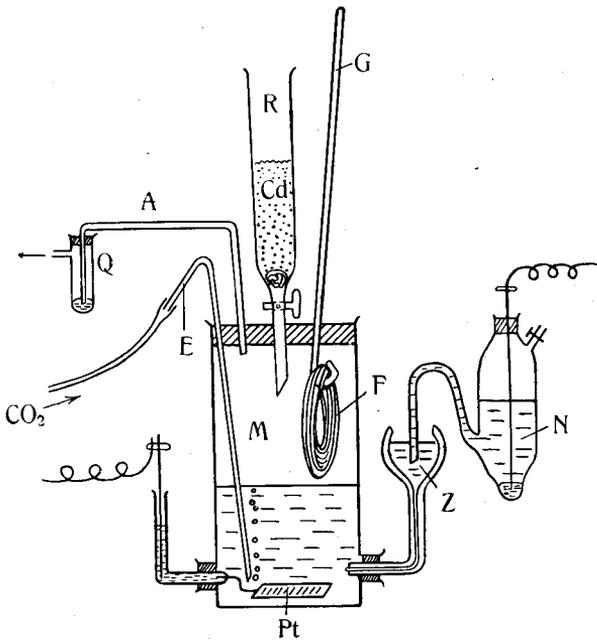
¹ Clark, Determination of Hydrogen Ions.

² E. Biilmann, Annales de Chimie, Bd. 15, S. 109; Bd. 16, S. 321; Bd. 19, S. 137.

elektrode (+0,337 Volt) benützt. Die Kette war demnach so zusammengestellt:



Das Meßgefäß M bestand aus einem engen Becherglas von rund 170 ccm Inhalt, an welchem dicht über dem Boden zwei Tuben angeschmolzen waren. In der Figur ist links die Einführung der



Figur 1. Apparatur.

- | | |
|------------------------|-------------------------|
| M = Meßgefäß | R = Reduktor |
| F = Faser | G = Glasstab |
| Pt = Platin-Elektrode | Q = Hg-Abschluß |
| N = Normalelektrode | E = Gaseinführungsrohr |
| Z = Zwischenelektrolyt | A = Gasausführungsrohr. |

Platinsonde skizziert, die mit der Kompensationsschaltung in der üblichen Weise durch ein quecksilbergefülltes Glasröhrchen mit eintauchendem Kupferdraht in Verbindung steht. Rechts führt

ein Kapillarrohr mit 0,1 n-Kaliumchloridlösung als Zwischen-elektrolyt zur Vergleichselektrode. Zur Verhinderung einer raschen Diffusion ist die Kapillare mit einem kleinen Filterpfropfen verstopft, und um das Fassungsvermögen zu vergrößern, ist das Rohr oben halbkugelig erweitert. Soweit die Anordnung für das Farbstoffhalbelement.

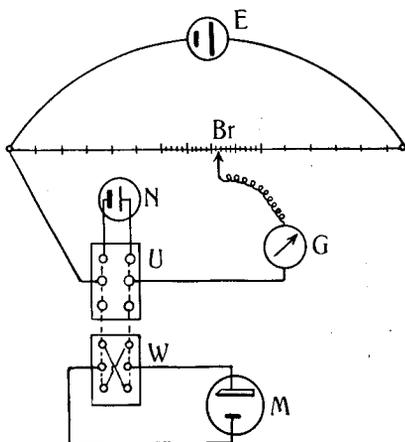
Als obern Abschluß des Meßgefäßes wählte ich eine tadellos rund geschnittene, 4fach durchbohrte Gummiplatte. Die Bohrungen waren bestimmt für Gaseinführungs- und Ausführungsrohr, Cadmium-Reduktor und Glasstab, der als Träger der Faser diente. Der Glasstab mußte in der Bohrung gut sitzen, dicht abschließen und trotzdem mühelos verschiebbar bleiben. Zur Reduktion fand ein nach Treadwell¹ hergestelltes Cadmium-Filter Verwendung; in diesem lag das elektrolytisch abgeschiedene, feinkristalline Cadmium 7 cm hoch aufgeschichtet.

Zum Rühren der Lösung verwendete ich bei den Vorversuchen erst Stickstoff. Es zeigte sich jedoch, daß nur das Kohlendioxyd imstande war, die Luft rasch und vollständig genug aus dem Meßgefäß und vor allem aus der Faser zu verdrängen. Der Austritt des Gases erfolgte nicht frei, sondern durch einen kleinen Quecksilber-Abschluß. Die Reinigung von den letzten Resten Sauerstoff wurde dadurch erreicht, daß das Gas (Bombenkohlensäure) ein 80 cm langes Verbrennungsrohr mit erhitzten, blanken Kupferspiralen passierte. Nach jeder Messung konnte leicht festgestellt werden, wie weit die Oxydation des blanken Kupfers fortgeschritten war, denn schon bei der geringsten Oxydation zeigten sich während des Erhaltens bunte Anlauffarben an den vordersten Kupferspiralen. Damit das Gas auf einer hinreichend langen Strecke mit blankem Kupfer in Berührung blieb, reduzierte ich die Spiralen vor jeder Messung im Wasserstoffstrom. Mit Hilfe von 2-Wegrohren konnte ich nacheinander reduzieren und gleich darauf Kohlendioxyd durchleiten, ohne Unterbrechung der Zuleitungen. Dies ermöglichte das Arbeiten in vollkommen sauerstofffreier Atmosphäre, was Vorbedingung zum Gelingen der Versuche war und anfangs Schwierigkeiten machte.

¹ Helv. chim. acta 4, 551.

Schaltung.

Die Messung der Kette Farbstoffhalbelement/Normalelektrode erfolgte nach der Poggendorfschen Kompensationsmethode. Als Meßbrücke verwendete ich einen Gefällsdraht von 100 cm Länge und als Nullinstrument ein Spiegelgalvanometer. Figur 2 zeigt die gewählte Schaltung. Um jederzeit rasch mit dem Normalelement vergleichen zu können, war dieses mit einem Umschalter an die Meßapparatur angeschlossen (Normal-Westonelement = 1,0183 Volt). Zweckmäßig wird auch ein Stromwender in Form einer Wippe hinzugefügt. Um Isolationsstörungen sicher auszuschalten, wurde die ganze Apparatur durch trockene, reine Glasplatten von der Tischunterlage isoliert. Die Anordnung erlaubte, die E.M.K. rasch auf ein Millivolt genau abzulesen. Die Erfahrungen bei der potentiometrischen Titration des Indigokarmins hatten gezeigt, daß bei intensiver Rührung des Elektrolyten durch eingeleitetes Kohlendioxyd die Sonde augenblicklich im Sinne der Konzentrationsänderung reagiert. Ist die Sonde einmal im Gleichgewicht, so erfolgt bei Oxydation oder Reduktion die neue Einstellung innerhalb von einigen Sekunden auf 1—3 Millivolt genau. Die elektrometrische Methode gestattet daher, sozusagen momentan die resultierende Konzentrationsänderung wahrzunehmen, viel schneller als es die kolorimetrische Beobachtung ermöglichen würde. Zur Aufklärung des Färbvorganges war daher die schnell anzeigende elektrometrische Methode besonders



Figur 2. Schaltung.

- M = Meßgefäß
- E = Edisonakkumulator
- N = Normalelement
- G = Galvanometer
- W = Wippe (Stromwender)
- U = Umschalter
- Br = Meßbrücke.

ist die schnell anzeigende elektrometrische Methode besonders

geeignet. Von Wichtigkeit war der Umstand, daß eine vollständig kontinuierliche Verfolgung der Konzentrationsänderung erreicht wurde.

Es handelte sich also darum, Indigokarmin- und Indigokarminküpen-Lösung zu haben, ungefärbte Faser darin luftfrei einzutauchen und die Potentialänderung zu verfolgen.

Die Menge des Farbstoffes für den einzelnen Versuch wählte ich immer kleiner, bis endlich 4 ccm Indigokarmin 0,01 molar in 50 ccm Flotte ein rascheres Aufziehen bei 1 g Wolle wahrnehmen ließ. Die Potentialänderung war jedoch noch sehr gering, so daß ich die Menge des Farbstoffs für 50 ccm Flotte auf 1 ccm 0,01 molare Lösung heruntersetzte. Nun konnte auch bei der Aufnahme von absolut sehr kleinen Farbstoffquantitäten die Relativänderung des Verhältnisses $\frac{F}{K}$ groß werden und durch eine Potentialänderung in Erscheinung treten. Da die Versuche derart verdünnte Lösungen erforderten, war es nicht leicht, Küpen-Farbstoffgemische von genau bekannter Zusammensetzung herzustellen. Die Arbeitsweise in ihren Einzelheiten soll daher an einem Beispiel erläutert werden. Es sei beim Verhältnis Farbstoff zu Küpe gleich 1 das Aufziehen auf Wolle zu verfolgen. Zu Beginn des Versuchs werden die zur Gasreinigung dienenden Kupferspiralen erhitzt und im Wasserstoffstrom reduziert. Alsdann wird, ohne das Erhitzen zu unterbrechen, auf einen mäßigen Kohlendioxydstrom umgestellt, welcher zum rohen Entlüften des Meßgefäßes benützt wird. Das Meßgefäß beschickt man nun mit 0,5 ccm 0,01 molar Indigokarminlösung und 50 ccm Wasser. Während des weitem Entlüftens des Meßgefäßes, auf welchem die Gummiplatte mit Gaseinführungsrohr und dem Cadmium-Reduktor leicht aufgesetzt ist, besorgt man das Auskochen der Wolle. Zu diesem Zweck wird rund 1 g der Faser derart an ihrem Träger, einem unten ringförmig gebogenen Glasstab befestigt, daß die Faser nachher im Meßgefäß über das Farbbad hochgezogen werden kann. Unter Durchleiten von Kohlendioxyd wird nun die Wolle in 100 ccm Wasser etwa eine Viertelstunde gekocht und dann im Kohlendioxyd-Strom erkalten gelassen. Jetzt hebt man so rasch wie möglich die Gummiplatte des Meßgefäßes hoch, führt den Glasstab mit der Faser von unten durch die Bohrung und verschließt sofort wieder. Die Faser darf natürlich die Farbstofflösung nicht

berühren. Sie bleibt hochgezogen im Meßgefäß (siehe Figur 1). Während dieser Manipulation soll der Kohlendioxidstrom sehr lebhaft aufrecht erhalten werden. Nach 10—15 Minuten wird $\frac{1}{2}$ ccm Indigokarminlösung in wenig verdünnter Schwefelsäure erwärmt. Etwa 20 ccm warme verdünnte Schwefelsäure werden in das Kadmium-Filter gegossen, um die Luft daraus zu verdrängen und es anzuwärmen. Darauf gießt man die abgemessene Menge des Farbstoffs in den Reduktor, und nun wird ersterer tropfenweise ins Elektrodengefäß abgelassen, wobei er glatt reduziert wird. Es ist dabei darauf zu achten, daß die sehr verdünnte farblose Küpe nicht auf die Faser tropft. Dann spült man das Filter mit sehr verdünnter, warmer Schwefelsäure. So erreicht das Flüssigkeitsvolumen in dem Elektrodengefäß 50—70 ccm. Die Lösung erreicht hierbei eine Acidität, die in den Grenzen von 0,1 n und 0,5 n liegt. Die Säure ist also in einem solchen Überschuß vorhanden, daß eine geringe Aciditätsänderung unmerklich ist.

Über den Grad der Luftfreiheit der Faser gab ein „Blindversuch“ Aufschluß. An Stelle des Farbstoffs ließ ich eine ca. 0,02 normale Titanosulfat-Lösung treten. Das Eintauchen der Wolle vermochte das Potential nur um 0,25 Millivolt zu verschieben. Hätte die Faser noch Spuren von Sauerstoff enthalten, so wäre die Titanosulfat-Lösung oxydiert worden, was eine Potentialverschiebung hätte ergeben müssen. Das Potential der Platinsonde wurde hierauf 2—3 Stunden beobachtet, ohne daß die Faser mit der Lösung in Berührung kam. Es war wichtig, die Elektrode bis zur vollständigen Einstellung des Gleichgewichts in der Lösung unbeeinflusst zu lassen, bis die geringe, unerwünschte Polarisierung der Elektrode, sei es durch gelösten Sauerstoff oder anhaftende Spuren Ferrisalz, vollständig verschwunden war.

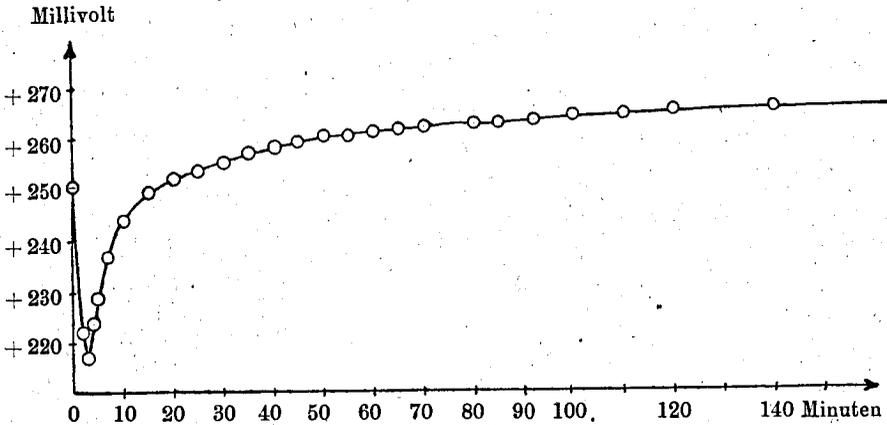
Von da an reagiert die Sonde auf Konzentrationsänderung der Farblösung sehr rasch.

Nachdem das Elektrodenpotential vollständig konstant geworden, wurde dann die Wolle durch Herabstoßen des Glasstabes in die Lösung getaucht und der Verlauf der Potentialänderung beobachtet. Die Ablesungen mache ich von Minute zu Minute, später in größeren Intervallen. Kurz vor und nach der Messung vergleiche ich mit dem Normalelement.

Im folgenden sind solche Färbeversuche graphisch dargestellt. Wir betrachten zunächst das Beispiel der Wollfärbung, das am eingehendsten untersucht wurde.

a) Versuche mit Wolle.

Figur 3 zeigt die Färbung von Wolle mit Indigodisulfosäure. Verwendet wurde eine Disulfosäure, welche ich mir aus reinem Indigo durch Sulfuration und Aussalzen hergestellt hatte.



Figur 3. $\frac{F}{K} = 4,6$; Wolle.

Beim Eintauchen der Wolle setzte sofort eine Potentialverschiebung nach der negativen Seite ein. Das Normalpotential von Indigodisulfosäure in verdünnter Schwefelsäure wurde von Blumenthal zu +0,235 Volt in 0,1 n Schwefelsäure angegeben, während ich in 0,2 n Schwefelsäure +0,231 Volt fand.

Ausgehend von einem Normalpotential von +231 Millivolt entspricht der beobachtete Anfangswert von +250 Millivolt einem Verhältnis von Farbstoff zu Küpe = $0,029 \cdot \log \frac{F}{K} = 19$

$$\log \frac{F}{K} = \frac{19}{29} = 0,655;$$

$$\frac{F}{K} = 4,6.$$

Tabelle zu Kurve Figur 3.

1 g Wolle, ca. 50 ccm Flotte.

Ca. 0,5 ccm indigodisulfosaures Natrium 0,01 molar.

Ca. 0,5 ccm leukoindigodisulfosaures Natrium 0,01 molar.

0,5 ccm H_2SO_4 konz., Temperatur ca. 22° C.

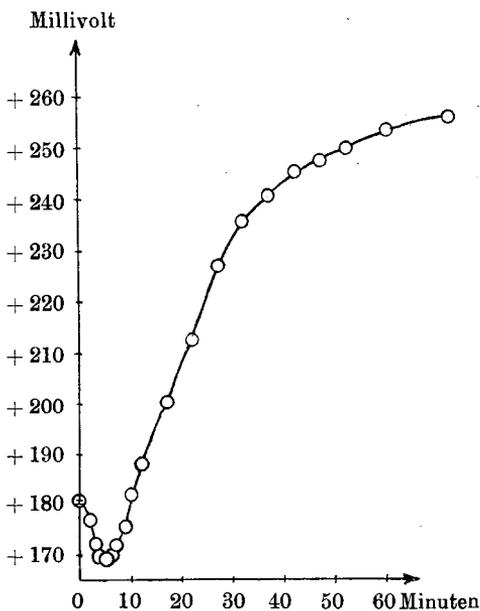
Normalelement 82,6 cm Meßbrücke = 1,0183 Volt.

