Zur Schwefelnatriumbestimmung in den Farbbädern der Schwefelfarbstoffe.

Von W. HERBIG-Chemnitz.

(Eing. 31. I. 1921.)

Im Schrifttum finden sich über diese Bestimmung folgende kurze Notizen.

Nach H. Swann¹⁾ soll man die schwefelnatriumhaltige Flüssigkeit mit einer 5% Ammoniak enthaltenden Chlorammonlösung destillieren; das entsprechende Schwefelammon oder den Schwefelwasserstoff in überschüssiger, genau eingestellter, mit Essigsäure angesäuerter Jodlösung auffangen und den Jodüberschuß mit Thiosulfat zurückmessen. Im Journ. Soc. Dyers and Colourists²⁾ ist folgendes Untersuchungsverfahren angeführt: „50 ccm der Farbflotte werden in einen 100 ccm Meßkolben gebracht und solange mit Chlorbaryum versetzt, bis alles Carbonat gefällt ist, dann wird Kochsalz im Überschuß zugegeben und mit luftfreiem Wasser aufgefüllt. Von der klaren Flüssigkeit werden 50 ccm mit $\frac{1}{10}$ -n. ZnSO_4 -Lösung und Nitroprussidnatrium als Indikator titriert.“

Bei der üblichen technischen Untersuchung von Schwefelnatriumpreparaten des Handels wird mit Jodlösung sowohl das Schwefelnatrium wie der stete Begleiter desselben, das Thiosulfat, bestimmt. 10 g der Substanz löst man und füllt auf 500 ccm auf; 10 ccm dieser Lösung werden direkt mit Jod titriert, wodurch der Gehalt an $\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ festgestellt wird. Weitere 100 ccm der Na_2S -Lösung werden dann in einen 250 ccm Meßkolben gebracht, mit 100 ccm ZnSO_4 -Lösung (50:1000) gefällt, aufgefüllt und durch ein trockenes Filter filtriert, wobei man, wie üblich, die ersten beiden Aufgüsse weglassen läßt. 100 ccm des Filtrates werden dann ebenfalls mit Jodlösung titriert; aus der Differenz der auf die ursprünglich angewendete Substanzmenge berechneten verbrauchten Jodmengen beider Titrationsen ergibt sich dann der Schwefelnatriumgehalt.

Wie aus den in beistehenden Tafeln angeführten Ergebnissen zu ersehen, ist eine direkte Bestimmung des in den Farbbädern nach dem Ansetzen der Farbstofflösungen vorhandenen Schwefelnatriums mit Hilfe von Jodlösung nicht durchführbar. Nur in vereinzelten Fällen zeigen nach Tafel I u. II die Kontrollbestimmungen etwas Annäherung. Wie dieser stark wechselnde Jodverbrauch zu erklären ist, soll zunächst nicht weiter berührt werden, da dann die Natur der einzelnen Farbstoffe notwendigerweise berücksichtigt werden müßte. Allem Anschein nach geht ein Teil des Schwefelnatriums beim Lösungsvorgang des Farbstoffes in Thiosulfat über und zwar bei einzelnen Versuchen verschieden weit.

Der von Swann vorgeschlagene Arbeitsgang, wonach man also eine Destillationseinrichtung braucht, erscheint unter Berücksichtigung der Verhältnisse, wie sie für die Färbereilaboratorien der Industrie in Betracht kommen, reichlich umständlich, abgesehen davon, daß bei diesem Verfahren eine Reihe nur schwer zu beseitigender Fehlerquellen nicht außer acht gelassen werden kann. Dagegen erschien die andere Methode der Zinksulfattitration mit Nitroprussidnatrium als Indikator für die analytische Praxis des Färbereilaboratoriums, wenn sie sich bewähren sollte, von Bedeutung.

Bei Vergleich der Jodtitration mit der Zinksulfattitration an reinen Na_2S -Präparaten zeigte sich zunächst, daß beide Verfahren befriedigende Übereinstimmung der Na_2S -Werte lieferten. Reines kristallisiertes Na_2S enthielt mit Jodlösung bestimmt: 31,56 und 31,61% Na_2S bei 0,37% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; mit Zinksulfat: 31,60% und 31,72% Na_2S .

Der Farbenumschlag war bei diesem reinen Präparat so, daß bei Zugabe von 1—2 Tropfen einer 2,5%igen Nitroprussidnatriumlösung die zunächst rein violette Färbung in blau überging, um am Ende einer rötlich-gelben Farbe Platz zu machen. Vorteilhaft ist es hierbei, gegen Ende der Titration mit kleinen Tröpfchen der Nitroprussidlösung zu prüfen, ob beim Einfallen des Indikatortröpfchens noch ein violetter Farbton zu beobachten ist. Bei reinen Na_2S -Lösungen ist so der Endpunkt gut erkennbar. Man könnte also bei solchen Präparaten die teure Jodtitration sehr gut durch die Zinksulfattitration ersetzen.

