

521. Wilhelm Biltz: Beiträge zur Theorie des Färbevorganges.
 II. Mittheilung: Messungen über die Bildung anorganischer Ana-
 loga substantiver Färbungen¹⁾.

(Gemeinschaftlich mit Kurt Utescher.)

(Eingegangen am 29. Juli 1905.)

In einer früheren Mittheilung²⁾ war gezeigt worden, dass zahlreiche anorganische Colloïde ihrem Lösungswasser durch Fasern in qualitativ ähnlicher Weise entzogen werden, wie organische Farbstoffe. Es war aus dieser Thatsache auf eine Wesensverwandtschaft beider Vorgänge geschlossen und unter Berücksichtigung der Resultate anderer Autoren³⁾ hinsichtlich der einfachsten Färbevorgänge, des Ausfärbens mit substantiven Farbstoffen, die Möglichkeit discutirt worden, ob man diese einheitlich als Adsorptionswirkungen colloïdaler Stoffe auffassen könnte. Zur weiteren Begründung einer solchen Auffassung blieben noch zwei Fragen zu erledigen: Im Einklange mit Adsorptionsversuchen anderer Art hat sich für die Vertheilung substantiver Farbstoffe zwischen Faser und Flotte ergeben, dass aus einer verdünnten Lösung relativ mehr Farbstoff aufgenommen wird, als aus einer concentrirteren; eine Adsorptionscurve mit den Concentrationen des Farbstoffes in der Faser (C_{Faser}) als Ordinate, den entsprechenden Concentrationen in der Flotte (C_{Flotte}) als Abscisse verläuft demnach concav gegen die Abscissenaxe und lässt sich vielfach durch eine Interpolationsformel von der Gestalt $\frac{C_{\text{Faser}}^n}{C_{\text{Flotte}}} = K$ ausdrücken, in welcher der Exponent n grösser als 1 und häufig ganzzahlig ist. Es war zu prüfen, ob bei der Aufnahme anorganischer Colloïde durch die Faser ähnliche Beziehungen obwalten.

Des weiteren fordert die Adsorptionstheorie, dass anorganische Substrate von physikalisch ähnlicher Beschaffenheit wie die pflanzliche und thierische Faser, nicht nur qualitativ, wie dies bereits v. Georgievics und neuerdings Heidenhain und Suida gezeigt haben, sondern auch quantitativ in gleicher Weise zur Farbstoffaufnahme befähigt sind.

¹⁾ Auszug aus den Nachrichten der Königl. Gesellsch. der Wissensch. zu Göttingen; Math.-physikal. Klasse 1905, Heft 1.

²⁾ Diese Berichte 37, 1766 [1904]; Nachrichten der Königl. Gesellsch. der Wissensch. zu Göttingen; Math.-physik. Klasse 1904, Heft 1.

³⁾ Es ist nachzutragen, dass auch van Bemmelen im Laufe seiner Arbeiten über Adsorptionsverbindungen gelegentlich der gekennzeichneten Meinung Ausdruck verliehen hat. Zeitschr. für anorgan. Chem. 23, 333 [1900].

Als anorganische Colloide wurden Molybdänblau, Vanadinpentoxyd, Rutheniumammoniakoxychlorid und Silber, als organischer Vergleichs-farbstoff Benzopurpurin gewählt¹⁾.

1. Molybdänblau.

Zur Darstellung dieses bereits von Berzelius²⁾ als Farbstoff erkannten Körpers empfehlen wir die folgende Vorschrift: Eine siedende Lösung von 15 g käuflichem Ammoniummolybdat, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} + 4\text{H}_2\text{O}$, in 250 ccm Wasser und 21 ccm 16-proc. Schwefelsäure wird durch einstündiges Einleiten von Schwefelwasserstoff reducirt: die Flüssigkeit färbt sich schon nach wenigen Augenblicken dunkelblau. Nach Beendigung der Reduction wird vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirt, das Filtrat durch 4—6-tägige Dialyse von Elektrolyten befreit — das Dialysat muss schwefelsäurefrei und nahezu farblos sein und der Farbstoff durch Eindampfen isolirt. Man erhält eine vollkommen amorphe, tief dunkelblaue Masse, die durch Zerreiben bei Wasserbadtemperatur getrocknet werden kann und sich ohne Rückstand in Wasser lösen muss. Die Ausbeute beträgt etwa 7 g. Wird zu der geschilderten Reduction nicht die zum Freimachen der Molybdänsäure aus dem Molybdat berechnete Menge Schwefelsäure verwendet, so erhält man bei zu starkem Zusatz, vermuthlich durch Bildung der von Schultz-Sellaek³⁾ erwähnten Molybdänschwefelsäure, eine sehr viel geringere Ausbeute; im anderen Falle färbt sich bei der Reduction die Lösung grün, oder es tritt Abscheidung von Molybdänsulfid ein⁴⁾.

Die Analyse eines unserer exsiccatorgetrocknen Präparate erwies die Abwesenheit von Schwefelsäure; der durch Ueberführen der Substanz in Molybdäntrioxyd ermittelte Molybdängehalt betrug im Mittel von 4 Bestimmungen 58.53 pCt., und zwar lag, wie nach einer von Muthmann ausgearbeiteten Titrationsmethode mit Permanganat bestimmt wurde, ein Oxydgemenge von der Durchschnittsformel Mo_6O_{17} vor. Das Präparat enthielt demnach 86.2 pCt.