Kalomelektrode positiv gegen Farbstoffhalbelement.

| Minuten | Meßbrücke cm | Millivolt | Minuten | Meßbrücke cm | Millivolt |
|---------|-----------------|-----------|---------|-----------------|-----------|
| 0 | 7,0 | 250,5 | 50 | 6,23 | 260,2 |
| 2 | 9,4 | 222,0 | 55 | 6,2 | 260,7 |
| 3 | 9,7 | 217,0 | 60 | 6,15 | 261,3 |
| 4 | 9,2 | 223,7 | 65 | 6,1 | 261,8 |
| 5 | 8,8 | 228,5 | 70 | 6,06 | 262,4 |
| 7 | 8,1 | 237,0 | 80 | 6,05 | 262,5 |
| 10 | 7,6 | 243,5 | 85 | 6,0 | 263,2 |
| 15 | 7,1 | 249,5 | 92 | 5,95 | 263,7 |
| 20 | 6,9 | 252,0 | 100 | 5,9 | 264,3 |
| 25 | 6,75 | 253,8 | 110 | 5,85 | 264,9 |
| 30 | 6,63 | 255,3 | 120 | 5,8 | 265,6 |
| 35 | 6,5 | 257,0 | 140 | 5,75 | 266,2 |
| 40 | 6,4 | 258,2 | 180 | 5,7 | 266,8 |
| 45 | 6,3 | 259,4 | | | |

Innerhalb von 3 Minuten nach dem Eintauchen der Wolle verschob sich der Potentialwert in einem fast linearen Absturz bis zu +217 Millivolt. Diese Änderung muß bedingt sein durch Verschwinden des Farbstoffes aus der Flotte. Da aber eine spontane Reduktion der Farblösung durch die Faser ausgeschlossen erscheint, rührt die Änderung von der Absorption der Indigodisulfosäure durch die Wolle her. Bei konzentrationsrichtiger Einstellung der Elektrode entspricht das also einem Wert von $\frac{F}{K} = 3,29$. In Übereinstimmung damit wird eine Blaufärbung der Faser und entsprechende Aufhellung der Flotte sehr bald nach dem Eintauchen sichtbar. Dem beschriebenen Potentialabfall folgt nun ein fast

ebenso steiler Anstieg, der bedingt sein muß durch die nun überhandnehmende Aufnahme der Küpe durch die Wolle. Nach 15 Minuten war dadurch das Anfangspotential entsprechend der Verteilung $\frac{F}{K} = 4,6$ wieder erreicht. Damit ist die Flotte größtenteils erschöpft. Von da an steigt das Potential etwa eine Stunde langsam weiter an. Die Wolle entzieht der Flotte relativ mehr Küpe als Farbstoff, um sich schließlich im Verlauf von ca. 3 Stunden einem stationären Wert von +266 Millivolt zu nähern. 266 Milli-



Figur 4. $\frac{F}{K} = 0,17$.

volt entsprechen ungefähr einem Verhältnis von $\frac{F}{K} = 16,1$. Ob diesem Wert reale Bedeutung zukommt, muß einstweilen dahingestellt bleiben, da zu diesem Zeitpunkt in der Flotte weder Farbstoff noch Küpe nachweisbar sind. Der beobachtete Absorptionsverlauf könnte erklärt werden durch Superposition der an sich gleichartig verlaufenden Absorption von Farbstoff und Küpe, wobei die Geschwindigkeitsgesetze dieselben sind und nur die Absorption des Farbstoffes merklich schneller verläuft; oder es handelt sich bei

der Farbstoffaufnahme mehr um einen rasch verlaufenden Lösungsvorgang, während die Küpe durch einen mehr chemischen Vorgang und langsamer an die Faser geht, mit einer Affinität, die merklich größer ist als diejenige, die beim Aufziehen des unverküpten Farbstoffes maßgebend ist.

Nach dem Gesagten ist nun auch die Veränderung einer Flotte, die vorwiegend Küpe und wenig Farbstoff enthält, ohne weiteres

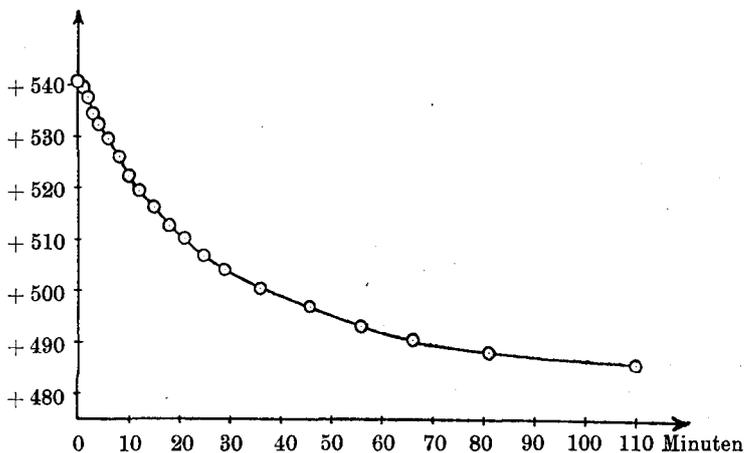
voraussehen. In Figur 4 herrschte beim Eintauchen der Wolle ein Potential der Flotte von +180 Millivolt, entsprechend einem Verhältnis von Farbstoff zu Küpe = 0,17. Sofort nach dem Eintauchen nimmt die Wolle den vorhandenen Indigokarmin in erster Linie auf und verursacht für 5 Minuten eine Potentialverschiebung nach der negativen Seite bis zum Wert von 169 Millivolt, entsprechend $\frac{F}{K} = 0,073$. Von da an überwiegt dann das Aufziehen der Küpe, genau so, wie das in Figur 4 von der dritten Minute an der Fall war. Bis zur 30. Minute steigt das Potential der Flotte linear an, d. h. ihre Konzentration sinkt in geometrischer Progression mit der Zeit. Dann beginnt die Potentialkurve horizontal umzubiegen, um auf einen gleichbleibenden Wert eines Verhältnisses von $\frac{F}{K} = 10,8$ zuzustreben, der aber nicht mehr erreicht wird, da die Flotte zuvor soweit erschöpft wird, daß die Elektrode nicht mehr imstande ist, konzentrationsrichtig anzusprechen.

Tabelle zu Kurve Figur 4.

1 g Wolle, ca. 50 ccm Flotte.
 1 ccm Indigodisulfosäure, Küpe 0,01 molar.
 0,5 ccm H₂SO₄ konz.
 Normalelement = 83,4 cm Meßbrücke.
 Kalomelelektrode positiv.

| Minuten | Meßbrücke cm | Millivolt | Minuten | Meßbrücke cm | Millivolt |
|---------|---------------------|-----------|---------|-----------------|-----------|
| 0 | 12,8 | 180,7 | 17 | 11,2 | 200,2 |
| 2 | 13,1 | 177,0 | 22 | 10,2 | 212,5 |
| 3 | 13,5 | 172,1 | 27 | 9,0 | 227,0 |
| 4 | 13,7 | 169,8 | 32 | 8,3 | 235,7 |
| 5 | 13,7 ^{1/2} | 169,0 | 37 | 7,9 | 240,5 |
| 6 | 13,7 | 169,8 | 42 | 7,5 | 245,3 |
| 7 | 13,5 | 172,1 | 47 | 7,3 | 247,8 |
| 9 | 13,2 | 175,8 | 52 | 7,1 | 250,2 |
| 10 | 12,7 | 181,9 | 60 | 6,8 | 253,8 |
| 12 | 12,1 | 188,0 | 72 | 6,5 | 256,3 |

Schließlich habe ich auch noch den Fall einer Flotte untersucht, die hauptsächlich aus Indigokarmin bestand und nur Spuren von Küpe enthielt. Vergleiche Figur 5. Die Kurve beginnt bei Millivolt



Figur 5. Wolle, Farbstoff + Spur Küpe.

Tabelle zu Kurve Figur 5.

1 g Wolle, ca. 50 ccm Flotte.

1 ccm Indigodisulfosäure (Na-Salz) 0,01 molar.

Spur Titanosulfat 0,5 ccm H_2SO_4 konz.

0,10 n-Kalomelektrode negativ gegenüber Farbstoffhalbelement.

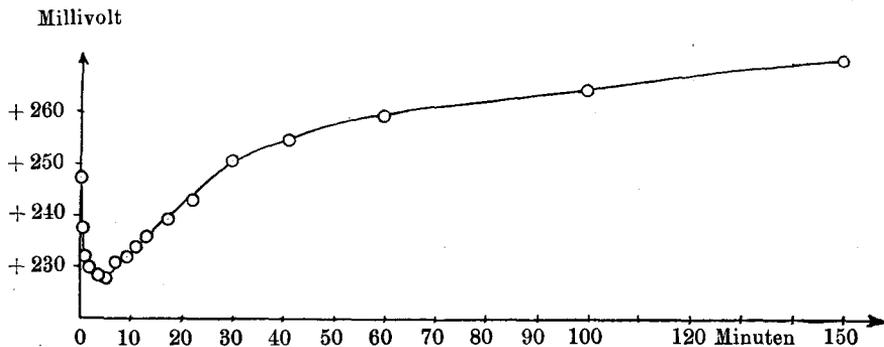
Normalelement = 83,5 cm Meßbrücke = 1,0183 Volt.

| Minuten | Meßbrücke cm | Millivolt | Minuten | Meßbrücke cm | Millivolt |
|---------|-----------------|-----------|---------|-----------------|-----------|
| 0 | 16,7 | 540,8 | 18 | 14,4 | 512,7 |
| 1 | 16,6 | 539,7 | 21 | 14,2 | 510,3 |
| 2 | 16,45 | 537,8 | 25 | 13,9 | 506,7 |
| 3 | 16,2 | 534,7 | 29 | 13,7 | 504,2 |
| 4 | 16,0 | 532,2 | 36 | 13,4 | 500,5 |
| 6 | 15,8 | 529,8 | 46 | 13,1 | 497,0 |
| 8 | 15,5 | 526,2 | 56 | 12,8 | 493,2 |
| 10 | 15,2 | 522,4 | 66 | 12,6 | 490,7 |
| 12 | 14,95 | 519,5 | 81 | 12,4 | 488,3 |
| 15 | 14,7 | 516,3 | 110 | 12,2 | 485,9 |

+ 541 Millivolt, einem Verhältnis von $\frac{F}{K} = 47000$ entsprechend. Hier bleibt, ganz wie zu erwarten war, die Potentialumkehr am Anfang der Kurve vollständig aus. Dieselbe zeigt vielmehr einen erst raschen, dann flacher werdenden Abfall mit asymptotischer Annäherung an einen Grenzwert von ca. +485 Millivolt. In diesem Fall, wird also das Potential der Flotte im Gegensatz zum vorausgehenden Beispiel negativer.

b) Versuche mit Seide.

Der in den Figuren 3 und 4 beobachtete Reaktionsverlauf des Aufziehens von Indigokarmin und seiner Küpe durch Wolle findet sein Analogon beim Aufziehen auf Seide. Figur 6 stellt die Wirkung von Seide gegenüber einem hälftigen Gemisch von Indigokarmin und seiner Küpe in ca. 0,5n-Schwefelsäure dar. Die Versuchsbedingungen waren dieselben wie bei Versuch Figur 3. Auch hier sieht man wieder unmittelbar nach dem Eintauchen eine rasche Verschiebung nach der negativen Seite, bedingt durch die vorwiegende Aufnahme der Indigodisulfosäure. Nach 5 Minuten überwiegt das Aufziehen der Küpe; auch da wieder zu Anfang in geradlinigem Verlauf. Die Küpenlösung verdünnt sich mit fortlaufender Zeit nach geometrischer Progression. Im weiteren Verlauf steigt dann das Potential der Flotte infolge der Verarmung an Küpe weit über den Anfangswert hinaus. Im Vergleich zur Küpe reichert sich also schließlich der Farbstoff in



Figur 6. Seide.

der Flotte wieder an. Es zeigt sich auch bei der Seide, daß die Küpe von der Faser zwar langsamer aufgenommen, aber fester gebunden wird, als der Farbstoff selbst.

Tabelle zu Kurve Figur 6.

1 g Seide, ca. 50 ccm Flotte.

0,5 ccm Indigodisulfosäure (Na-Salz) 0,01 molar.

0,5 ccm Leukoindigodisulfosäure 0,01 molar.

0,5 ccm H_2SO_4 konz.

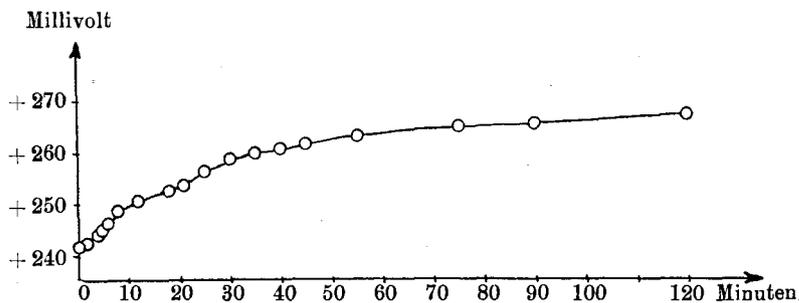
Normalelement = 84,0 cm Meßbrücke = 1,0183 Volt.

Kalomelektrode positiv gegen Farbstoffhalbelement.

| Minuten | Meßbrücke cm | Millivolt | Minuten | Meßbrücke cm | Millivolt |
|---------|-----------------|-----------|---------|-----------------|-----------|
| 0 | 7,9 | 247,2 | 13 | 8,3 | 236,0 |
| 0,5 | 8,2 | 237,5 | 17 | 8,05 | 239,4 |
| 1 | 8,7 | 232,0 | 22 | 7,75 | 243,0 |
| 2 | 8,85 | 230,0 | 30 | 7,1 | 250,8 |
| 4 | 8,95 | 228,5 | 41 | 6,8 | 254,5 |
| 5 | 8,9 | 228,0 | 60 | 6,4 | 259,3 |
| 7 | 8,75 | 231,0 | 100 | 6,0 | 264,0 |
| 9 | 8,65 | 232,0 | 150 | 5,6 | 269,0 |
| 11 | 8,5 | 234,0 | | | |

c) Versuche mit Viskoseseide und Baumwolle.

Ganz anders ist dagegen der Reaktionsverlauf von Viskose-seide und Baumwolle, wie die Figuren 7 und 8 ohne weiteres



Figur 7. Viskose-Seide.

erkennen lassen. Auch hier bestand die Flotte aus einem hälftigen Gemisch von Farbstoff und Küpe.

Die Viskoseseide verursacht beim Eintauchen zunächst einen Anstieg des Potentials. Sie nimmt die Küpe rascher auf als den Farbstoff. Der Vorgang verlangsamt sich rasch und strebt einem Grenzwert zu, der immerhin 22 Millivolt über dem Anfangspotential gelegen ist. Das Konzentrationsverhältnis von Farbstoff zu Küpe hat sich infolgedessen vom Anfangswert 2,4 bis 5,76 am Ende des Färbeversuchs verschoben.

Tabelle zu Kurve Figur 7.

1,3 g Viskoseseide, ca. 50 ccm Flotte.

0,5 ccm indigodisulfo-saures Natrium 0,01 molar.

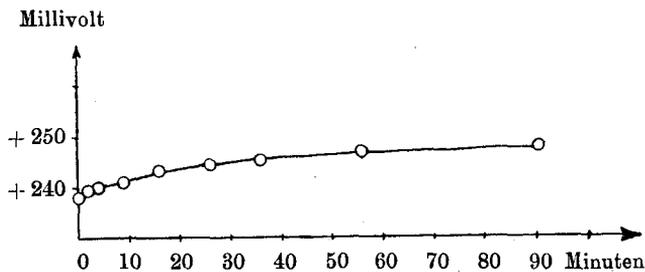
0,5 ccm leukoindigodisulfo-saures Natrium 0,01 molar.

0,5 ccm H_2SO_4 konz.

Normalelement = 84,1 cm Meßbrücke = 1,0183 Volt.

Kalomelektrode positiv gegen Farbstoffhalbelement.

| Minuten | Meßbrücke cm | Millivolt | Minuten | Meßbrücke cm | Millivolt |
|---------|-----------------|-----------|---------|-----------------|-----------|
| 0 | 78, | 241,3 | 25 | 6,6 | 256,0 |
| 2 | 7,7 | 242,5 | 30 | 6,4 | 258,4 |
| 4 | 7,55 | 244,3 | 35 | 6,3 | 259,7 |
| 5 | 7,5 | 244,9 | 40 | 6,25 | 260,3 |
| 6 | 7,4 | 246,2 | 45 | 6,15 | 261,5 |
| 8 | 7,2 | 248,7 | 55 | 6,05 | 262,7 |
| 12 | 7,05 | 250,5 | 75 | 5,95 | 264,0 |
| 18 | 6,9 | 252,3 | 90 | 5,9 | 264,6 |
| 21 | 6,8 | 253,5 | 120 | 5,8 | 265,8 |



Figur 8. Baumwolle.

Tabelle zu Kurve Figur 8.

1,3 g Baumwolle, ca. 50 ccm Flotte.

0,5 ccm indigosisulfosaures Natrium 0,01 molar.

0,5 ccm leukoindigosisulfosaures Natrium 0,01 molar.

0,5 ccm H₂SO₄ konz.

Normalelement = 84,0 cm Meßbrücke = 1,0183 Volt.

Kalomelektrode positiv gegen Farbstoffhalbelement.

| Minuten | Meßbrücke cm | Millivolt | Minuten | Meßbrücke cm | Millivolt |
|---------|-----------------|-----------|---------|-----------------|-----------|
| 0 | 8,15 | 238,0 | 26 | 7,65 | 244,2 |
| 2 | 8,05 | 239,3 | 36 | 7,58 | 245,0 |
| 4 | 8,0 | 240,0 | 56 | 7,45 | 246,5 |
| 9 | 7,9 | 241,0 | 91 | 7,35 | 247,7 |
| 16 | 7,75 | 243,0 | | | |

Bei der Baumwolle erscheint derselbe Potentialverlauf noch wesentlich flacher. Der Potentialanstieg, bedingt durch eine Bevorzugung der Küpe, beträgt nur 10 Millivolt.

d) Zusammenfassung.