Bei den nachstehenden Untersuchungen der fertighergestellten Farbstofflösungen auf deren Gehalt an Na_2S wurde das oben untersuchte Na_2S mit 31,60% Na_2S verwendet und der Gehalt sowohl mit Jod wie mit Zinksulfat bestimmt. Der geringe Gehalt von 0,37% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ fiel bei Vergleich beider Methoden nicht ins Gewicht.

Zur Untersuchung wurden folgende Farbstoffe genommen: 1. Immedialbrillantschwarz 5BV extra. 2. Immedialschwarz V extra. 3. Thiogenschwarz NA pat. 4. Thiogenkohlschwarz O conc. 5. Schwefelschwarz 2B extra. 6. Katigenschwarz SWR extra. 7. Kryogenschwarz B pat. 8. Pyrolschwarz X conc.

¹⁾ Angew. Chemie 1918, Ref. p. 73 aus Journ. Soc. Chem.-Ind. 1917, 708.

²⁾ Die genaue Schrifttumstelle war in der inzwischen eingegangenen Zeitschrift „Färberei und Appretur“ 1911, nicht angegeben.

Die Herstellung der Farbstofflösungen, ebenso wie die Ausfärbungen selbst, erfolgten im allgemeinen nach den Angaben, die die betreffenden Farbenfabriken für die Farbstoffe in ihren „Ratgebern“, „Anleitungen“ und „Leitfäden“ zusammengestellt haben. Im einzelnen mußte, soweit es die vorliegende Untersuchung eben erforderte, bei Herstellung der Lösung etwas abgewichen werden.

Die Ausfärbungen wurden mit 20 g Baumwollgarn (Maco 40/2) unter Verwendung von etwa 10% Farbstoff, 10—20% Na_2S unter Zusatz von Soda und Kochsalz vorgenommen. Farbstoff und Na_2S wurden genau gewogen und unter Zusatz der übrigen Bestandteile quantitativ in einen 500 ccm Meßkolben unter Einhaltung der nachstehend beschriebenen Arbeitsweise übergeführt.

Etwa 2 g Farbstoff (10% vom Warengewicht) wurden in eine Reibschale gebracht, dazu 1—2 g calc. Soda gegeben und mit wenig warmem Wasser angeteigt; darauf wurden 2—4 g genau gewogenes Na_2S zugesetzt und weiter unter Zusatz von heißem Wasser verrieben; alsdann wurde quantitativ in den 500 ccm Meßkolben übergeführt, die zur Ausfärbung nötige Menge Kochsalz zugesetzt, abgekühlt und aufgefüllt. Da beim Anreiben der Farbstoffe mit Na_2S eine mehr oder weniger starke Schwefelwasserstoffentwicklung auftrat, wurde in einer besonderen Versuchsreihe (Tafel II) geprüft, welchen Einfluß die Verwendung von Soda auf den Gehalt der fertig hergestellten Farbstofflösung an Na_2S ausübt, wenn der Farbstoff vor Zusatz des Na_2S zunächst einmal mit Soda zur Neutralisation der Säure angerieben wurde.

Der Gehalt der fertigen Farbstofflösung an Na_2S wurde wie folgt bestimmt:

100 ccm der Farbstofflösung wurden quantitativ in einen 200 ccm Meßkolben gebracht und mit 30 ccm Chlorbaryumlösung (5:100) zur Ausfällung der Soda versetzt, alsdann der Farbstoff mit 50 g Kochsalz ausgesalzen, aufgefüllt und absitzen gelassen. Von der klaren filtrierten Lösung wurden zweimal je 50 ccm abgemessen und einmal mit Jod, das andere Mal mit $\frac{1}{10}$ -n. Zinksulfatlösung titriert. Die vom ausgesalzenen Farbstoff befreite Lösung besitzt je nach dem verwendeten Farbstoff eine blaugrüne, grüne, olive oder gelbe Färbung. Bei den Jodtitrationen ist naturgemäß der Umschlag sehr scharf. Dagegen verläuft die Zinktitration wesentlich anders als ohne Farbstoff. Bei Zugabe des Indikators erhält man zunächst eine mehr oder weniger tiefblaue Färbung, die beim Titrieren in ein helleres Blau und schließlich nach graublau bis grauviolett umschlägt. Der Übergang ist bei einiger Übung und bei Tageslicht leidlich gut erkennbar, obgleich man den Farbenumschlag leicht übersehen kann, da die graublaue bis grauviolette Färbung sich nur sehr wenig von dem hellblauen Farbton,

Tafel I.
 Na_2S -Bestimmung im Farbbad vor dem Färben.