In außerordentlich prägnanter Weise tritt also bei diesen Geschwindigkeitsversuchen die Eigenart der tierischen Faser gegenüber der Cellulose in Erscheinung durch die scharf unterschiedene Fähigkeit, Indigodisulfosäure in rascher Reaktion mit mäßiger Affinität zu binden, während ihre Küpe bedeutend langsamer, jedoch mit größerer Affinität von der Faser gebunden wird.

Dieser Unterschied erscheint uns deshalb besonders bemerkenswert, als er nicht durch die Sulfogruppen des sulfurierten Indigos bedingt sein kann, sondern am leichtesten dadurch erklärt wird, daß man bei der Küpe im Gegensatz zur unverküpten Indigodisulfosäure auf Grund der vorhandenen OH-Gruppen eine lackartige Verbindung in der Faser annimmt.

So wird die praktische Erfahrung des Färbers verständlich, wonach ein nach dem Küpenverfahren gefärbtes tierisches Gewebe nach der Oxydation in bezug auf den Farbstoff übersättigt erscheint.

Zweiter Abschnitt.

Farbe und Oxydationspotential.

Es wäre denkbar gewesen, daß innerhalb einer Klasse von Farbstoffen des gleichen Typus zwischen Farbe (bzw. Absorption im sichtbaren Spektrum) und Oxydationspotential ein einfacher Zusammenhang vorhanden sein konnte. Ob es zutreffend war, daß eine einfache Beziehung bestand, sollten die nachstehenden Versuche zeigen.

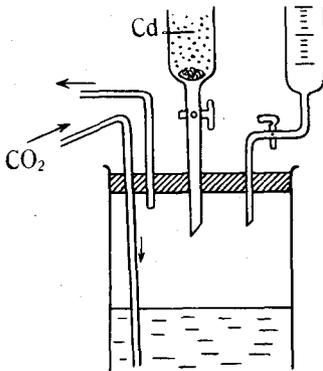
Zur übersichtlichen Darstellung der Lage von Absorption und Potential wählte ich die Eintragung in ein Koordinatensystem, wobei die maximale Absorption durch die Abszisse und das Oxydationspotential durch die Ordinate gemessen wird. Wenn ich hier von Oxydationspotential spreche, so ist damit das Oxydations-Reduktions-Normalpotential gemeint, welches sich ergibt, wenn Oxydationsprodukt und Reduktionsprodukt in gleichen molekularen Konzentrationen vorhanden sind, also z. B. bei hälftiger Oxydation.

Einige dem Indigo nahestehende Farbstoffe, die zum Teil sehr verschieden gefärbt sind, zog ich zu dieser vergleichsweisen Betrachtung heran, nachdem ich sie durch Sulfuration wasserlöslich gemacht hatte. Der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel („Ciba“) sei an dieser Stelle für die Überlassung der Präparate mein bester Dank ausgesprochen.

Es waren dies: Indigo, Thioindigo, Cibaviolett A, Indigogelb 3 G, 6, 6'-Diaminoindigo, α , β -Naphthindigo, 7, 7'-Dimethylindigo, Cibagelb G = bromiertes Indigogelb 3 G, Cibabraun = bromierter Diaminoindigo, 4, 4'-Dichlor-5, 5'-dibromindigo. Die Halogenderivate waren der Messung nicht zugänglich, weil ich sie durch Sulfuration nicht in Lösung brachte; offenbar verhinderten die bereits vorhandenen Halogenatome den Eintritt von Sulfogruppen.

A. Sulfuration der Farbstoffe.

Das Natriumsalz der Indigodisulfosäure (Indigokarmin) kann leicht in reinem Zustand hergestellt werden durch Sulfurieren von reinem Indigo mit Monohydrat und Aussalzen der Sulfosäure mit Kochsalz. Das gefällte Natriumsalz muß gründlich mit reinem kaltem Wasser ausgewaschen werden. Man erhält den Farbstoff nach dem Trocknen als rotblaues Pulver. Die Natriumsalze des disulfurierten Thioindigo und des Cibagelb 3 G stellte ich in gleicher Weise mit 20 % igem Oleum dar. Die Sulfuration des Thioindigo geht nicht so leicht bis zur Disulfosäure; bei ungenügender Einwirkung des Oleums flockt der Farbstoff nach dem Verdünnen mit Wasser nach einiger Zeit wieder aus (wahrscheinlich die Monosulfosäure). Bei Cibaviolett A, α , β -Naphtindigo, 6, 6'-Diaminoindigo und 7, 7'-Dimethylindigo mußte ich etwas anders verfahren, da die ausgefällten sulfosauren Farbstoffe sehr schlecht zu filtrieren waren. Von diesen Farbstoffen sulfurierte ich eine kleine abgewogene Menge in einem Glaskölbchen, verdünnte mit Eis und Wasser, spülte das gesamte Sulfurationsgut in einen Meßkolben und füllte bis zur Marke auf. Für die Titration pipettierte ich einen aliquoten Teil heraus.



Figur 9.

Die Oxydationspotentiale der sulfurierten Indigofarbstoffe wurden durch potentiometrische Titration in saurer Lösung bestimmt. Indigodisulfosäure und Thioindigodisulfosäure sind schon von Blumenthal¹ und von Weiß² potentiometrisch titriert worden. Apparatur und Schaltung waren bis auf eine kleine Abänderung dieselbe, wie sie bei den Untersuchungen über den Färbvorgang bereits beschrieben worden sind (vgl. Seite 13 und 15). An

¹ Dissertation Zürich, 1924.

² Helv. V, 740 (1922).

Stelle des Glasstabes für die Befestigung der Faser tritt hier eine 15 ccm-Bürette mit der Oxydationsflüssigkeit (Figur 9).

Als Oxydationsmittel verwendete ich 0,1 n Kaliumbichromatlösung. Die Reduktion erfolgte in der Wärme im Cadmium-Reduktor (vgl. Seite 14). Nach der Reduktion wurde der Reduktor mit kalter verdünnter Schwefelsäure nachgewaschen. Die Titrationsen wurden in Kohlendioxydatmosphäre vorgenommen; sie mußten ziemlich langsam ausgeführt werden. Vergleichselektrode: 0,1 n Kalomelektrode = + 0,337 Volt.

B. Oxydations-Potentiale von:

a) Indigo.

Die reduzierte Indigodisulfosäurelösung ist rein gelb gefärbt. Schon Spuren davon, die zum Farbstoff oxydiert sind, geben der Küpe ein grünlich gelbes Aussehen. Die quantitative Reduktion ist daher leicht festzustellen. Der Oxydationsendpunkt ist durch einen, wenn auch nicht sehr scharfen, Potentialsprung zu erkennen. Die Kalomelektrode ist bei hälftiger Oxydation positiv gegenüber dem Farbstoffhalbelement. Daraus ergibt sich das Normalpotential

$$\begin{array}{ll} \text{I. } e_0 = +0,337 - 1,0183 \frac{8,50}{81,8} & \text{II. } e_0 = +0,337 - 1,0183 \frac{8,60}{82,0} \\ = +0,231 \text{ Volt.} & = +0,230 \text{ Volt.} \end{array}$$

Blumenthal fand +0,235 Volt.

Absorptionsspektrum: Maximale Absorption bei 615,2 $\mu\mu$.

b) Thioindigo.

Die Küpe der Thioindigodisulfosäure ist bräunlich und erscheint in dünner Schicht farblos. Die Titrationskurve ist im Endpunkt steiler ansteigend als bei der Indigodisulfosäure. Oxydationspotential:

$$\begin{array}{l} \text{I) } = +0,298 \text{ Volt,} \\ \text{II) } = +0,300 \text{ Volt.} \end{array}$$

Absorptionsspektrum: Maximale Absorption bei 545,8 $\mu\mu$.

c) Cibaviolett A.

Der Farbstoff ist violett, die Küpe gelb. Das unsulfurierte Präparat ist in feinen Nadelchen kristallisiert. Die Kurve gibt den Oxydationsendpunkt durch einen steilen Potentialsprung an. Eine quantitative Titration dürfte bei Cibaviolett A sehr scharf ausfallen. Oxydationspotential:

$$\text{I) } = +0,271 \text{ Volt,}$$

$$\text{II) } = +0,268 \text{ Volt.}$$

Absorptionsspektrum: Maximale Absorption bei $581,4 \mu\mu$.

d) Indigogelb 3 G.

Als Ausgangsmaterial stand mir sehr reines, in feinen Nadelchen kristallisiertes Indigogelb 3 G zur Verfügung. Das Natriumsalz der Sulfosäure läßt sich mit Kochsalz sehr gut aussalzen. Entsprechend der Reinheit der Substanz fiel die Titrationskurve sehr schön gleichmäßig aus. Der Titrationsendpunkt ist scharf. Die Küpe ist gelb wie die unverküpte Lösung. Es ist deshalb nicht möglich, die Vollständigkeit der Reduktion nach der Farbe zu beurteilen. Man tut gut, den Farbstoff in der Wärme und sehr langsam durch das Cadmiumfilter fließen zu lassen, damit die Reduktion mit Sicherheit quantitativ vor sich geht. Oxydationspotential:

$$\text{I) } = +0,155 \text{ Volt,}$$

$$\text{II) } = +0,156 \text{ Volt.}$$

Absorptionsspektrum: Keine sichtbaren Banden im Violett.

e) 7,7'-Dimethylindigo.

Dimethylindigo verhält sich wie Indigo; das Präparat ist aber nicht so rein wie dasjenige des Indigo, denn die Kurve und das Absorptionsspektrum sind unscharf. Oxydationspotential:

$$= +0,244 \text{ Volt.}$$

Absorptionsspektrum: Maximale Absorption unscharf bei $615,8 \mu\mu$.

f) α, β -Naphthindigo.

Der Farbstoff ist grün, die Küpe gelb. Die Titrationskurve ist ebenso gut wie bei Indigo, eher noch besser. Das Maximum der Absorption ist schlecht zu erkennen, da ein verhältnismäßig breiter Streifen absorbiert wird. Die Ablesung wird nicht genau sein.

Oxydationspotential: I) = + 0,267 Volt,
II) = + 0,264 Volt.

Absorptionsspektrum: Maximale Absorption bei ca. 625,1 $\mu\mu$.

g) 6,6'-Diaminoindigo.

Der Farbstoff ist braunrot, die Küpe gelb. Letztere besitzt, im Gegensatz zu den andern Küpen, die Eigentümlichkeit, am Cadmium des Reduktors sehr stark haften zu bleiben und nicht quantitativ auswaschbar zu sein. Am Kurvenverlauf zeigt sich bei der Titration deutlich, daß das Produkt nicht einheitlich sein kann. Die Resultate der Potentialmessungen schwanken daher um ± 7 Millivolt. Oxydationspotential:

I) = + 0,226 Volt,
II) = + 0,218 Volt, Mittel = + 0,218 Volt.
III) = + 0,212 Volt,

Absorptionsspektrum: Maximale Absorption bei 556,8 $\mu\mu$.

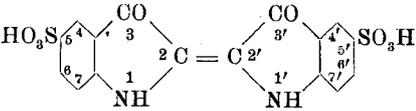
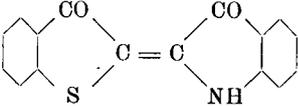
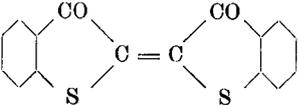
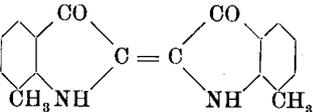
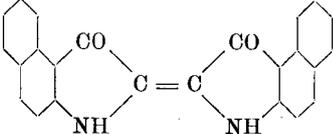
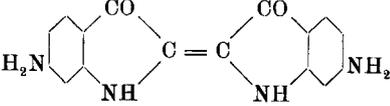
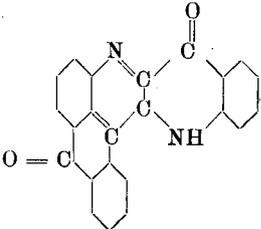
C. Zusammenfassung.

Am besten vergleicht man die Daten und die Eigenschaften der einzelnen Farbstoffe an Hand der umstehenden tabellarischen Zusammenstellung.

Hierbei findet man nur bei Naphthindigo und Indigogelb 3 G eine auffallende Abweichung. Während die Küpen aller anderen hier aufgeführten Farbstoffe säuer wie alkalisch gelb gefärbt sind, ist die alkalische Küpe dieser beiden Vertreter weinrot. Ebenso ergibt sich ein Unterschied im Verhalten gegenüber Wasserstoff-superoxyd in alkalischer Lösung: Naphthindigo und Indigogelb 3 G werden nicht gespalten, alle übrigen werden gespalten.

Seite 34 ist die graphische Eintragung nach Oxydationspotential und Absorption wiedergegeben.

a) Tabellarische

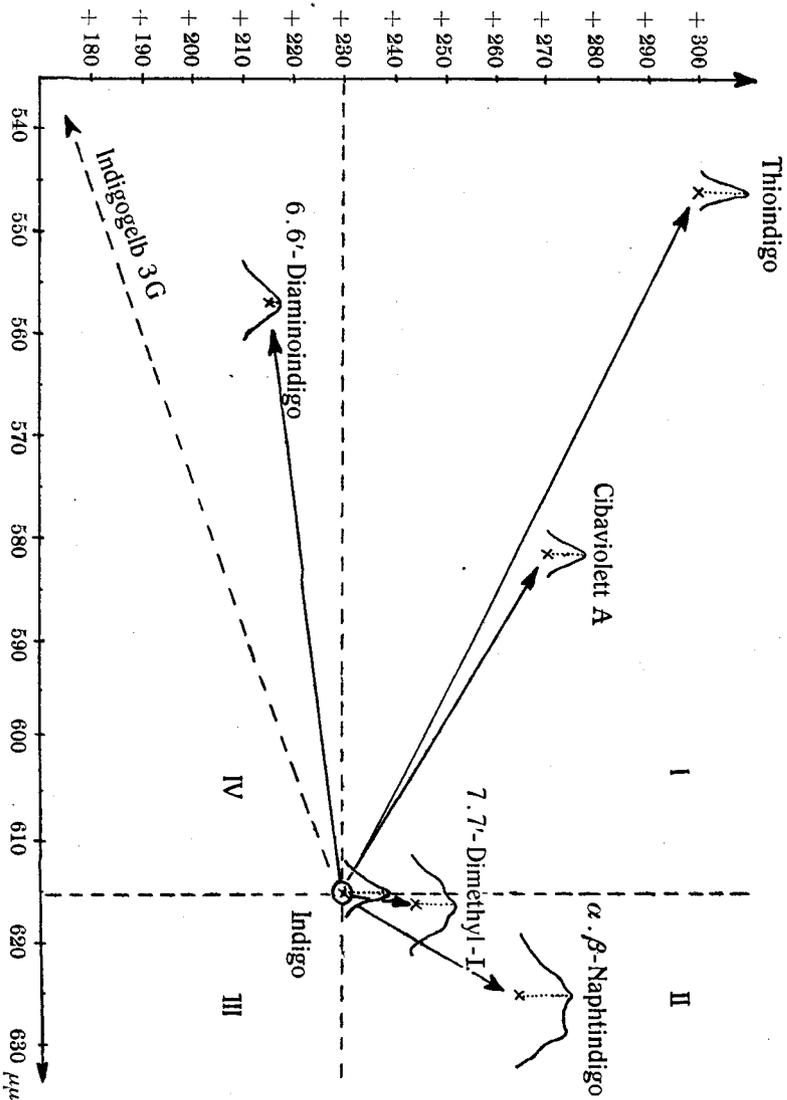
| Farbstoff | Formel |
|---|--|
| Indigo-disulfosäure |  |
| Cibaviolett A (Disulfosäure) |  |
| Thioindigo-(disulfosäure) |  |
| 7, 7'-Dimethylindigo (sulfuriert) |  |
| α, β-Naphtindigo (sulfuriert) |  |
| 6, 6'-Diaminoindigo (sulfuriert) |  |
| Indigogelb 3 G (sulfuriert) |  |

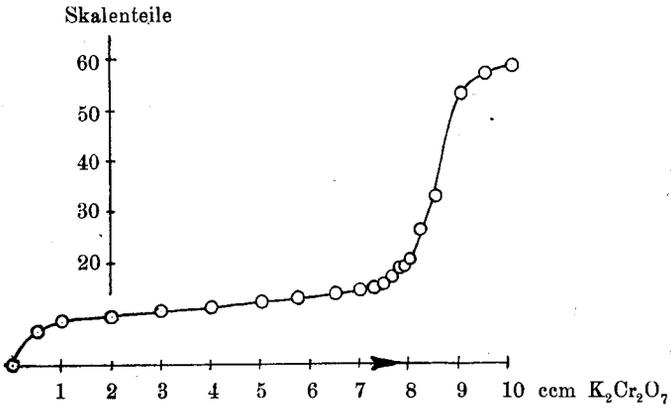
Übersicht:

| Oxydations-Potential (Mittel) | Absorption $\mu\mu$ | Farbe | Farbe der Küpe | | Spaltung durch H_2O_2 alkalisch |
|----------------------------------|------------------------|------------|----------------|-----------|---|
| | | | sauer | alkalisch | |
| + 0,231 Volt | 615,2 | blau | gelb | gelb | + |
| + 0,270 Volt | 581,4 | violett | gelb | gelb | + |
| + 0,299 Volt | 545,8 | violettrot | bräunlich | gelb | + |
| + 0,244 Volt | 615,8 | blau | gelb | gelb | + |
| + 0,266 Volt | 625,1 | grün | gelb | weinrot | — |
| + 0,218 Volt | 556,8 | braunrot | gelb | gelb | + |
| + 0,156 Volt | (im Violett) | gelb | gelb | weinrot | — |

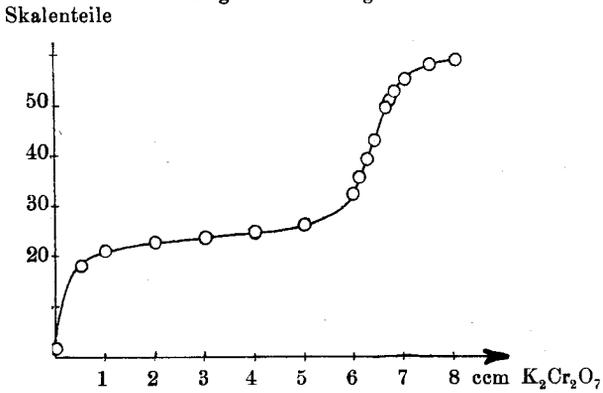
Millivolt

b) Graphische Übersicht.

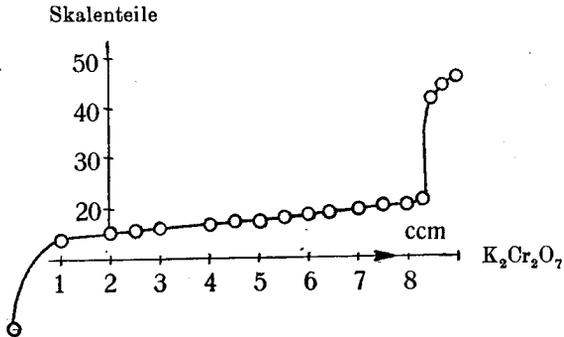




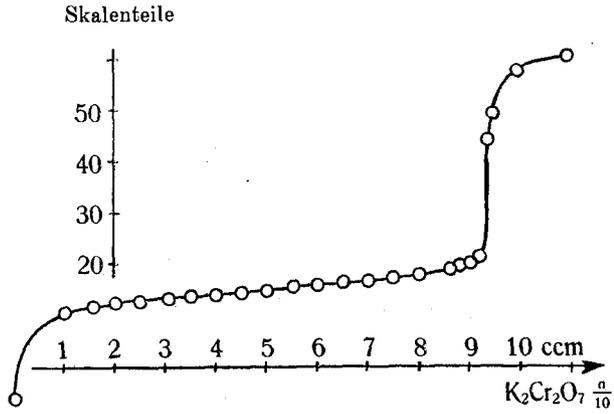
Figur 11. Indigo.



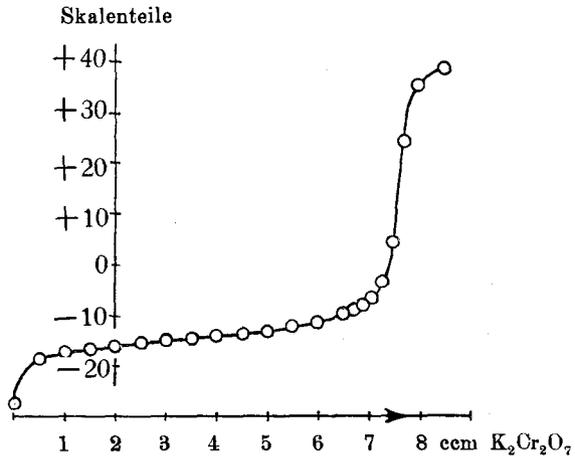
Figur 12. α, β -Naphtindigo.



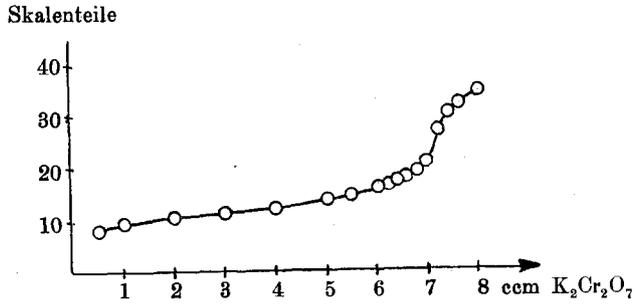
Figur 13. Thioindigo.



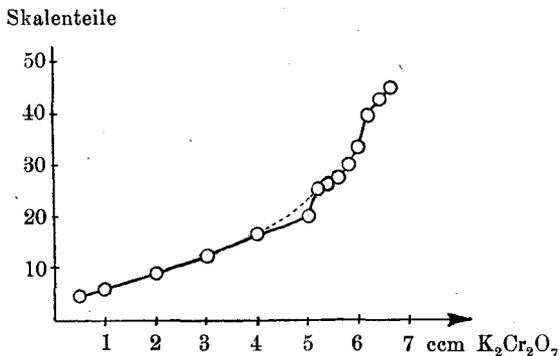
Figur 14. Cibaviolett A.



Figur 15. Indigogelb 3 G.



Figur 16. 7,7'-Dimethylindigo.



Figur 17. 6, 6'-Diaminoindigo.

Ein einfacher, durchsichtiger Zusammenhang zwischen Absorption und Potential besteht offenbar nicht.

Vom Indigo ausgehend ergeben sich bei der Betrachtung nach steigenden bzw. sinkenden Absorptions- und Potentialwerten vier Quadranten: Im ersten sind Thioindigo und Cibaviolett A, im zweiten Dimethylindigo und Naphtindigo, im dritten figuriert keiner der untersuchten Farbstoffe und dem vierten gehören Diaminoindigo und Indigogelb 3 G an. Durch den Ersatz einer Imidgruppe des Indigo durch Schwefel (zu Cibaviolett A) sinkt die Wellenlänge der Absorption um $33,8 \mu\mu$, währenddem das Oxydationspotential um 39 Millivolt ansteigt; die weitergehende Ersetzung der zweiten Imidgruppe durch Schwefel läßt das Potential mit sinkender Wellenlänge beinahe proportional ansteigen. Die Erhöhung des Oxydationspotentials bei Cibaviolett A und Thioindigo bedeutet leichtere Reduzierbarkeit der beiden Farbstoffe, welche Eigenschaft mit der Einführung des den Valenzwechsel begünstigenden Schwefels erklärt werden kann. Beim Diaminoindigo bewirkt die in p-Stellung zur Carbonylgruppe eintretende Aminogruppe eine starke Verschiebung der Absorption nach dem kurzwelligen Gebiet; zugleich wird die Reduzierbarkeit erschwert. In verstärktem Maße finden wir diese Effekte beim Indigogelb 3 G. Durch die Benzoylierung entsteht ein Indigo-Anthrachinon-Derivat¹; die Farbe verschiebt sich von blau nach gelb. Die

¹ Th. Posner, B. 59, 1827 (1926); siehe auch H. E. Fierz, Künstliche organische Farbstoffe, S. 453.

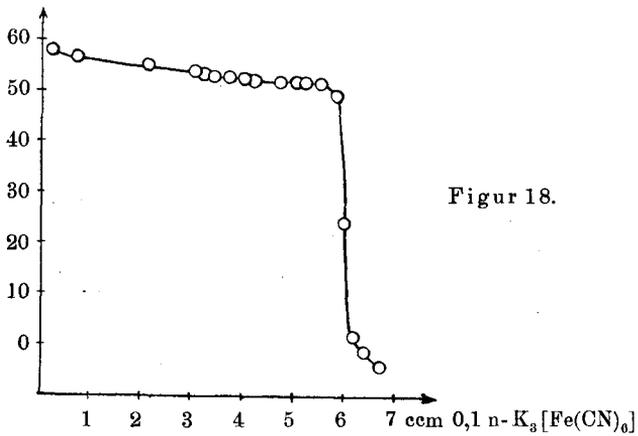
weitere Ringbildung und die Vergrößerung des Moleküls wirkt stabilisierend. Die Reduktion wird erschwert. Der Dimethylindigo unterscheidet sich fast gar nicht vom Indigo, er wird nur etwas leichter reduziert als dieser. Den Naphtindigo könnte man ansprechen als einen in p-Stellung zur Imidgruppe substituierten Indigo, bei welchem sich die Absorption gegen das langwellige Gebiet hin verschiebt. Der Naphtindigo erscheint bei der Reduktion instabiler als der Indigo, vielleicht vermöge der vermehrten Doppelbindungen im Molekül.

D. Anhang zu Abschnitt II: Oxydation von Indigodisulfosäure mit Kaliumferricyanid in alkalischer Lösung.

Im Anschluß an die Titrationsen verschiedener sulfurierter Indigo-farbstoffe sei noch die elektrometrische Verfolgung der Oxydation von Indigodisulfosäure mit Kaliumferricyanid in alkalischer Lösung erwähnt.

50 ccm einer ca. m/150 Indigodisulfosäurelösung wurden im Stickstoffstrom unter Benutzung einer platinieren Platinsonde alkalisch mit 0,1 n Kaliumferricyanid oxydiert. Versuchsanordnung wie bei der Titration von Indigodisulfosäure in saurer Lösung. Nach dem Zutropfen der Kaliumferricyanidlösung erfolgte jeweils ein kräftiger Ausschlag des Galvanometers und darauf folgte eine langsame Einstellung des Potentials. Bei der Titration in der Wärme konnte die Einstellung etwas rascher erreicht werden. Mit der vollständigen Oxydation des vorhandenen Indigokarmins tritt ein großer Potentialsprung ein, wonach die Elektrode das Kaliumferricyanid-Potential anzeigt. Ob eine Zwischenstufe auftritt, dafür sind in der Titrationskurve keine genügenden Anzeichen vorhanden. Immerhin könnte man sich durch den Reaktionsmechanismus $2\text{Feic} + 2\text{OH}' = 2\text{Feoc} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}$ eine solche denken. Der Verbrauch an Kaliumferricyanid betrug = 6,0 ccm. Die gleiche Menge Indigodisulfosäure wurde nach der Reduktion durch Cd mit Kaliumbichromat 0,1 n titriert; dabei ergab sich ein Verbrauch von 3,1 ccm.

Bei der alkalischen Oxydation mit Kaliumferricyanid werden also pro Mol Indigodisulfosäure 2 Atome Sauerstoff gebunden, die das Molekül aufspalten. Äußerlich zeigt sich die Zerstörung des Moleküls an der fortschreitenden Verfärbung der Lösung von blau nach gelbbraun, die durch Reduktionsmittel nicht mehr rückgängig gemacht werden kann. Dem stöchiometrischen Verlauf nach zu schließen resultiert Isatin (Sulfosäure), doch wurden die Spaltprodukte nicht näher untersucht. Diese Reaktion ist zu vergleichen mit der Oxydation des Indigo zu Isatin mittels Salpetersäure¹. Skalenteile



Figur 18.

Titrationstabelle zu Kurve Figur 18.

| Kubikzentimeter | Skalenteile | Kubikzentimeter | Skalenteile |
|-----------------|-------------|-----------------|-------------|
| 0,2 | 58,0 | 4,7 | 52,4 |
| 0,7 | 57,0 | 5,0 | 52,3 |
| 2,2 | 55,1 | 5,2 | 52,3 |
| 3,0 | 54,3 | 5,5 | 52,0 |
| 3,2 | 53,9 | 5,8 | 49,8 |
| 3,4 | 53,4 | 6,0 | 24,7 |
| 3,7 | 53,1 | 6,2 | 2,0 |
| 4,0 | 52,9 | 6,4 | -1,0 |
| 4,2 | 52,8 | 6,7 | -4,0 |

¹ J. pr. Ch. [2], 24, II; 25, 434.

Dritter Abschnitt.

Potentiometrische Untersuchungen an Anthrachinonsulfosäuren.

A. Einfluß der SO_3H -Gruppe auf das Oxydationspotential.

Im Bestreben, einen Zusammenhang zu finden zwischen Potential und Farbe bzw. Lichtabsorption bei einer Reihe von Indigofarbstoffen, haben wir gesehen, daß die Einführung eines Substituenten einen erheblichen Einfluß auf das Oxydations-Reduktionspotential ausüben kann. Da die Farbstoffe für die Messungen wasserlöslich sein mußten, war eine vorausgehende Sulfuration unumgänglich. Nun interessierte uns besonders der Einfluß der Sulfogruppe in bezug auf die Richtung und Größe der Potentialverschiebung, welche erstere hervorruft.

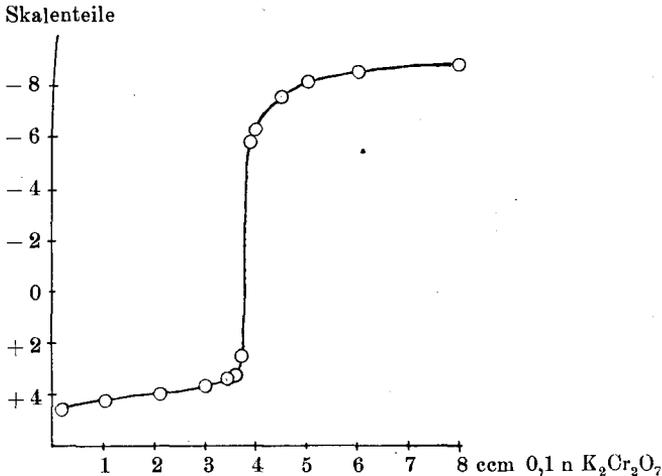
Die wohldefinierten und relativ leicht zugänglichen Anthrachinonsulfosäuren, wie die β -Monosulfosäure und die 2,7-Disulfosäure, waren für diese Untersuchung geeignet. Die Möglichkeit ihrer quantitativen Bestimmung ist gegeben durch ihren chinoiden Charakter. An dem einfachst gebauten Vertreter der sulfurierten Anthrachinone, der Anthrachinon- β -monosulfosäure, prüfte ich vorerst den quantitativen Verlauf und die Reversibilität der Reduktion.

B. Quantitative Bestimmung der Anthrachinon- β -sulfosäure.

Das technisch reine Natriumsalz der Anthrachinon-2-sulfosäure („Silbersalz“) wurde nach Liebermann¹ durch mehrmaliges Um-

¹ A. 212, 44.

kristallisieren aus heißem Wasser gereinigt. Das Salz kristallisiert mit 1 Mol Wasser, welches durch 10stündiges Erhitzen auf 150° sich verflüchtigt, ohne daß dabei eine Zersetzung der Substanz eintritt. Das wasserfreie, hellgelbe Salz wird bis zur Verwendung im Vakuum-Exsikkator aufbewahrt. Analog der Indigodisulfosäure läßt sich die warme, schwefelsaure Lösung der Anthrachinon-2-sulfosäure beim langsamen Durchfließen eines Cadmiumfilters quantitativ reduzieren. Sorgt man dabei für vollständigen Luftabschluß, so behält der Leukokörper seine reingelbe Farbe, an der Luft dagegen geht er über eine dunkelgrüne Stufe (offenbar



Figur 19.

das Chinhydron) rasch in die etwas hellere Chinonform zurück. Die Oxydation geht mit Kaliumbichromat als Oxydationsmittel ebenfalls bis zum Chinon. Das Gemisch von Anthrachinon-2-sulfosäure und ihrem Leukokörper zeichnet sich dadurch aus, daß eine Platinsonde darin außerordentlich rasch jede Änderung des Verhältnisses von Chinon zu Hydrochinon anzeigt. Bei der vollständigen Oxydation des Leukokörpers ist der Reaktionsendpunkt scharf ausgeprägt durch einen sehr steilen Potentialanstieg. Kurve 19 entspricht der quantitativen Titration von 0,5813 g Anthrachinon-2-sulfosäure (reduziert mit Cd in saurer

Lösung) mit 0,1 n Bichromat unter Verwendung eines Millivoltmeters. Vergleichselektrode: Ag/AgCl. Der theoretische Verbrauch an 0,1 n Bichromat von 3,75 ccm wird praktisch sehr genau erreicht, womit die Brauchbarkeit dieser quantitativen Bestimmung erwiesen ist.

Titrationstabelle zu Kurve Figur 19.