Namen des Farbstoffes	Angewendeter Farbstoff in g	Angewendetes Na_2S in g	Vorhandenes Na_2S bestimmt in Proz. des angewendeten	
			mit Jodlösung	mit ZnSO_4
Immedialbrillantschwarz 5 BV conc.	2,2652	3,4845	43,82	34,10
	2,6030	4,3786	58,76	34,16
	1,9550	3,8522	54,24	40,52
	2,0118	4,0017	54,76	35,88
	1,9894	4,1281	62,08	36,30
	1,9966	3,8994	65,66	39,08
Immedialschwarz V extra	2,1485	4,0415	72,82	43,62
	2,0870	3,8950	74,08	44,88
	2,0225	4,0010	68,54	35,90
Thiogenschwarz NA pat.	1,9840	2,9825	86,68	46,50
	1,9987	4,3162	74,92	33,36
Thiogenkohlschw. O conc.	1,9363	2,8590	86,44	47,34
	2,0225	4,0520	93,68	49,32
Schwefelschwarz 2 B extra	2,0170	4,0140	71,90	29,54
	2,2947	4,2147	43,20	33,28
Katigenschwarz SWR extra	1,9980	4,3252	65,12	49,10
	1,8616	3,0064	61,82	34,10
Pyrolschwarz X extra	1,9870	4,0540	71,62	49,70
	1,8783	3,2685	49,12	34,30
„	1,9449	4,0041	64,00	22,20

Tafel II.
Na₂S-Bestimmung im Farbbad vor dem Färben.

Herstellung der Farbstofflösung mit Sodazusatz beim Anreiben					Ohne Zusatz von Soda beim Anreiben			
Name des Farbstoffes	1	2	Vorhand. Na ₂ S bestimmt mit		1	2	Vorhandenes Na ₂ S bestimmt mit	
	Angewendeter Farbstoff in g	Angewendetes Na ₂ S in g	Jodlösung	ZnSO ₄ -Lösung	Angewendeter Farbstoff in g	Angewendetes Na ₂ S in g	Jodlösung	ZnSO ₄ -Lösung
Immedialbrillant- schwarz 5BV	2,0830	2,0711	26,50	42,83	1,9136	2,0036	34,65	30,74
"	2,0053	2,2270	37,36	23,75	1,9392	1,8660	42,57	39,77
"	2,0335	1,8860	26,09	29,50				
Immedialschwarz V extra	1,9768	1,8834	47,97	26,26	1,8592	1,7767	38,35	22,28
"	2,0172	2,1860	56,32	22,63				
Thiogenschwarz NA pat.	2,0125	2,0183	63,20	42,11	2,0094	2,0636	70,49	40,11
"	1,9772	1,9471	60,78	44,28	1,9771	1,9260	67,47	51,37
"	1,9525	1,9615	54,03	31,52				
"	2,0610	2,1190	60,02	37,94				
Thiogenkohlschwarz O conc.	1,9290	1,9680	48,15	25,14	2,0448	2,0040	47,22	24,69
"	2,0733	2,1540	48,03	28,72	2,2514	2,0460	33,66	27,19
"	2,0079	2,1496	43,43	21,78				
"	2,2022	1,9465	41,77	20,91				
Schwefelschwarz 2B extra	2,0031	1,9824	28,00	21,78	2,0267	1,9471	32,11	33,65
"	2,0222	2,0101	27,83	20,91				
Katigenschwarz SW-R extra	2,1665	1,9816	26,10	21,80	1,9242	1,9071	31,76	37,60
"	2,0945	2,0380	26,00	21,24				
Kryogenschwarz B pat.	1,8130	1,8846	47,90	39,28	1,9960	1,7414	56,55	49,75
"	2,0069	2,0195	45,36	21,45				
Pyrolschwarz X extra	1,9966	1,9994	29,66	27,83	1,9394	2,0126	38,93	24,58

der kurz vor dem Endpunkt auftritt, unterscheidet. Bei den bunten Schwefelfarben wird der Endpunkt vermutlich besser erkennbar sein.

Für die Ausfärbungen wurden die Farblösungen in genau derselben Weise, wie oben beschrieben wurde, hergestellt, dann sofort in die Farbbecher gebracht und gleichmäßig 1 Stunde lang bei etwa 95° C ausgefärbt. Nach beendeter Färbung wurden die Proben unter sorgfältiger Vermeidung von Flüssigkeitsverlusten über den Farbbechern viermal ausgewunden, dann dreimal in wenig heißem Wasser gespült, jedesmal wieder sorgfältig ausgewunden und das Spülwasser nach dem Überführen der Farbflotte in den Meßkolben zum Nachspülen der Farbbecher verwendet. Da beim Ausfärben genügend Wasser verdunstet, kommt man bei vorsichtigem Arbeiten mit dem quantitativen Nachspülen der Gefäße stets wieder auf das ursprüngliche Volumen von 500 ccm.

Tafel I enthält die Werte der Na₂S-Bestimmung in der Farbstofflösung vor dem Färben, titriert mit Jod und Zinksulfat.

Tafel II zeigt die Werte, die erhalten wurden in den Farbstofflösungen vor dem Färben, wenn der Farbstoff bei Herstellung der Lösung vor Zugabe des Na₂S einmal mit Soda, das andere Mal aber ohne Soda nur mit Wasser angerieben worden war.

Tafel III enthält die Ergebnisse der Na₂S-Bestimmung nach dem Ausfärben für die Farbstoffe: Immedialbrillantschwarz 5BV extra, Schwefelschwarz 2B extra, Thiogenschwarz NA pat., Thiogenkohlschwarz O conc. und Katigenschwarz SW-R extra, wobei die Titrationen nach dem Ausfärben einmal nur mit Zinksulfat, das andere Mal mit Jod und Zinksulfat vorgenommen worden sind.