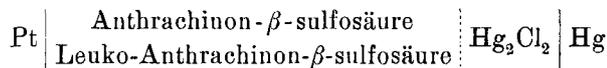
| Kubikzentimeter | Skalenteile | Kubikzentimeter | Skalenteile |
|-----------------|-------------|-----------------|-------------|
| 0,2 | + 4,5 | 3,9 | — 5,9 |
| 1,0 | + 4,2 | 4,0 | — 6,4 |
| 2,1 | + 3,9 | 4,5 | — 7,7 |
| 3,0 | + 3,6 | 5,0 | — 8,2 |
| 3,4 | + 3,4 | 5,5 | — 8,4 |
| 3,6 | + 3,25 | 6,0 | — 8,6 |
| 3,7 | + 2,5 | 8,0 | — 8,9 |
| 3,8 | — 4,3 | | |

C. Oxydations-Reduktions-Normalpotentiale des 2-Mono- und 2,7-disulfurierten Anthrachinons.

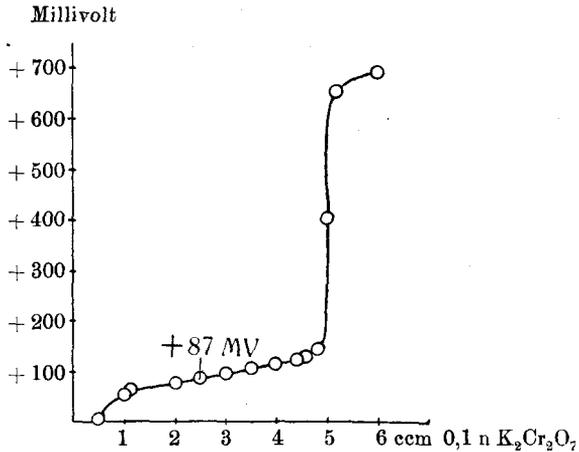
Im folgenden gebrauche ich für die Anthrachinon-2-sulfosäure und die Anthrachinon-2,7-disulfosäure die Abkürzungen A_β und $A_{2,7}$.

a) β -Monosulfosäure in saurer Lösung.

Um die Oxydations-Reduktions-Potentiale zu vergleichen, bedienen wir uns auch hier, wie bei den Indigofarbstoffen erläutert wurde, des Normalpotentials (siehe Seite 27). Die durch Cadmium und Schwefelsäure völlig reduzierte Lösung wurde mit 0,1 n Kaliumbichromat im Kohlendioxidstrom titriert, wobei die Potentialmessung nach der Poggendorfschen Kompensationsmethode erfolgte. Nun wurde aus der E.M.K. der Kette



bei genau der hälftigen Oxydation das Einzelpotential des Halbelementes $\text{Pt} \left| \text{Leuko-}A_{\beta} \right|^{A_{\beta}}$ festgestellt. Es beträgt in saurer Lösung $+0,087$ Volt, bei ± 1 Millivolt Abweichung vom Mittel. Nachfolgend sind die Kurve und die Titrationstabelle wiedergegeben, welche der Messung zugrunde liegen.



Figur 20.

Titrationstabelle zu Kurve 20.

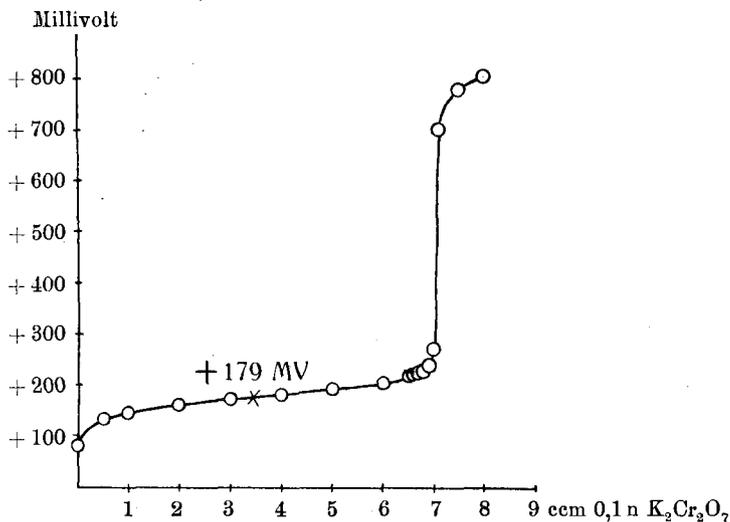
| Kubikzentimeter | Millivolt | Kubikzentimeter | Millivolt |
|-----------------|-----------|-----------------|-----------|
| 0,5 | 7 | 4,0 | 114 |
| 1,0 | 51 | 4,4 | 120 |
| 1,2 | 61 | 4,7 | 128 |
| 2,0 | 78 | 4,8 | 140 |
| 2,5 | 87 | 5,0 | 400 |
| 3,0 | 95,7 | 5,2 | 649 |
| 3,5 | 104 | 6,0 | 685 |

b) 2,7-Disulfosäure in saurer Lösung.

Das Natriumsalz der 2,7-Disulfosäure stand mir in reiner Form zur Verfügung. Es ist leichter löslich als das „Silbersalz“ und kann ebenfalls scharf titriert werden wie dieses. In Kurve 21 läßt

sich das Normalpotential genau ablesen. Sein Wert beträgt für die 2,7-Disulfosäure +0,179 Volt.

Aus der Differenz Disulfosäure minus Monosulfosäure ergibt sich, daß die Sulfogruppe das Oxydationspotential stark beeinflußt, und zwar im Sinne der Erhöhung um 0,092 Volt.



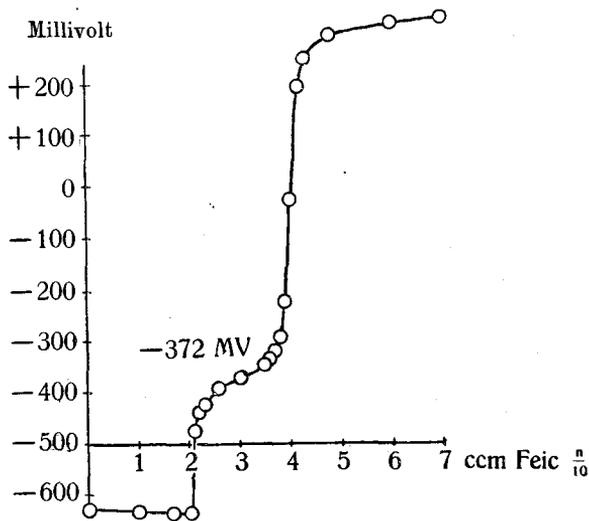
Figur 21.

Titrationstabelle zu Kurve 21.

| Kubikzentimeter | Millivolt | Kubikzentimeter | Millivolt |
|-----------------|-----------|-----------------|-----------|
| 0,0 | 82 | 6,6 | 221 |
| 0,5 | 132 | 6,7 | 227 |
| 1,0 | 147 | 6,8 | 230 |
| 2,0 | 163 | 6,9 | 240 |
| 3,0 | 174 | 7,0 | 274 |
| 4,0 | 183 | 7,1 | 702 |
| 5,0 | 195 | 7,5 | 779 |
| 6,0 | 207 | 8,0 | 804 |
| 6,5 | 219 | | |

c) β -Monosulfosäure in alkalischer Lösung.

Die Potentialerhöhung, welche der Sulfogruppe zuzuschreiben ist, mußte auch in alkalischer Lösung im gleichen Betrage auftreten. Hier wurde die Bestimmung dahin abgeändert, daß die Reduktion mit überschüssigem Natrium-Hydrosulfit vorgenommen



Figur 22.

Titrationstabelle zu Kurve 22.

| Kubikzentimeter | Millivolt | Kubikzentimeter | Millivolt |
|-----------------|-----------|-----------------|-----------|
| 0,0 | -626 | 3,7 | -322 |
| 1,0 | -631 | 3,8 | -294 |
| 1,7 | -637 | 3,9 | -227 |
| 2,0 | -634 | 4,0 | -24 |
| 2,1 | -476 | 4,1 | +78 |
| 2,2 | -444 | 4,2 | +192 |
| 2,3 | -422 | 4,3 | +248 |
| 2,6 | -395 | 4,8 | +289 |
| 3,0 | -374 | 6,0 | +317 |
| 3,5 | -347 | 7,0 | +321 |
| 3,6 | -337 | | |

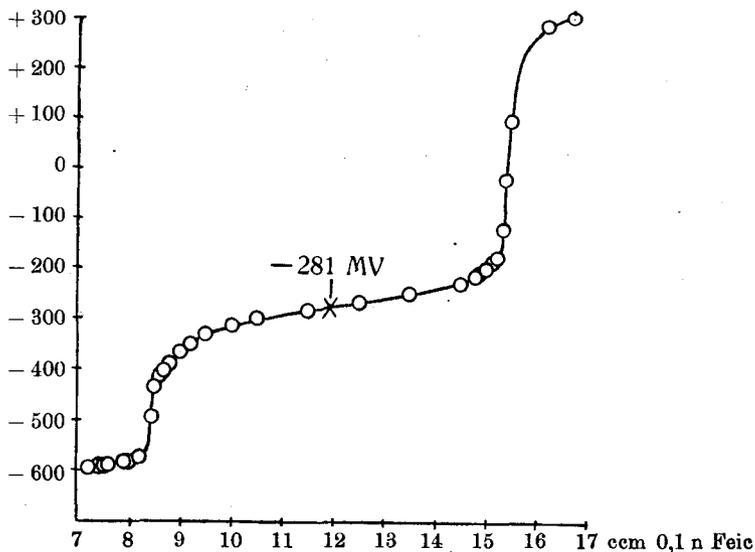
wurde. Die oxydimetrische Titration erfolgte hierauf mit Kaliumferrieyanid (Feic) im Stickstoffstrom. Etwas unscharf begrenzt kam dabei die Oxydation des überschüssigen Hydrosulfits heraus; bedeutend schärfer war dann aber der zweite Endpunkt, welcher die Reoxydation der Anthrachinon- β -sulfosäure anzeigte. Figur 22 veranschaulicht den Kurvenverlauf bei der A_β in alkalischer Lösung. In der Mitte zwischen „Hydrosulfit-Potentialsprung“ und „Sulfosäure-Potentialsprung“ war hälftige Oxydation der Sulfosäure vorhanden, die einem Potential von $-0,372$ Volt entspricht.

d) 2,7-Disulfosäure in alkalischer Lösung.

Bei der Disulfosäure wurde wie bei der Monosulfosäure verfahren (Kurve 23), wobei das Normalpotential in alkalischer Lösung zu $-0,281$ Volt gefunden wurde.

In ausgezeichneter Übereinstimmung mit der Differenz der Normalpotentiale zwischen Mono- und Disulfosäure in saurer Lösung steht diese Differenz auf der alkalischen Seite:

$$2,7\text{-Disulfosäure minus Monosulfosäure} = 0,091 \text{ Volt.}$$



Figur 23.

Titrationstabelle zu Kurve 23.

| Kubikzentimeter | Volt | Kubikzentimeter | Volt |
|-----------------|---------|-----------------|---------|
| 3,0 | — 0,596 | 9,5 | — 0,333 |
| 4,0 | — 0,598 | 10,0 | — 0,316 |
| 6,0 | — 0,599 | 10,5 | — 0,303 |
| 6,6 | — 0,596 | 11,5 | — 0,285 |
| 7,2 | — 0,595 | 12,5 | — 0,271 |
| 7,4 | — 0,594 | 13,5 | — 0,256 |
| 7,5 | — 0,591 | 14,5 | — 0,235 |
| 7,6 | — 0,590 | 14,8 | — 0,222 |
| 7,9 | — 0,586 | 14,9 | — 0,216 |
| 8,0 | — 0,583 | 15,0 | — 0,209 |
| 8,2 | — 0,577 | 15,15 | — 0,193 |
| 8,45 | — 0,497 | 15,25 | — 0,175 |
| 8,5 | — 0,436 | 15,35 | — 0,127 |
| 8,6 | — 0,416 | 15,4 | — 0,025 |
| 8,7 | — 0,407 | 15,55 | + 0,091 |
| 8,8 | — 0,392 | 16,25 | + 0,281 |
| 9,0 | — 0,369 | 16,75 | + 0,294 |
| 9,2 | — 0,351 | | |

Es darf also angenommen werden, daß durch die Einführung einer Sulfogruppe das Oxydations-Reduktionspotential beträchtlich erhöht wird; in diesem besonderen Falle der Anthrachinon- β -sulfosäure beträgt die Erhöhung 0,092 Volt.

Betrachten wir die Normalpotentiale der A_β und der $A_{2,7}$ sauer und alkalisch gemessen.

| | |
|------------------------------------|------------------------------------|
| β -Monosulfosäure: | 2,7-Disulfosäure: |
| sauer = + 0,087 Volt | sauer = + 0,179 Volt |
| alkalisch = — 0,372 Volt | alkalisch = — 0,281 Volt |
| Differenz 0,459 Volt | Differenz 0,460 Volt |

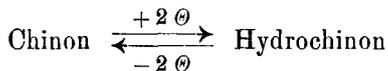
Wir sehen sofort, daß die Werte der alkalischen Messungen bei beiden Sulfosäuren genau um 0,460 Volt tiefer liegen und beide als acidimetrische Oxydations-Reduktions-Indikatoren in

gleicher Weise in Betracht kommen. Die Ursache dieser Potentialverschiebung nach der negativen Seite liegt in der Herabsetzung der Wasserstoffionen-Konzentration, die an der Pt-Elektrode wirksam ist, wie schon Clark, Biilmann, Kolthoff u. a. gezeigt haben. Die Größe des Potentialunterschiedes zwischen „sauer“ und „alkalisch“ ließ erkennen, daß eine acidimetrische Titration mit Hilfe des Oxydationspotentials als Indikator, bei gleichbleibendem Verhältnis von $\frac{(\text{Oxydants})}{(\text{Reduktans})}$, möglich sein mußte. Eine Alkali-Titration eines konstanten Gemisches von Chinon und Hydrochinon gestattete, in einem einzigen Versuche, durch eine stetig verlaufende Kurve, die Abhängigkeit des Oxydationspotentials von der Acidität zu zeigen.

D. Untersuchungen von Clark.

Clark¹ führte eine Reihe oxydimetrischer Titrations von Indigodisulfosäure aus, wobei er jede Bestimmung bei einer bekannten, durch Pufferlösungen konstant gehaltenen Acidität vornahm. Dadurch, daß er die Acidität von Versuch zu Versuch variierte, erhielt er Potentialkurven, die unter sich gleichartig, in der Lage aber sehr verschieden waren. Die sich hieraus verschieden ergebenden Normalpotentiale steigen mit der Wasserstoffionen-Konzentration (p_H) linear an.

Am Beispiel Chinon/Hydrochinon stellt Clark rechnerisch den Zusammenhang zwischen Elektrodenpotential und Acidität fest, und zwar folgendermaßen:



Dissoziations-Konstante
der 1. OH-Gruppe = K_1

Dissoziations-Konstante
der 2. OH-Gruppe = K_2

$$(1) \quad E = e_0 + \frac{RT}{2F} \ln [(H^+)^2 + K_1(H^+) + K_1 \cdot K_2] - \frac{RT}{2F} \ln \frac{(\text{Hydrochinon})}{(\text{Chinon})}$$

¹ Clark, Determination of Hydrogen Ions (1923), 262.

In saurer Lösung, wo (H^+) groß ist in bezug auf K_1 und K_2 (größer als 10^{-7}), darf man im zweiten Ausdruck in Gleichung (1) $K_1(H^+)$ und $K_1 K_2$ vernachlässigen; dann ist die Formulierung einfacher:

$$E = e_0 + \frac{RT}{2F} \ln (H^+)^2 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{(\text{Hydrochinon})}{(\text{Chinon})} \quad (2)$$

Wählt man das Verhältnis $\frac{(\text{Hydrochinon})}{(\text{Chinon})} = 1$, so ergibt sich

$$E = e_0 + \frac{RT}{2F} \ln (H^+)^2 \quad (3)$$

$$E = e_0 + \frac{RT}{F} \ln (H^+) \quad (4)$$

$$E = e_0 + 0,000198 T \cdot \log (H^+) \quad (5)$$

$$E = e_0 + 0,000198 \cdot T \cdot p_H \quad (6)$$

für 20°C gilt also:

$$E = e_0 - 0,058 \cdot p_H \quad (7)$$

(p_H = Exponent der Wasserstoffionen-Konzentration.)

e_0 ist die Bezeichnung für das Normalpotential, d. i. das Potential, welches in normal saurer Lösung beim Verhältnis von $\frac{\text{Chinon}}{\text{Hydrochinon}} = 1$ vorhanden ist, und welches durch Messung festgestellt werden muß.

Clark weist beim Hydrochinon darauf hin, daß die obige Beziehung nur bis in die Nähe von $p_H = 9$ gelten kann, da p_{K_1} von ähnlicher Größenordnung sein wird und die erwähnte Vernachlässigung des 2. und 3. Gliedes [in Gleichung (1)] neben dem Glied mit $(H^+)^2$ dann nicht mehr statthaft ist. Ganz abgesehen davon beginnen die Potentiale der Chinhydronelektrode im alkalischen Gebiete instabiler zu werden, weil die Oxydation durch den Luftsauerstoff viel rascher vonstatten geht und stabile Potentiale nur bei absolutem Luftabschluß erhalten werden können.

Baut man sich also eine Elektrode auf, bei welcher $\frac{(\text{Oxydants})}{(\text{Reduktans})} = 1$ ist, so hat man die Möglichkeit, die Wasserstoffionen-Konzentration in saurer Lösung zu bestimmen, indem man aus dem Elektrodenpotential E nach obiger Gleichung (7) p_H berechnet.

E. Die Chinhydron-Elektrode.

E. Biilmann¹, J. M. Kolthoff² u. a. empfehlen als praktisch leicht realisierbaren Indikator für die Azidität einer Lösung die Chinhydron-Elektrode. Nach Biilmann wird sie gebildet, indem man zu der zu untersuchenden Lösung (unter Ausschluß von Luft) ein wenig von dem schwerlöslichen Chinhydron zufügt, eine blanke Platinsonde darin eintaucht und kurze Zeit umschüttelt. In der äquimolekularen Verbindung von Chinon und Hydrochinon liegt zum vornherein das Verhältnis von $\frac{(\text{Chinon})}{(\text{Hydrochinon})} = 1$ vor. Wie Biilmann erwähnt, können die Potentiale der Chinhydron-Elektrode gut bis auf $\frac{1}{100}$ Millivolt abgelesen werden.

F. Eigene Untersuchungen.

In den folgenden Versuchen soll gezeigt werden, welchen Verlauf das Oxydationspotential bei der Titration von „sauer“ nach „alkalisch“ nimmt. Dem Gebiete des Neutralpunktes kommt dabei eine besondere Bedeutung zu. Es ist bekannt, daß die Chinhydron-Elektrode auf der sauren Seite einwandfrei die Wasserstoffionen-Konzentration anzeigt, währenddem sie auf alkalischer Seite versagt. Diese Verhältnisse finden in anschaulicher Weise ihren Ausdruck in den folgenden Titrationskurven.

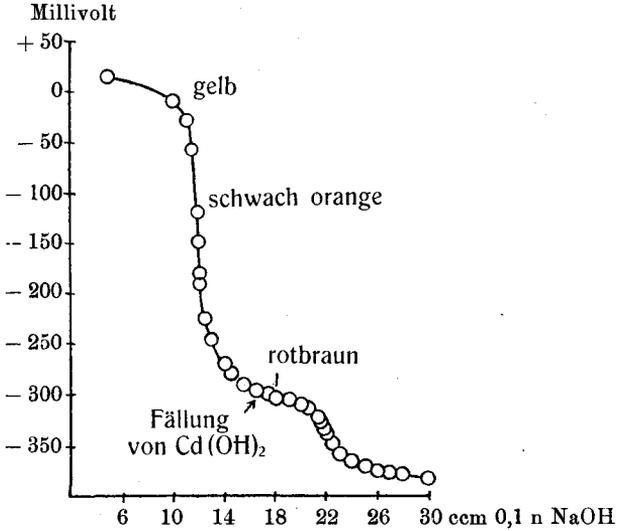
a) Vorversuch.

Zur Orientierung titrierte ich ein schwefelsaures Gemisch von Anthrachinon-2,7-disulfosäure ($A_{2,7}$) und ihren Leukokörper (Leuko- $A_{2,7}$) mit 0,1 n-NaOH, ohne am Verhältnis von Sulfosäure zu Leuko-Sulfosäure etwas zu ändern. Figur 24 stellt die Neutralisationskurve dar, welche im Intervall von $-0,291$ Volt bis $-0,311$ Volt durch einen flacheren Verlauf die Fällung des bei der Reduktion in Lösung gegangenen Cadmiums anzeigt. Um hier die störende Wirkung des Cadmiums auszuschalten, wurde

¹ E. Biilmann and Lund, Ann. chim. [9], 16, 321; 15, 109; 19, 137.

² Hoppe-Seilers, Zeitschr. f. physiol. Chemie 1925 (144. Bd.).

von nun an jede Reduktion der Anthrachinonsulfosäure mit Palladium und Wasserstoff vorgenommen, und mit Rücksicht auf die Einfachheit der Deutung der Resultate wurden die weiteren Untersuchungen an der Monosulfosäure des Anthrachinons gemacht.



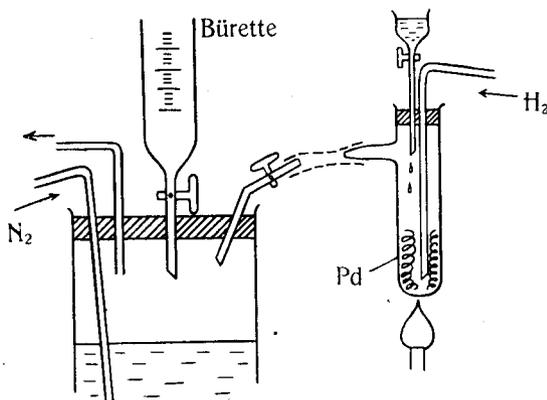
Figur 24.

Titrationstabelle zu Kurve 24.

| Kubik- zentimeter | Millivolt | Kubik- zentimeter | Millivolt | Kubik- zentimeter | Millivolt |
|----------------------|-----------|----------------------|-----------|----------------------|-----------|
| 5,0 | +15 | 16,8 | -298 | 21,5 | -328 |
| 10,0 | -10 | 17,2 | -299 | 21,75 | -334 |
| 11,0 | -30 | 17,5 | -300 | 22,0 | -340 |
| 11,5 | -59 | 17,75 | -302 | 22,25 | -343 |
| 11,8 | -121 | 18,0 | -304 | 22,5 | -350 |
| 11,9 | -149 | 18,6 | -305 | 23,0 | -358 |
| 12,0 | -180 | 18,8 | -305 | 23,25 | -360 |
| 12,1 | -193 | 19,0 | -306 | 23,5 | -363 |
| 12,5 | -224 | 19,2 | -306 | 24,0 | -366 |
| 13,0 | -245 | 19,5 | -309 | 24,5 | -368 |
| 14,0 | -268 | 19,7 | -310 | 25,0 | -371 |
| 14,5 | -279 | 20,0 | -311 | 26,0 | -375 |
| 15,5 | -291 | 20,5 | -315 | 27,0 | -377 |
| 16,0 | -292 | 20,75 | -317 | 28,0 | -379 |
| 16,4 | -296 | 21,25 | -323 | 30,0 | -380 |

b) Apparatur.

Die Apparatur war im wesentlichen die gleiche, wie sie bei der Titration der Indigofarbstoffe und bei den Färbeversuchen gebraucht wurde; eine kleine Abänderung ergab sich durch die Notwendigkeit, die mit Palladium und Wasserstoff reduzierte Sulfosäure ins Meßgefäß einzufüllen. An Stelle des Cadmium-



Figur 25. Reduktionsgefäß.

Reduktors tritt ein Glasrohr mit Hahn, welches durch eine kurze Schlauchverbindung leicht an das Reduktionsgefäß angeschlossen werden konnte. Dieses Reduktionsgefäß bestand aus einem großen Reagenzglas mit Ansatz, in welches das Wasserstoffgas-Einleitungsrohr und ein Tropftrichter eingeführt waren (Figur 25).

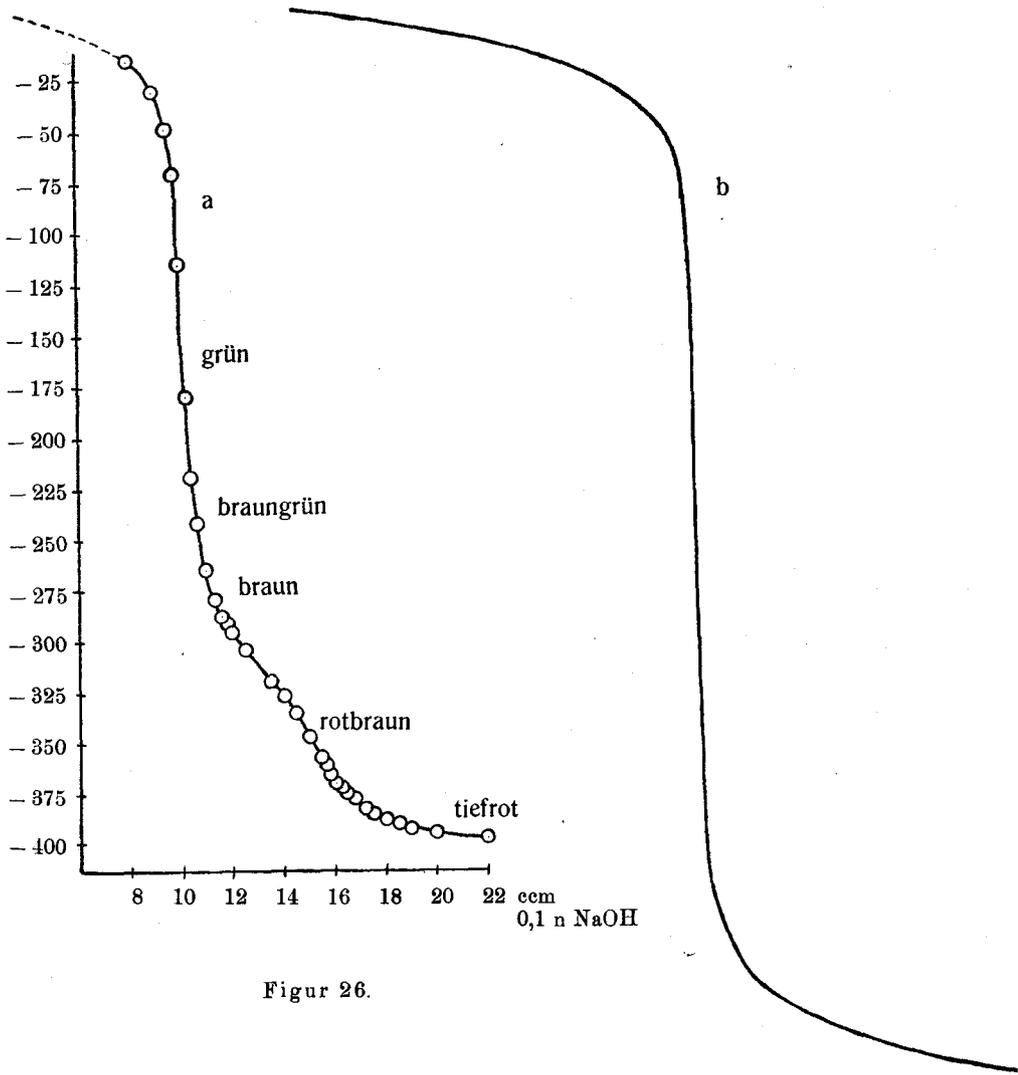
c) Reduktion mit Palladium und Wasserstoff.

Zur Reduktion wurden die Palladium-Spiralen (ca. 3 g Pd) im Reduktionsgefäß unter Durchleiten von Wasserstoff über freier Flamme erhitzt und im Wasserstoff-Strom erkalten gelassen. Dann wurde die zu reduzierende Lösung durch den Tropftrichter zugegeben und hierauf langsam erwärmt. Die nun eintretende Reduktion der Lösung ist an der grünen, bei weitgehender Reduktion von neuem gelb werdenden Färbung zu erkennen. Für die Messung brauchte man bei dieser Anordnung nur die in Figur 25 gestrichelt gezeichnete kurze Schlauchverbindung her-

zustellen, das Meßgefäß mit Stickstoff zu entlüften, das Reduktionsgefäß zu neigen und die reduzierte Lösung mit Stickstoff ins Elektrodengefäß hinüber zu drücken.

d) Titration eines A_β , Leuko- A_β , -Gemisches mit 0,1 n NaOH.

Die im Vorversuch beobachtete Fällung von Cadmium-Hydroxyd (Kurve 24) konnte durch die eben beschriebene Reduktion mit Palladium und Wasserstoff eliminiert werden, so daß die neue Kurve 26 a dem tatsächlichen Neutralisations-Verlauf des reinen A_β -Leuko- A_β -Gemisches entspricht. Für diesen Versuch reduzierte ich eine schwefelsaure Lösung von 50 ccm A_β 0,01 molar, die ich in Stickstoffatmosphäre mit 0,1 n Natronlauge titrierte. Hierbei hielt ich $\frac{A_\beta}{\text{Leuko-}A_\beta}$ konstant. Die Potentialkurve weist einen ersten starken und einen zweiten schwachen Abfall auf. Im stark sauren, sowie im stark alkalischen Gebiete sind die Potentialänderungen sehr klein. Die Kurve der Neutralisation, bei welcher die A_β und ihr Leukokörper als Indikator wirken, indem sie der Platinsonde ein durch die Acidität bestimmtes Potential erteilen, weist einen eigenartigen, unsymmetrischen Verlauf auf. Betrachten wir daneben vergleichsweise den theoretischen Verlauf, wie er sich ergeben müßte, wenn man alle Erscheinungen außer der Neutralisation der zugesetzten Schwefelsäure ausschließen würde, so sehen wir (Kurve 26 b), daß die bilogarithmische, streng symmetrische Kurve einen bedeutend größeren Potentialsprung zeigt. Auf der sauren Seite stimmen die theoretische und die experimentell ermittelte Kurve überein. In dem vorübergehend flacheren und darauf wieder steileren Abfall von Kurve 26 a vermutet man gleich das Anzeichen der Neutralisation von Hydroxylgruppen der Leuko- A_β . Sobald die Lösung stärker alkalisch wird, beginnt das Potential trotz fortgesetzter Zugabe von Natronlauge beinahe konstant zu werden. Etwa in der Mitte des ersten Sprunges, also bei zirka -150 Millivolt, ist die Lösung noch gelbgrün, bei -230 Millivolt ist sie braungrün, bei -275 Millivolt braun, bei -350 Millivolt rotbraun und bei -380 Millivolt hat sich die Farbe nach tiefrot verschoben. Dieses tiefe Rot ist uns vom Nachweis des Anthrachinons her bekannt.



Figur 26.

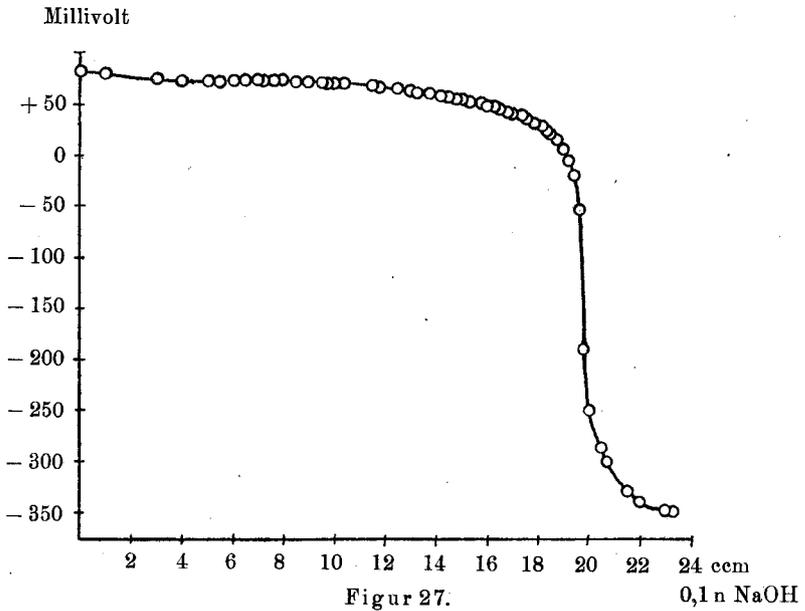
Titrationstabelle zu Kurve 26a.

| Kubikzentimeter | Millivolt | Kubikzentimeter | Millivolt |
|-----------------|-----------|-----------------|-----------|
| 8,0 | —16 | 14,5 | —335 |
| 9,0 | —31 | 15,0 | —347 |
| 9,5 | —49 | 15,5 | —358 |
| 9,8 | —71 | 15,7 | —361 |
| 10,0 | —116 | 15,9 | —366 |
| 10,2 | —179 | 16,1 | —370 |
| 10,4 | —219 | 16,3 | —373 |
| 10,65 | —243 | 16,5 | —375 |
| 11,0 | —265 | 16,8 | —378 |
| 11,3 | —278 | 17,2 | —383 |
| 11,6 | —287 | 17,5 | —385 |
| 11,8 | —292 | 18,0 | —388 |
| 12,0 | —296 | 18,5 | —390 |
| 12,5 | —304 | 19,0 | —393 |
| 13,5 | —319 | 20,0 | —395 |
| 14,0 | —327 | 22,0 | —398 |

Um zu beweisen, daß dem ersten großen Potentialsprung die Bedeutung des Endpunktes der Neutralisation der freien Schwefelsäure zukommt und der zweite kleinere Potentialsprung dem Endpunkt der Titration der einen (oder der beiden) Hydroxylgruppen der Leuko- A_β entspricht, waren noch zwei weitere Titrationsen erforderlich.

e) Titration eines Gemisches von A_β , Leuko- A_β und 20 ccm 0,1n H_2SO_4 mit 0,1 n NaOH.

50 ccm 0,01 molare, neutrale Lösung von Anthrachinon- β -sulfo-saurem Natrium wurden neutral mit Palladium und Wasserstoff zu einem kleinen Teil reduziert. Hierauf wurde mit 20 ccm 0,1n Schwefelsäure angesäuert und das Gemisch im Stickstoff-Strom mit 0,1n Natronlauge titriert. Der Anfang der Kurve (Figur 27) weist einige geringe Schwankungen auf, die wahrscheinlich davon herrühren, daß die endgültige Potentialeinstellung



Titrationstabelle zu Kurve Figur 27.