In Tafel IV endlich befinden sich die Angaben über das Aussehen und Verhalten der Farbstofflösung nach vollendeter Herstellung, über die Färbungen der nach dem Aussalzen erhaltenen Filtrate, über den Farbenumschlag beim Titrieren selbst und schließlich in der Vertikalreihe 8 die Prozentzahlen an SO₂, bezogen auf die Menge des angewendeten Farbstoffes, die nach dem Aussalzen der Farbstoffe im klaren Filtrat durch Ausfällung mit Chlorbaryum bestimmt werden konnten.

Aus den Ergebnissen ist folgendes zu entnehmen.

1. Bei den Bestimmungen des Na₂S-Gehaltes in den Farbstofflösungen vor dem Färben weichen nach Tafel I die Werte, erhalten durch Jodtitration in ganz auffälliger Weise ab von den Werten der Zinktitrationen. Im allgemeinen sind die mit Jod erhaltenen Zahlen in den meisten Fällen in grober Annäherung fast doppelt so groß wie die mit Zinksulfat gewonnenen. Regelmäßigkeiten sind indessen nicht zu erkennen. Unter sich stimmen sowohl die Jodwerte wie die Zinkwerte nur schlecht überein. Aus den neun Versuchen mit Immedialbrillantschwarz 5BV extra ergibt sich, wenigstens für die Zinktitrationen ein Mittelwert von etwa 40% vorhandenen Na₂S, so daß 60% Na₂S bei der Her-

stellung der Farblösung verschwunden sind. Da bei dem reinen Schwefelnatrium Jod- und Zinktitration sehr gut übereinstimmende Werte ergeben haben, so scheint sich der hier zu beobachtende Mehrverbrauch an Jodlösung auf Substanzen zu erstrecken, die entweder aus dem Farbkörper stammen, oder er ist auf Reaktionen zurückzuführen, die zur Bildung von Jod verbrauchenden Verbindungen, z. B. Na₂S₂O₃, Veranlassung geben.

Die wenig befriedigende Übereinstimmung der Ergebnisse kann vielleicht auch darauf begründet sein, daß die Einwirkung der im Farbstoff enthaltenen Säure auf das zugesetzte Schwefelnatrium je nach der Art und Weise des Ansteigens bei den verschiedenen Farbstoffen und auch bei den Versuchen an ein und demselben Farbstoff verschieden weit vor sich geht, so daß infolgedessen bei Kontrollbestimmungen keine gut stimmenden Werte im Na₂S-Gehalt der fertigen Farblösungen gefunden werden können. In dieser Beziehung geben die in Tafel IV Reihe 8 angegebenen Prozentzahlen an SO₂ deutliche Hinweise, wie die verschiedenen Farbstoffe in bezug auf die beim Ansetzen der Farbstofflösungen eintretende Na₂S-Zersetzung sich verschieden verhalten.

2. Die in Tafel II aufgeführten Versuche, bei denen die Farbstoffe einmal mit, einmal ohne Soda vor Zusatz des Na₂S angeteigt worden sind, zeigen indessen doch, daß der beträchtliche Verbrauch an Na₂S schon beim Ansetzen der Farbstofflösung nicht allein darauf zurückzuführen ist, daß die im Farbstoff vorhandene Säure, die doch bei der vorherigen Anwendung von Soda neutralisiert sein müßte, den Verbrauch des Na₂S herbeiführt; denn bei Vergleich der in den beiden Vertikalreihen 4 (Tafel II) enthaltenen, mit Zinksulfat ermittelten Werte an Na₂S ergeben sich keine wesentlichen Unterschiede. Hier müssen weitere Versuche Aufklärung schaffen.

3. Merkwürdigerweise zeigen die Bestimmungen des Na₂S mit Zinksulfat nach den Ausfärbungen (Tafel III) im Gegensatz zu denjenigen vor der Ausfärbung (Tafel I) ziemlich gute Übereinstimmung bei den Kontrollversuchen. Es scheint, als ob beim Färben selbst die Einwirkung der Farbstoffe auf das Na₂S bis zu einem gewissen Endpunkt gelangt, der sich gleichmäßig bei den Kontrollversuchen einstellt.

4. Die starke Einwirkung der Farbstoffe auf das Na₂S, die sich beim Zubereiten der Farblösungen bemerkbar macht, ließen angezeigt erscheinen, zu untersuchen, wie weit diese Einwirkung geht, wenn nur mit Na₂S, ohne weitere alkalisch reagierende Zusätze, die Lösungen hergestellt werden, d. h. die Mengen Schwefelsäure zu bestimmen, die sich nach dem Aussalzen der Farbstoffe im Filtrat, sei es als freie Säure oder als Sulfat, vorfindet. Diese Bestimmung erfolgte gewichtsanalytisch durch Fällung mit BaCl₂. Die in Tafel IV, Vertikalreihe 8, angegebenen Prozentzahlen, bezogen auf das Gewicht des verwendeten Farbstoffes, geben darüber Aufschluß. Während bei Kryogenschwarz

Tafel III.