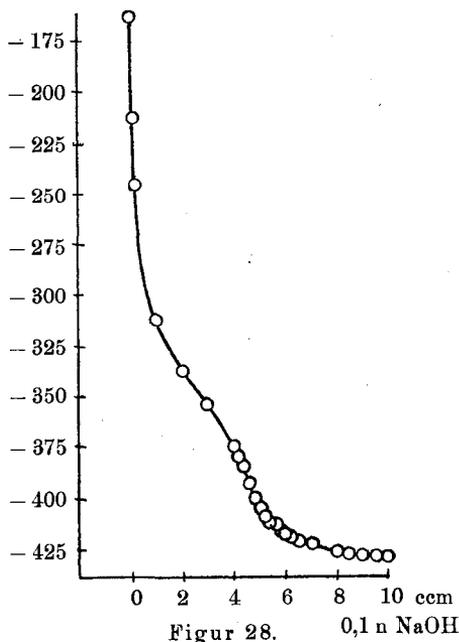
| Kubik- zentimeter | Millivolt | Kubik- zentimeter | Millivolt | Kubik- zentimeter | Millivolt |
|----------------------|-----------|----------------------|-----------|----------------------|-----------|
| 0,0 | + 81 | 11,8 | + 66 | 17,9 | + 32 |
| 1,0 | + 78 | 12,5 | + 64 | 18,1 | + 28 |
| 3,0 | + 73 | 13,0 | + 62 | 18,3 | + 25 |
| 4,0 | + 72 | 13,3 | + 60,5 | 18,5 | + 22 |
| 5,0 | + 71 | 13,8 | + 59 | 18,8 | + 14 |
| 5,5 | + 72 | 14,2 | + 58 | 19,0 | + 5,5 |
| 6,0 | + 72 | 14,5 | + 57 | 19,2 | - 4 |
| 6,5 | + 73 | 14,8 | + 55 | 19,4 | - 19 |
| 7,0 | + 73 | 15,0 | + 54 | 19,6 | - 53 |
| 7,3 | + 73 | 15,35 | + 52 | 19,8 | - 188 |
| 7,7 | + 72,5 | 15,8 | + 50 | 20,0 | - 249 |
| 8,0 | + 72,5 | 16,0 | + 48,5 | 20,5 | - 286 |
| 8,5 | + 72 | 16,3 | + 47 | 20,75 | - 298 |
| 9,0 | + 72 | 16,5 | + 45 | 21,0 | - 310 |
| 9,5 | + 72 | 16,8 | + 43 | 21,5 | - 329 |
| 9,7 | + 72 | 17,0 | + 41 | 22,0 | - 340 |
| 10,0 | + 69,5 | 17,4 | + 38 | 23,0 | - 347 |
| 10,5 | + 68 | 17,6 | + 35 | 23,3 | - 348 |
| 11,5 | + 67 | | | | |

nicht abgewartet wurde. Wie man vorauszusagen geneigt war, fiel die Neutralisation der freien Schwefelsäure zusammen mit dem großen Potentialsprung. Bei den Kurven 24 und 26 zeigt der große Potentialsprung die Neutralisation der Sulfogruppe.

f) Titration eines Gemisches von A_β -Natrium und Leuko- A_β -Natrium mit 0,1n Natronlauge.

50 ccm 0,01 molare, neutrale Lösung von A_β Na wurden neutral mit Palladium und Wasserstoff möglichst weitgehend reduziert. Die neutrale, bzw. durch den Leukokörper sehr schwach sauer gewordene Lösung titrierte ich mit 0,1 n Natronlauge unter peinlicher Vermeidung der Oxydation im Stickstoffstrom (Kurve 28). Schon die ersten Tropfen Alkali genügten, um die dunkelrote Farbe des Oxanthranol-Natriums hervorzurufen, die die ursprünglich gelbe Farbe zu orange ergänzte. Der anfangs steile Abfall des Potentials mäßigt sich rasch, die Kurve bleibt aber durchwegs bei einem Gefälle über 45° (zur Abszisse). Bei ca. 4,8 ccm neigt sie sich nochmals stärker gegen die Abszisse, um gleich darauf in flachem Auslauf einem konstanten Wert zuzustreben. Die Wendetangente der Kurve ist ja nicht scharf bestimmbar, ebenso wenig kann man daher den Verbrauch an Natronlauge genau angeben; aber trotzdem liegt ohne Zweifel eine stöchiometrische Reaktion vor. An diesem Titrationsbeispiel läßt sich die Salz- bildung des Leukokörpers nicht bestreiten.

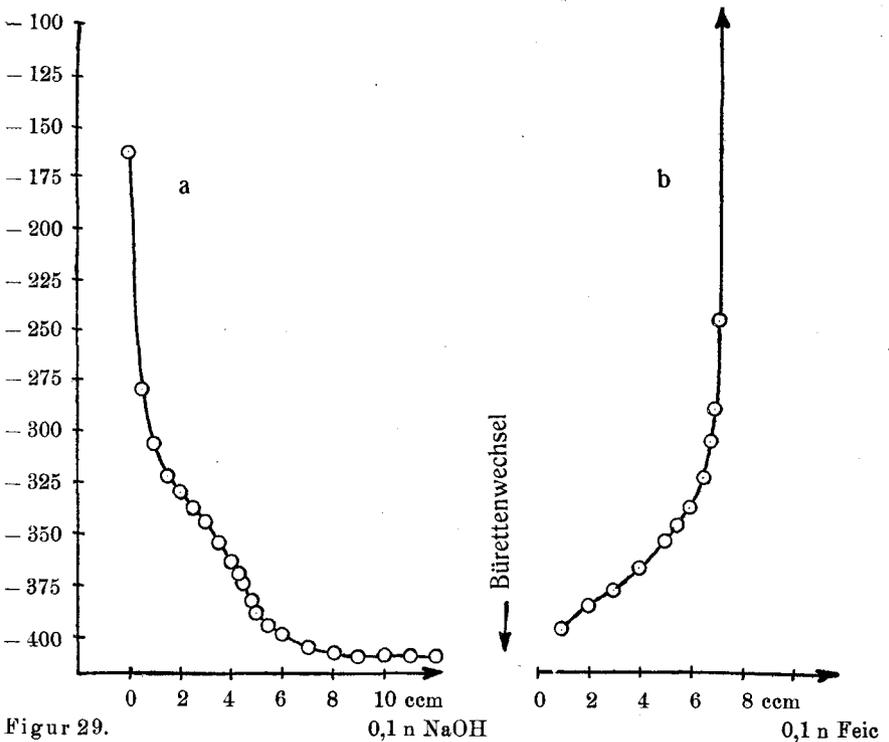
Die oxydimetrische Titration ergab, daß bei der



Reduktion der A_β zwei Wasserstoffatome aufgenommen werden. Wenn je eines dieser beiden an je eine Ketogruppe wandert und diese zur Hydroxylgruppe macht, so entsteht das Reduktionsprodukt in der Form der Anthrahydrochinon-Sulfosäure. Letztere besitzt demnach zwei Hydroxyle, deren Wasserstoff dissoziiert und durch Natrium ersetzt werden kann. Diese beiden, oder eine dieser beiden Hydroxylgruppen auf dem Wege der elektrometrischen Maßanalyse nachzuweisen, war die Aufgabe des nächsten Versuches.

g) Titration von Leuko- A_β mit 0,1 n NaOH und darauffolgende oxydimetrische Titration mit Kaliumferricyanid.

Ca. 50 ccm 0,01 molare, neutrale Lösung von A_β -Natrium wurden neutral mit Palladium und Wasserstoff fast vollständig reduziert und im Stickstoff-Strom, unter vollständigem Luftabschluß, mit 0,1 n NaOH titriert.



Figur 29.

0,1 n NaOH

0,1 n Feic

Titrationstabelle zu Kurve 29 a.

| Kubikzentimeter | Millivolt | Kubikzentimeter | Millivolt |
|-----------------|-----------|-----------------|-----------|
| 0,5 | -0,279 | 4,0 | -0,383 |
| 1,0 | -0,307 | 5,0 | -0,389 |
| 1,5 | -0,323 | 5,5 | -0,395 |
| 2,0 | -0,331 | 6,0 | -0,399 |
| 2,5 | -0,338 | 7,0 | -0,406 |
| 3,0 | -0,345 | 8,0 | -0,408 |
| 3,5 | -0,355 | 9,0 | -0,409 |
| 4,0 | -0,364 | 10,0 | -0,410 |
| 4,3 | -0,371 | 11,0 | -0,409 |
| 4,5 | -0,376 | 12,0 | -0,409 |

Titrationstabelle zu Kurve 29 b.

| Kubikzentimeter | Millivolt | Kubikzentimeter | Millivolt |
|-----------------|-----------|-----------------|-----------|
| 1,0 | -0,397 | 6,5 | -0,324 |
| 2,0 | -0,386 | 6,8 | -0,307 |
| 3,0 | -0,378 | 7,0 | -0,291 |
| 4,0 | -0,368 | 7,2 | -0,247 |
| 5,0 | -0,355 | 7,4 | -0,025 |
| 5,5 | -0,347 | 7,6 | +0,262 |
| 6,0 | -0,338 | 8,0 | +0,337 |

Sonde: platinisiertes Platin. Die Alkali-Titration verlief übereinstimmend mit dem vorangehenden Versuch und führte zur Konstanz des Potentials bei ca. -0,412 Volt. Der Endpunkt des Natronlauge-Verbrauches ist nicht sehr deutlich ausgeprägt. Man kann nur bestimmt aussagen, daß er zwischen 4,0 ccm und 4,5 ccm liegt. Eine Schätzung zu 4,3 ccm dürfte jedoch dem richtigen Werte recht nahe kommen. Es war nun von Bedeutung, nach dieser Natronlauge-Titration an der gleichen Probe den Grad der Reduktion zu bestimmen, den die Lösung der A_{β} bei der Reduktion mit Palladium und Wasserstoff erreicht hatte.

Für diese Bestimmung wurde die durch die Natronlauge-Titration alkalisch gewordene Lösung mit Kaliumferricyanid oxydimetrisch titriert. Das Wechseln der Titrationsflüssigkeit konnte rasch und in einer Weise durchgeführt werden, durch welche die Apparatur keine weitere Komplikation erfuhr: Die mit 0,1 n Natronlauge gefüllte Bürette ließ sich leicht aus der Bohrung der Gummiplatte heben und gegen eine neue, mit 0,1 n Kaliumferricyanid gefüllte Bürette vertauschen. Ein scharfer Potentialsprung zeigt bei 7,9 ccm den Endpunkt an.

Aus der Gegenüberstellung des Alkaliverbrauchs (4,3 ccm) und des Kaliumferricyanid-Verbrauches (7,9 ccm) ersieht man sofort den (bis auf wenige Zehntel-Kubikzentimeter) doppelten Verbrauch an Kaliumferricyanid. Die doppelte Menge wurde wohl deshalb nicht genau erreicht, weil beim Auswechseln der Bürette während des Versuches Spuren von Sauerstoff ins Meßgefäß eingedrungen sein können, die einen kleinen Bruchteil von der sehr verdünnten Lösung des Leukokörpers zu oxydieren vermochten.

Jedenfalls ist folgendes festzuhalten:

Auf zwei Wasserstoffatome, die zur Reduktion notwendig sind,
entfällt

ein Natriumatom, welches eines dieser beiden Wasserstoffatome zu ersetzen imstande ist.

h) Zusammenfassung.

Hieraus darf man aber nicht den Schluß ziehen, daß das Reduktionsprodukt in saurer Lösung nur eine Hydroxylgruppe enthält; denn kürzlich wurde von Schwarzenbach¹ gezeigt, daß bei den Dioxy-Benzolen und bei den Dioxy-Anthrachinonen, mit Ausnahme des 2,6-Dioxy-Anthrachinons, selbst in alkoholischer Lösung nur eine Hydroxylgruppe acidimetrisch titrierbar ist. Es wäre also verfrüht, dem Reduktionsprodukt auf Grund meiner Titrationsen entweder die Anthrahydrochinon- oder die Oxanthron-Konstitution zuzuweisen, obschon nach dem stöchio-

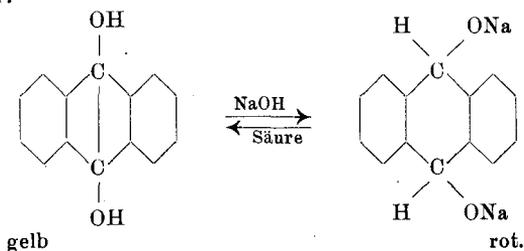
¹ Treadwell und G. Schwarzenbach, *Helv. chim. acta* (1928), XI, S. 386.

metrischen Verlauf zu schließen die zweite Form (Oxanthron) naheliegen würde.

Bei der Alkylierung von Anthrahydrochinon mit Jodalkyl und Alkali erhält man nebeneinander den Mono- und den Dialkyläther des Anthrahydrochinons und des Alkylanthrone¹.

Die Umwandlung der beiden Isomeren ineinander ist von den Organikern bereits nachgewiesen worden. Die Enolform ist in diesem Falle die stabilere: sie löst sich mit tieferer Farbe in Alkali. Die starke Farbänderung von gelb nach rot, die dem Übergang von „sauer“ nach „alkalisch“ folgt, hat bei der Anthrachinon- β -Sulfosäure den Umschlagspunkt bei $p_H = 8,5$, wie ich durch Pufferlösungen bestimmte. Anthrachinon- α -Sulfosäure, 1,5-, 1,8-, 2,6- und 2,7-Disulfosäure zeigen den Umschlagspunkt ebenfalls bei $p_H = 8,5$.

Dieses indikatorähnliche Verhalten suchte schon Liebermann² zu erklären. Er nimmt an, daß das Anthrahydrochinon in der alkalischen Lösung 1 Mol NaOH aufnimmt und zu dem (nur in Lösung beständigen) Oxanthronalkali wird, unter Aufspaltung der Bindung zwischen den mittleren beiden Kohlenstoffatomen:



Diese Erklärungsweise erinnert an das Verhalten des Phenolphthaleins. Soviel ich zu beurteilen vermag, ist es die einzige, die mit meinen Titrationsergebnissen in Einklang zu bringen ist.

¹ A. 379, 43.

² A. 212, 119.

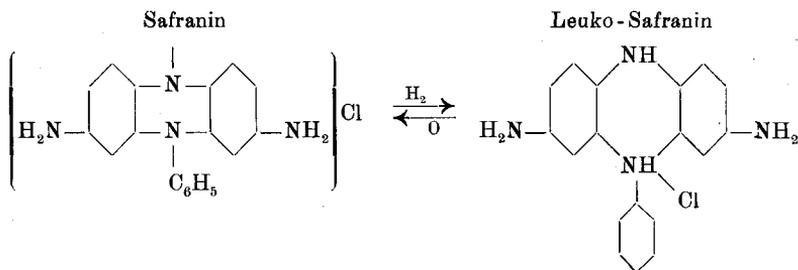
Vierter Abschnitt.

Versuch der potentiometrischen Bestimmung von Nigrosin.

Auf dem Farbstoff-Markte sind die Nigrosine ein ziemlich großes Produkt, da sie als spritlösliche, paraffinlösliche und sulfuriert als wasserlösliche Schwarz Verwendung finden in der Lack- und Schuhwischse-Industrie. Die Darstellung erfolgt, je nach der Marke, durch stärkeres oder schwächeres Erhitzen eines Gemisches von p-Aminoazobenzol, Anilin und Anilinchlorhydrat mit Nitrobenzol, Nitrophenol oder Eisenchlorid als Oxydationsmittel. Aus der Darstellungsweise und aus dem analytischen Verhalten läßt sich schließen, daß die Nigrosine keine einheitlichen Farbstoffe, sondern Gemische höher kondensierter Produkte sind.

Für den Handel mit Nigrosinen bedeutete es einen großen Fortschritt, wenn eine brauchbare Gehaltsbestimmungsform gefunden würde, weil Beimengungen von andern Farbstoffen nicht leicht zu erkennen sind. Speziell für die sulfurierten Nigrosine hat man nur die Möglichkeit eines Vergleiches durch die Ausfärbung. Bei den paraffinlöslichen Sorten prüft man so, indem man in Paraffin löst, in dünner Schicht auf eine Glasplatte gießt und mit einem als hochwertig bekannten Muster vergleicht. Diese Methoden der Wertbestimmung sind recht primitiv und erfordern viel Übung und praktische Erfahrung. Wenn die Handelsnigrosine in schwachen Färbungen auch blaugraue Töne ergeben, so sind sie ursprünglich doch nicht vollständig schwarz, sondern tief blau. Die Nuancierung zu grau, bzw. schwarz erreicht man durch Zugabe von kompensierenden gelben Farbstoffen, wie z. B. Aminoazobenzol, die schon der Schmelze zugesetzt werden und nachträglich nicht mehr oder nur schwer als Zusatz zu identifizieren sind.

Blumenthal¹ bestimmte die Normalpotentiale von Safranin und Indazin in saurer Lösung durch potentiometrische Titration. Induline und Nigrosine sind Farbstoffe, deren Konstitution sich an diejenige der Safranine anlehnt; die genaue Struktur ist aber bis heute noch nicht bekannt.



Immerhin ist anzunehmen, daß durch die der Safraninfabrikation ähnliche Erzeugung von Indulinen und Nigrosinen Farbstoffe entstehen, die den Safraninen und Indazinen verwandte Eigenschaften besitzen. Es ließ sich erwarten, daß die Nigrosine als Azin-Abkömmlinge Atomgruppen enthalten, die sie für die potentiometrische Bestimmung geeignet machen (Azin-Stickstoffring).