Na₂S-Bestimmung im Farbbad nach dem Färben nur
mit Zinksulfat.

Namen des Farbstoffes	An- gewendeter Farbstoff in g	An- gewendetes Na ₂ S in g	Vorhandenes Na ₂ S in Proz. des angewendeten	
			vor dem Färben	nach dem Färben
Immedialbrillant- schwarz 5 BV extra	2,9266	2,8818	34,10	19,17
"	2,9545	2,9616	34,16	19,90
Thiogenschwarz N A pat.	3,0828	3,0735	47,34	30,48
"	3,1210	3,1150	49,10	30,38
Schwefelschwarz 2 B extra	2,9334	3,1684	33,28	16,22
"	2,9457	3,0680	49,10	16,30
Katigenschwarz SWR extra	3,2040	3,0615	34,10	28,54
"	2,9592	2,9839	49,70	29,28

Na₂S-Bestimmung im Farbbad nach dem Färben mit Jodlösung
und Zinksulfat.

Namen des Farbstoffes	An- gewendeter Farbstoff in g	An- gewendetes Na ₂ S in g	Vorhandenes Na ₂ S in Proz. des angewendeten	
			Jod	Zinksulfat
Immedialbrillant- schwarz 5 BV extra	2,9316	2,9200	28,19	8,76
"	2,0890	2,9892	26,15	8,20
Thiogenschwarz N A pat.	2,0504	2,9904	54,09	28,55
"	1,9130	2,9135	60,19	21,22
Thiogenkohl- schwarz O conc.	2,0918	2,8104	17,51	10,12
Schwefelschwarz 2 B extra	1,9644	3,0565	14,42	9,31
"	1,9503	2,9663	21,22	9,59
Katigenschwarz SWR extra	2,0848	3,1316	18,93	17,77
"	2,0980	3,0518	24,96	14,18

Tafel IV.

1	2	3	4	5	6	7	8
Name des Farbstoffes	An- gewendeter Farbstoff in g	An- gewendetes Na ₂ S in g	Art der Lösung des Farbstoffes, Färbung u. Nieder- schlagsbildung	Verhalten der Farbstofflösung beim Aussalzen mit 50 g NaCl	Farbe des Filtrates nach dem Aussalzen	Farbenumschlag bei der Titration mit Nitroprussidnatrium	Proz. SO ₃ vom an- gewendeten Farb- stoff, gefunden im Filtrat
Immedialbrillantschwarz 5 BV extra	1,8357	2,0102	Lösung dunkelblau, starker grauer Niederschlag	langsames Ausflocken des Farbstoffes	dunkelblaugrün	von blaugrün nach dunkelgrau	29,50
"	2,0337	1,8698					25,30
Immedialschwarz V extra	2,0004	2,1862	Lösung graublau, kein Niederschlag	"	oliv	von dunkelblau nach grauviolett	47,50
"	1,9380	1,9213					47,00
Thiogenschwarz N A pat.	2,0045	1,8495	Lösung dunkelblau, starker grauer Niederschlag	"	gelb	"	35,66
"	2,0330	2,7555					39,40
Thiogenkohlschwarz O conc.	1,8375	2,0375	Lösung fast schwarz, kein Niederschlag	schnelles Ausflocken des Farbstoffes	oliv	"	40,92
"	2,9630	2,2490					45,66
Schwefelschwarz 2 B extra	1,9537	1,9420	Lösung blauschwarz, kein Niederschlag	"	blaugrün	"	23,00
"	1,9785	2,1820					25,90
Katigenschwarz SWR extra	1,9735	1,8464	Lösung schwarz, geringer hellgrauer Niederschlag	"	"	von dunkelblau nach graublau	29,61
"	1,9972	1,8998					27,24
Kryogenschwarz B pat.	1,9375	1,9008	Lösung dunkelblau, geringer grauer Niederschlag	langsames Ausflocken des Farbstoffes	oliv	von dunkelblau nach grauviolett	4,55
"	2,0510	1,9220					5,09
Pyrolschwarz X conc.	1,9889	1,8319	Lösung blauschwarz, geringer grauer Niederschlag	"	blaugrün	"	19,08
"	1,9396	2,0323					19,56

nur 5% SO₃ festgestellt werden konnten, steigt der SO₃-Gehalt bei Pyrolschwarz auf 19%, bei Immedialbrillantschwarz 5 BV, Schwefelschwarz und Katigenschwarz auf 25–29%, um sich beim Thiogenkohlschwarz und Immedialschwarz V extra auf 45% und darüber zu erhöhen. Ohne Zweifel spielt bei diesem unterschiedlichen Verhalten der geprüften Schwefelfarbstoffe außer der Konstitution auch das Alter der Farbstoffe eine ausschlaggebende Rolle. Es sei hier, ohne näher in theoretische Erörterungen einzutreten, hingewiesen auf die Untersuchungen von Zänker & Schnabel³⁾ über die Bestimmung des Schwefelsäure bildenden Schwefels der Handelsfarbstoffe, worunter Verfasser den kolloid gelösten und den thiozonartig gebundenen Schwefel verstehen, ferner auf die Untersuchung von W. Zänker⁴⁾ „Der Schwefel beim Färben mit Schwefelfarbstoffen“ und auf die Arbeit von Hugo Erdmann⁵⁾ „Beiträge zur Kenntnis des Schwefels der Schwefelfarbstoffe.“

Diese Einwirkung der Schwefelfarbstoffe auf das Na₂S findet in den Vorschriften zur Herstellung der Farbstofflösungen bei einigen „Rat-

gebern“ der Farbenfabriken Berücksichtigung, bei anderen bleibt die Tatsache unbeobachtet. So heißt es bei Cassella (Handbuch der Färberei I Baumwolle) über das Lösen der Immedialfarben, daß diese am besten mit der zum Färben nötigen Menge Soda und etwas Universalöl mit warmem Wasser angeteigt und unter Zugabe der zum Färben nötigen Menge Na₂S mit kochendem Wasser gelöst werden sollen. Auch die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation (Die Farbstoffe der A. f. Anilinfabrikation p. 120) schreibt für die Lösung des Schwefelschwarz Zusatz von Alkali vor. Schwefelschwarz ist in Wasser unlöslich, löst sich aber leicht in Gegenwart von Na₂S. Man soll den Farbstoff mit heißem Wasser und Natronlauge anteigen, dann Na₂S zusetzen und das Ganze mit einer reichlichen Menge kochenden Wassers übergießen; beim Färben soll man 1/10 vom Gewicht des Farbstoffes an Natronlauge von 40 Bé zusetzen, um die Schwefelwasserstoffentwicklung zu verhindern. Im „Ratgeber“ der Höchster Farbwerte findet sich dagegen keine Andeutung über einen Zusatz von Alkali beim Lösen der Thiogenfarben. Dort heißt es z. B. (p. 118): „Die Thiogenfarbstoffe werden mit heißem Wasser angeteigt, dann die vorgeschriebene Menge Na₂S zugegeben und das Ganze unter Umrühren mit heißem Wasser aufgekocht.“ Da das Na₂S dazu dient, den Farbstoff zu lösen und in Lösung zu halten, ist es für den guten Verlauf

³⁾ Lehne's Färberzeit. 1918, p. 26.

⁴⁾ Ebenda 1916 p. 273.

⁵⁾ Liebig's Annalen 1908, Bd. 362, p. 133–174.

der Ausfärbungen wichtig, stets für genügende Mengen von Na_2S im Bade zu sorgen. Für gewöhnlich läßt sich der Überschuß an Na_2S qualitativ durch Tüpfelproben auf Filtrierpapier feststellen. Ist der Farbstoff genügend gelöst, so ist der erzeugte Tropfen klar gefärbt; zeigen sich aber bei der Tüpfelprobe Ausscheidungen und läuft die Flüssigkeit farblos aus, so fehlt es an Schwefelnatrium. Die Menge des Schwefelnatriums, die die einzelnen Farbstoffe zur Lösung und zum guten Ausfärben brauchen, werden verschieden angegeben. Schwefelschwarz soll mit der vierfachen Menge vom Gewicht des Farbstoffes, Immediatschwarz für dunkle Nuancen etwa mit der gleichen Menge Na_2S gefärbt werden. Nach den Angaben der A. f. Anilinfabrikation ist ein Überschuß an Schwefelnatrium unschädlich, nach Cassella verlangsamt indessen ein Na_2S -Überschuß das Aufziehen der Farbstoffe. Der Zusatz von Natronlauge, der nach der A. f. Anilinfabrikation die Schwefelwasserstoffentwicklung hemmen soll, kann aber auch zu Störungen führen, indem die Nuancen bestimmter Schwefelfarben dadurch einen bräunlichen Stich davonziehen.

Schon aus diesen wenigen Angaben des Schrifttums ist ersichtlich, daß die Bestimmung des Na_2S in Farbbädern für die Färbereitechnik große Bedeutung haben kann. Mit einer qualitativen Prüfung ist allein wenig gedient. Bei den heutigen enorm hohen Preisen der Chemikalien muß auch im Kleinsten gespart werden. Da gibt eine einigermaßen zuverlässige, leicht ausführbare quantitative Bestimmung des Na_2S -Gehaltes den richtigen Aufschluß, ob das Bad die zur Lösung des Farbstoffes nötigen Mengen Na_2S enthält. Diese Frage kommt namentlich beim Weiterfärben in Betracht. Für die Immediatschwarzmarken ist z. B. für das Ansatzbad 15–24 oder 10–15% Farbstoff und 10–18% Na_2S , beim Weiterfärben 10–15%, oder 6–10% Farbstoff und 6–10% Na_2S vom Warengewicht angegeben. Ist nun, wie aus Tafel III zu ersehen, das Na_2S bei den verschiedenen Farbstoffen zu etwa 70–90% verbraucht, so dürften beim Weiterfärben wohl die Schwefelnatriumzusätze höher gewählt werden müssen. Bei dem immerhin schwer erkennbaren Farbenumschlag, den der Indikator bei der Zinksulfattitration liefert, ist es leicht erklärlich, daß man hier keine auf die halben Prozente stimmenden Analysenwerte erwarten kann. Immerhin sind die Zahlenwerte doch so beschaffen, daß sie für die färbereitechnische Praxis verwertbare Anhaltspunkte geben können.