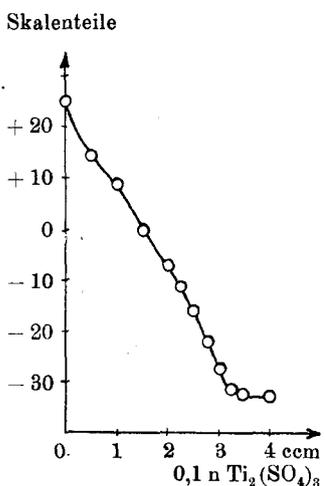
Deshalb machte ich mich daran, zu versuchen, ob bei den technischen sulfurierten Nigrosinen mit Hilfe der elektrometrischen Titration ein oder mehrere Bestandteile zu erkennen, eventuell quantitativ zu bestimmen seien. Für die folgenden Versuche benützte ich die Apparatur, wie sie schon bei den Indigofarbstoffen (vgl. Seite 28) verwendet wurde. Saure Lösungen wurden mit Kohlendioxyd, alkalische Lösungen mit Stickstoff gerührt.

A. Reduktion in saurer Lösung.

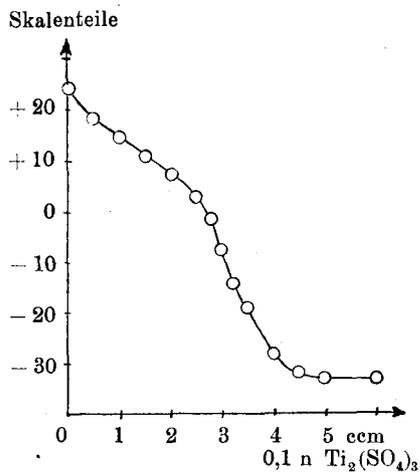
Für die Titration griff ich ein homogen erscheinendes, schön grau färbendes, technisches Präparat heraus, das mir für eine genauere Untersuchung geeignet zu sein schien. Ich stellte dafür eine Vorratslösung mit 3,6 g Nigrosin in 500 ccm Wasser her. Um sicher zu sein, daß von der Fabrikation her kein Eisen

¹ Dissertation E. T. H. Zürich, 1924.

mehr als Verunreinigung zugegen war, die bei der Titration störend wirken konnte, veraschte ich etwa 0,3 g des Farbstoffes mit Magnesiumsuperoxyd in einem Porzellantiegel. Die pulverisierte Substanz wurde mit Magnesiumsuperoxyd gut gemischt in den Tiegel gebracht und mit kalzinierter Soda dünn überschichtet; dann erhitzte ich den Tiegel langsam über ganz kleiner Flamme. Die Veraschung geht auf diese Weise in etwa einer halben Stunde glatt vor sich. Die Asche wurde zur Hälfte in verdünnter Salzsäure gelöst und auf Fe und SO_4 geprüft, der Rest mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und auf Cl' geprüft. Eisen und Chlor fanden sich nur spurenweise vor, Sulfat war dagegen, wie zu erwarten war, in größeren Mengen vorhanden.



Figur 30.



Figur 31.

Eine qualitative Orientierung über die Reduzierbarkeit dieses Nigrosins ergab folgendes Bild: Die sehr verdünnte neutrale Lösung erscheint im durchfallenden Licht dunkel grau-blau und schmutzig; bei Zugabe von Essigsäure verschiebt sich die Farbe etwas gegen blau und mit Mineralsäure wird die Lösung violett und zugleich klarer. Titanosulfat reduziert die saure Lösung zu einem grün-gelben Gemisch, welches durch Schütteln mit Luft in ein weniger intensives Blau übergeht. Der Rotstich verschwindet bei dieser Behandlung vollkommen. Nach dieser Wahrnehmung

ging ich daran, die Reduktion mit Titanosulfat potentiometrisch zu verfolgen. 20 ccm + 40 ccm 0,05 n Schwefelsäure brachte ich ins Meßgefäß, welches nun gut verschlossen und mit Kohlendioxyd entlüftet wurde. Dann ließ ich im Kohlendioxydstrom Titanosulfat aus einer Bürette tropfenweise zuzießen. Das Potential schwankte oft lange, stellte also sehr schlecht ein, und die Titrationskurve ergab einen dauernden, fast regelmäßigen Abfall (Kurve 30).

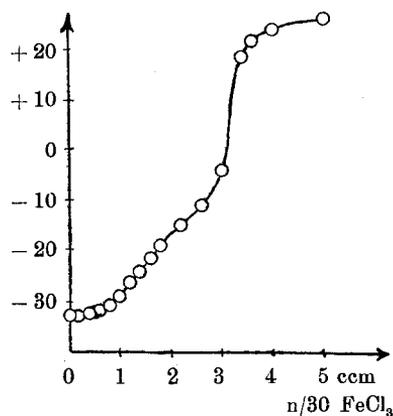
Einige weitere Bestimmungen ergaben nichts Besseres. Ich ging dann dazu über, die Titration so auszuführen, daß ich in regelmäßigen Zeitabständen die Reduktionsflüssigkeit zulaufen ließ und nach 3 Minuten die Potentialablesung machte. Dabei resultierten Kurven, die einen schwachen Potentialabfall andeuteten. Der Verbrauch an Titanosulfat war aber jedesmal ein anderer, von einem Reduktionsendpunkt konnte nicht die Rede sein (Kurve 31).

Offenbar wirkte die gleichzeitige Anwesenheit von irreversibel reduzierbaren Bestandteilen störend auf die Titration. Unter diesen Umständen sollte es aber gelingen, nach der vollständigen Reduktion des Gemisches diejenigen Anteile oxydimetrisch zu erfassen, welche an der Luft sich wieder zum Farbstoff oxydieren. Nach der Reduktion konnten zudem die Nigrosin-Teilchen kleiner sein und darum besser auf die Elektrode wirken.

Kaliumpermanganat und Kaliumbichromat zerstörten den Farbstoff in saurer Lösung, Ferrichlorid dürfte aber das richtige Oxydationsmittel sein; verwendet wurde eine n/30 Lösung. Die Reoxydation des Farbstoffes zeigte sich in einem Potential-sprung, dagegen war nicht ersichtlich, wo die Oxydation des überschüssigen Titanosulfats beendet war (Kurve 32).

Nun versuchte ich eine analoge alkalische Reduktion mit Natrium-Hydrosulfit.

Skalen-Teile



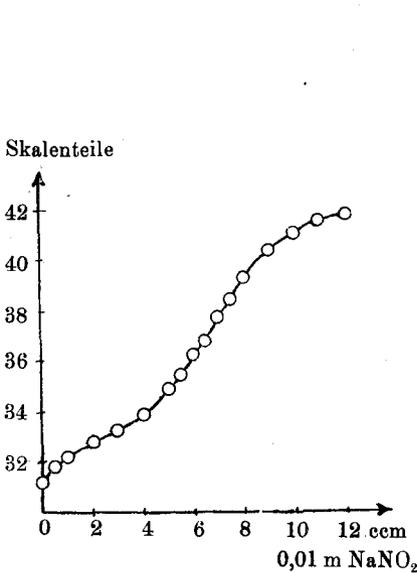
Figur 32.

B. Alkalische Reduktion.

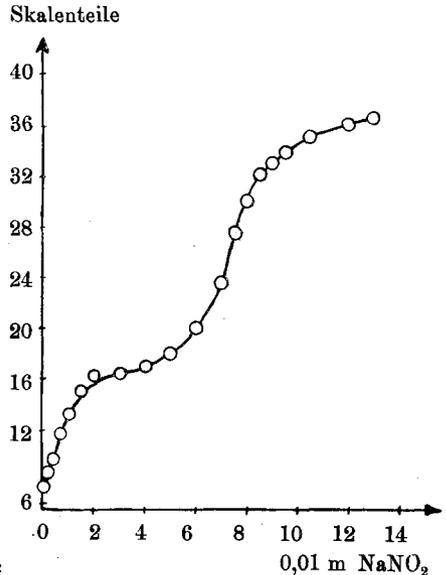
Die alkalische, bräunlich violett gefärbte Lösung verschob bei Zugabe von Hydrosulfit ihre Farbe nach gelb-braun; durch Schütteln an der Luft bzw. bei der Rückoxydation mit Ferricyankalium kehrte die violette Farbe zurück. Auch hier war die Reoxydation des überschüssigen Reduktionsmittels nicht erkennbar.

C. Titration mit Natriumnitrit.

E. Müller¹ fand, daß die Diazotierung primärer Amine und die Nitrosierung mittels Natriumnitrit gut potentiometrisch zu verfolgen sind. Der Reaktionsendpunkt tritt dadurch hervor, daß



Figur 33.

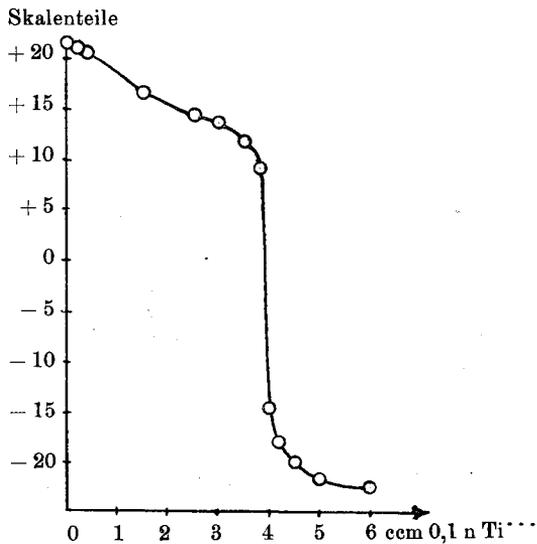


Figur 34.

eine Platinelektrode einen Überschuß an Natriumnitrit durch die Sauerstoffbeladung sofort anzeigt. Der Spannungsanstieg ist jedoch nur steil, wenn in stark saurer Lösung gearbeitet wird.

¹ Zeitschr. f. Elektrochem. 1925, S. 662; siehe auch W. D. Treadwell, Journ. Soc. Dyers and Colourists (1924).

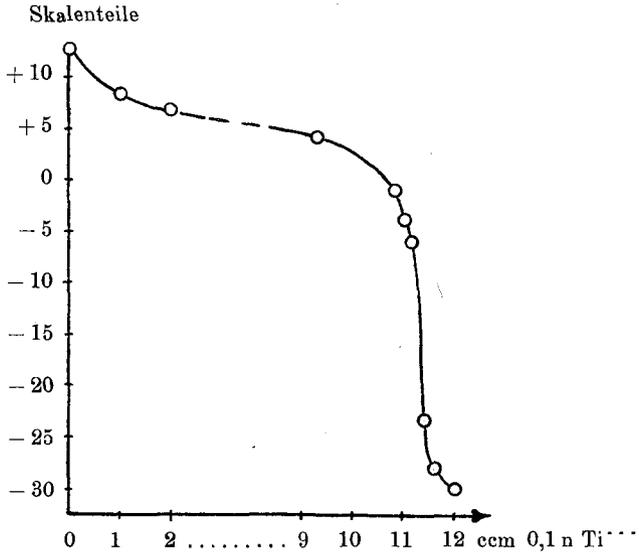
Wiegand hat am hiesigen Institut im besonderen noch die Aciditätseinflüsse für diese Reaktion studiert. Diese Methode der elektrometrischen Maßanalyse schien sich zu eignen für die Feststellung der Aminogruppen im Nigrosin. In Figur 33 ist die Kurve wiedergegeben, welche bei der Titration von 0,5 g Nigrosin mit 0,01 m Natriumnitrit in eiskalter salzsaure (HCl 1:1) Lösung und Kohlendioxydrührung resultierte. Daraus ersieht man die deutlich begrenzte Reaktion mit Natriumnitrit, sei es nun eine Diazotierung oder eine Nitrosierung. Ein Versuch, die Lösung nachher alkalisch mit R-Salz zu kuppeln, fiel negativ aus, was eher gegen eine Diazotierung spricht, diese aber doch nicht ausschließt, weil eben große Moleküle oft sehr schwer durch Kupplung weiter zu vergrößern sind.



Figur 35.

Die Bemühungen, das Nigrosin zu titrieren, so wie es vorlag, hatten also fehlgeschlagen, worauf ich zu andern, bekannten Methoden der Farbstoffanalyse griff. Green extrahierte aus einem Nigrosin mit Alkohol das Aminoazobenzol oder Fettgelb, welches als Beimischung darin enthalten war. In Analogie dazu konnte ich aus 1 g gebeuteltem Nigrosin mit 96 %igem Alkohol einen gelben Farbstoff in geringer Menge herauslösen, der nach dem

Abdampfen des Alkohols und Ansäuern mit Salzsäure in Rot umschlag. Eine Probe des alkoholischen Auszuges unterwarf ich dann der Nitrit-Titration, welche erkennen läßt (Kurve 34), daß in diesem gelben Farbstoff derjenige Bestandteil vorliegt, welcher im Nigrosin, wie oben beschrieben wurde, durch die Titration ohne vorherige Abtrennung bestimmbar ist. Der Reaktions-



Figur 36.

endpunkt ist gut ausgeprägt. Das Verhalten gegenüber Titano-sulfat ist bei diesem extrahierten Farbstoff deutlich: Die salz-saure, rote Lösung wird entfärbt. Die Reaktion ist irreversibel, ihr Ende wird durch einen ziemlich starken Potentialabfall vom Elektrometer angezeigt (Kurve 35). Das Reduktionsprodukt ist nach dem Diazotieren mit Natriumnitrit und Versetzen mit R-Salz zu einem orange-roten Farbstoff kuppelbar. Es liegt nahe, hinter dem unbekanntem roten Bestandteil einen Azofarbstoff zu ver-muten. Einen Vergleich der Reduktionskurve einer 10%igen Lösung eines einfach gebauten Azofarbstoffes, wie β -Naphtol-orange, läßt eine gewisse Übereinstimmung der Kurvenbilder zu-tage treten (Kurve 36); die Azogruppe $-\text{N}=\text{N}-$ wird hierbei aufgespalten unter Bildung zweier Aminogruppen.

Diese Form der Bestimmung von Azofarbstoffen kann gute Dienste leisten, wenn der kolorimetrische Endpunkt durch andere Farbstoffe verdeckt wird. Meines Wissens wurde sie in dieser Weise noch nicht ausgeführt. Zurückkommend auf den gelben alkoholischen Auszug ist zu bemerken, daß dieser ein Absorptionsspektrum liefert, bestehend aus einem schmalen, scharfen Band bei $\lambda = 630,4$ und zwei sehr schwachen (evtl. von Verunreinigungen her rührenden), verschwommenen Bändern $\lambda = 517,2$ und $\lambda = 524,0 \mu\mu$. Formanék gibt für die Linie 630,5 an: Nigrosin A, spritlöslich. Vielleicht ist die Sache so, daß im Nigrosin A eine Verunreinigung oder Beimischung es ist, welche das Absorptionsband zustande bringt, währenddem das Nigrosin selbst keine bandenförmige Absorption aufweist. Der größte, vorwiegend blaue, alkoholunlösliche Teil des Nigrosins zeigt nämlich kein ausgesprochenes Maximum der Absorption. Dieser Rückstand gibt in Wasser keine wahre Lösung und ist nach den bereits angeführten Methoden nicht titrierbar. Übrigens gelingt die Abtrennung des gelben Farbstoffes aus dem Nigrosin auch bei wiederholter Extraktion nie scharf und quantitativ.

D. Zusammenfassung.

Zusammenfassend ist zu sagen: Die etwas näher untersuchte Marke Nigrosin enthält in kleiner Menge einen gelben (mineral-sauer: roten) Farbstoff, welcher mit Alkohol zum Teil herausgelöst werden kann. Er läßt sich in stark saurer Lösung sowohl für sich allein wie im Gemisch als Bestandteil des Nigrosins mit Natriumnitrit m/100 titrieren. Seine Reduktion mit Titanosulfat ist nur scharf begrenzt sichtbar, wenn er einigermaßen vom Nigrosin abgetrennt wird. Die alkoholische Lösung zeigt ein schmales, scharfes Absorptionsband bei $\lambda = 630,4 \mu\mu$.

Lebenslauf.

Ich wurde am 2. Dezember 1900 in Stettfurt (Kanton Thurgau) geboren. 1909 übersiedelten meine Eltern nach Kreuzlingen, wo ich die Primar- und Sekundarschule besuchte. Mein Eintritt ins Thurgauische Lehrerseminar erfolgte im April 1917. Im Frühjahr 1921 erwarb ich das thurgauische Lehrerpateat. Ohne den Lehrerberuf je ausgeübt zu haben, verließ ich Kreuzlingen, um im Herbst 1921 das Studium an der chemischen Abteilung der Eidgenössischen Technischen Hochschule aufzunehmen. Im Oktober 1925 bestand ich die Diplomprüfung als Ingenieur-Chemiker. Hierauf begann ich mit der vorliegenden Arbeit, deren experimentelle Grundlagen ich bis März 1927 im analytisch chemischen Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule fertigte. Ich beendete meine Promotionsarbeit in Steckborn, Kanton Thurgau, da ich seit März 1927 bei der „Steckborn Kunstseide A.-G.“ praktisch tätig bin.

Hans Schuster.