Zusammenfassung.

Vorstehende Untersuchung hat folgendes gezeigt:

1. Die Schwefelnatriumbestimmung mit Zinksulfat und Nitroprussidnatrium gibt bei reinen Na_2S -Präparaten gut übereinstimmende Werte mit der Jodtitration. Sie kann also diese ersetzen.
2. In gebrauchten Farbbädern liefert die Zinksulfattitration bei Kontrollversuchen ziemlich übereinstimmende Analysenwerte, so daß diese Methode zur Bestimmung des noch vorhandenen Na_2S als brauchbar bezeichnet werden kann.
3. In frischen Farbstofflösungen des Schwefelfarbstoffes liefert die Zinksulfatmethode bei Kontrollversuchen leicht abweichende Ergebnisse. Die Ursache dieser Erscheinung bedarf noch der Aufklärung.
4. Die zerlegende Einwirkung der Farbstoffe auf das Schwefelnatrium beim Ansetzen der Farbstofflösungen ist unter Umständen so stark, daß 50–80% des Schwefelnatriums verbraucht werden. Zusätze von Soda beim Anreiben der Farbstoffe haben, soweit die angestellten Versuche (Tafel II) erkennen lassen, auf den Verbrauch von Schwefelnatrium beim Anrühren der Farbstofflösungen selbst nur einen geringen Einfluß. Trotzdem wird es sich empfehlen, beim Anteigen des Farbstoffes vor dem Zusatz des Na_2S erst Soda zuzusetzen.
5. Worauf dieser Verbrauch des Na_2S zurückzuführen ist, bedarf noch der Aufklärung. [A. 17.]

Rundschau.

Die Beamtenbesoldungsreform hat, abgesehen von einzelnen dauerlichen Ausnahmen, im großen und ganzen wohl die Wünsche der beamteten Chemiker erfüllt. Die Gleichstellung mit den anderen akademisch gebildeten Beamten ist zum ersten Male fast allgemein erreicht. Enttäuschungen haben dagegen namentlich die gesetzlichen Bestimmungen über die Anrechnung der im Angestelltenverhältnis beim Staat verbrachten Dienstjahre bei Festsetzung des Besoldungsdienstalters hervorgerufen. Es ist hier trotz aller Zusicherungen bei dem berichtigten „Kann“-Paragraphen geblieben, der, wie bekannt, nur in den seltensten Fällen zur Anwendung kommt. Es ist dringend zu hoffen und wird von der zuständigen Chemikerorganisation, dem Bund angestellter Chemiker und Ingenieure, mit allem Nachdruck vertreten werden, daß die noch zu erwartenden Ausführungsbestimmungen des Finanzministeriums zum Besoldungsgesetz diese Lücke durch genaue Bestimmungen ausfüllen und die beamteten Chemiker von dem meist sehr geringen Wohlwollen der Behörden in diesem Punkt unabhängig machen. Nach Festlegung der Ausführungsbestimmungen wird auf die durch das Besoldungsgesetz für die beamteten Chemiker geschaffene Lage in einzelnen zurückzukommen sein.

Dr. E. M.

Bücherbesprechungen.

Grundzüge der Chemie. Von Wilbrand-Küsel. Ausgabe A. 10. Auflage. 92 S., 92 Abbild., eine Mineralientafel. August Lax, Hildesheim-Leipzig, 1920. Preis kart. M 6 50.

Eine Reinkultur der „induktiv-heuristischen“ Methode, die den Schüler alles „selbst“ finden und erkennen lassen will, um ihm die „Methode der Naturwissenschaften“ zu zeigen. Zugleich Vollendung und Bankrotterklärung dieses Prinzips! Die „Methode der Naturwissenschaften“ mußte sich ihre Pfade im unbetretenen Urwald bahnen. Hier aber wird der junge Wanderer durch Wegweiser, Fingerzeige und mehr oder minder kräftige Püffe auf bequemen Promenadenwegen geführt. Ein wahres Bild wissenschaftlicher Arbeit kann er so nie und nimmermehr bekommen. Natürlich geht es bei der strengen Durchführung des von vielen Pädagogen in den Himmel erhobenen „heuristischen“ Verfahrens nicht ohne Gewaltsamkeiten und Gesuchtheiten ab. So, um einige Beispiele herauszugreifen (die sich beliebig vermehren ließen), wenn die Entstehung des Kohlenoxyds im Kohlenofen „gefunden“ werden soll und es heißt: „Mit den Kohlen der oberen Schicht kann unter diesen Umständen nur Stickstoff in Berührung kommen und Kohlendioxyd, welches sich bei der Verbrennung der unteren Schicht gebildet hat. Daß der Stickstoff unter den obwaltenden Bedingungen eine brennbare gasförmige Verbindung mit der Kohle eingeht, ist nicht wahrscheinlich“ usw. Oder bei der Untersuchung des Kalksteins: „Die basische Reaktion tritt erst nach dem Glühen hervor. Sie wurde durch eine Säure aufgehoben. Beim Glühen verliert der Kalkstein etwas. Es liegt somit die Vermutung nahe, daß der beim Glühen entwichene Körper saurer Natur war und daß der Kalkstein ein Salz ist.“ So nützlich es ist, die induktive Methode an einem oder dem anderen Beispiel zu zeigen, als starres Prinzip für ein Anfänger-Chemiebuch eignet sie sich nicht! Wenn sich doch die Schulbuchverfasser endlich entschließen wollten, nicht immer die Augen auf die wissenschaftliche Chemie zu richten, sondern die praktische Bedeutung der Chemie als Grundlage zu wählen! Hiervon ist in dem vorliegenden Werk wenig zu spüren. Im Abschnitt über die Schwermetalle steht vieles bloß von analytischer Bedeutung, fast nichts über die technisch wertvollen Eigenschaften und über die praktische Verwendung dieser für unser Wirtschaftsleben so überaus wichtigen Stoffe. Was bezweckt (wieder ein Beispiel statt vieler) in einem Schulbuch die Mitteilung, daß SnO_2 „die Natur einer Säure hat und sich mit Kali und Natron zu zinn-sauren Salzen verbindet?“ Die in diese Auflage neu eingefügte Darstellung der Ionentheorie ist zu kurz und kann kein wirkliches Verständnis des schwierigen Gegenstandes vermitteln. Manche Abbildungen entbehren der Anschaulichkeit. Das Mineralogische (an die 40 Kristallbilder!) macht sich reichlich breit. Die Angaben über die Versuche erscheinen mir trotz der angehängten „Bemerkungen“ allzu dürftig, zumal sie gegebenenfalls auch für Schülerübungen benutzt werden sollen.

Das Buch hat auch seine großen Vorzüge. Es steckt außerordentlich viel wertvolle Methodik darin. Die Darstellung ist klar; die Angaben sind einwandfrei. Trotzdem kann ich in ihm aus den ange-deuteten Gründen keine geeignete Grundlage für unseren Schul-Chemieunterricht sehen. Alfred Stock. [BB. 28.]

Elemente der Feuerungskunde. Von Dr. Hugo Hermann, em. Privatdozent an der techn. Hochschule Wien, Professor an der Fachschule für Keramik in Teplitz-Schönau. Mit 26 Figuren. Leipzig 1920. Otto Spamer. Preis geh. M 11,—, geb. M 17,— + 40%.

Feuerungskunde hat unter den heutigen Brennstoffverhältnissen aufgehört ein technisches Sondergebiet zu sein. Die Kenntnis des Verbrennungsvorgangs muß sich nicht nur bei Technikern, sondern im Hinblick auf die häuslichen Feuerungsanlagen auch bei Laien erweitern zur Kenntnis der rationellen, wirtschaftlichen Verbrennung der wichtigsten Brennstoffe. Diese Forderung ist der Anlaß zum vorliegenden Buche. Es muß aber gleich vorneweg gesagt werden, daß so breite Kreise von dem Buche nicht den erhofften Nutzen haben werden. Trotz der elementaren Behandlung des Stoffes setzt die Darstellung doch gewisse Grundlagen voraus, auf die der Autor bei Laien nicht unbedingt rechnen kann. Wenn der Kreis aber auf Techniker beschränkt wird, dann muß der Anordnung des Stoffes das höchste Lob gezollt werden. Jedem einzelnen Kapitel folgen ein oder mehrere Anwendungsbeispiele, die den lernenden Leser zwingen, stöchiometrisch zu denken, und da dieses Verfahren konsequent durch den ganzen Lehrgang festgehalten ist, so ist mit Sicherheit anzunehmen, daß der Lernende an jede Feuerung mit einem — wenn ich mich so ausdrücken darf — quantitativen Vorurteil herantreten wird. Und damit ist der Zweck des Buches erreicht. Nur wenn jeder Techniker — und dieser Begriff sei soweit als nur möglich gefaßt — die ihm anvertrauten Feuerungen immer mit mißtrauischen Blicken betrachtet, ob sie ihm keine der ihnen überantworteten Brennstoffkalorien unterschlagen, dann ist zu erhoffen, daß der immer noch weit vorherrschende Zustand der Brennstoffverschwendung ein Ende findet. — Die Abbildungen verfehlen in ihrer naiven Klobigkeit vielfach ihren Zweck; entweder müßten sie schematisch sein und rein das Prinzip des Apparates andeuten oder aber die tatsächlichen Ausführungsformen der Gegenstände wiedergeben. Die abgebildeten Büretten, Verbrennungsöfen u. dgl. sind nirgendswo im Gebrauch. Fürth. [BB. 164.]