1) Ueber einige dieser Versuche ist bereits in anderem Zusammenhange vorläufig berichtet worden. Nachrichten der Königl. Gesellsch. d. Wissensch. zu Göttingen; Math.-physik. Klasse 1904, Heft 1; Zeitschr. für physikal. Chem. 48, 615 [1904].

2) Lehrb. d. Chem. V, Bd. 2, 355 [1844].

3) Diese Berichte 4, 14 [1871]; vergl. Muthmann, Ann. d. Chem. 238, 124 [1887].

4) Eine krystallisirte Modification von Molybdänblau, $\text{Mo}_3\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, ist von Marchetti (Zeitschr. für anorgan. Chem. 19, 391 [1899]) beschrieben worden. Es wäre gewiss von höchstem Interesse gewesen, das Verhalten dieser Modification, die sich als Krystalloïd in Wasser lösen soll, mit dem der colloïdalen Lösung zu vergleichen; leider war es uns in zahlreichen Versuchen nicht möglich, nach den Angaben dieses Autors durch elektrolytische Reduktion salzsaurer Lösungen von Molybdändioxyd andere als amorphe Massen zu erhalten, die dementsprechend in Lösung sich als vollkommenes Colloïd verhielten.

dieses Oxyds, der Rest bestand aus Wasser. Der starke Gehalt des Molybdänblaus Mo_3O_8 an Molybdäntrioxyd ist, wie die nachfolgenden Versuche zeigen, der Haltbarkeit des Materials förderlich.

Die Haltbarkeit der Molybdänblaulösungen wechselt stark mit der Verdünnung und der Temperatur. Kalte, concentrirte Lösungen bleiben lange praktisch unverändert. Bei längerem Kochen unter Rückfluss tritt bis zu einem gewissen Grade Oxydation ein. Je 20 ccm einer 5-proc. Lösung beanspruchen nach 15, 30 und 45 Min. langem Kochen 21.10, 20.10, 19.90 ccm $\frac{1}{50}$ -n. Permanganat: nach 50 Min. wird der Titer constant. Wie vorauszu-sehen war, kann man demgemäss einer Oxydation vorbeugen, wenn man den Gehalt der Substanz an Molybdäntrioxyd durch Zusatz technischen Ammoniummolybdats von vornherein noch vergrössert. Es lieferten je 20 ccm einer 2.5-proc. Molybdänblaulösung, die nach Zusatz von 4.5 pCt. Ammoniummolybdat 0, 30, 45, 55, 65 und 75 Min. lang im Sieden erhalten waren, die Titrationswerthe: 10.20, 10.20, 10.15, 10.30, 10.30, 10.30 ccm $\frac{1}{50}$ -n. Permanganat. Die Probenahme während des Versuches erfolgte zur Vermeidung von Luftzutritt mit Hilfe eines im Stopfen des Kolbens angebrachten sogen. Gifthebers.

Zu den Ausfärbeversuchen wurde derselbe Apparat benutzt; es sind dabei folgende Vorsichtsmaassregeln zu beachten: 1. Die Titration des in der Flotte nach dem Ausfärben zurückbleibenden Farbstoffüberschusses mit Permanganat ist unausführbar, weil, zumal bei Seidenfärbungen, oxydirbare Substanz aus der Faser in die Flotte übertritt (Seidenlein). Die Farbstoffbestimmung muss daher colorimetrisch¹⁾ vorgenommen werden. 2. Aus demselben Grunde muss der colorimetrische Vergleich unmittelbar nach Entnahme der Farbstoffprobe erfolgen, da die Flotte sonst zunächst, vermuthlich in Folge von Reduction des Molybdäntrioxyds zu Molybdänblau, merklich nachdunkelt. 3. Die zum colorimetrischen Vergleich hergestellten, stark verdünnten Lösungen andererseits verblassen leicht durch Oxydation an der Luft; es empfiehlt sich also auch aus diesem Grunde ein möglichst schnelles Arbeiten. Unter Einhaltung dieser Vorsichtsmaassregeln erhält man indessen constante Resultate.

¹⁾ Zu diesem Zwecke hat sich das Colorimeter nach Krüss mit Lummer und Brodhun'schem Prismenpaar bestens bewährt. Zeitschr. für anorgan. Chem. 5, 325 [1893]; Optisches Institut von A. Krüss, Hamburg. Nach dem experimentellen Abschlusse der vorliegenden Mittheilung ist die allgemeine Brauchbarkeit der colorimetrischen Methode u. a. von Suida (Wiener Monatsh. 25, 1107 [1904]) bezweifelt worden. Nach unseren Erfahrungen betragen die Einstellfehler höchstens 5 pCt. Als sonstige Fehlerquelle kommt für saure und basische Farbstoffe der bei der Herstellung der Verdünnungen merklich werdende Einfluss der Hydrolyse in Betracht; ferner bei Seiden- und Woll-Färbungen eine Trübung der Flotte durch Faserproducte. Der erste Fehler lässt sich durch grössere constante Säure- bzw. Alkali-Zuschläge eliminiren, der zweite durch hinreichend starkes Verdünnen der Flotten aus-

Die Ausfärbung ist nach 70 Min. langem Kochen beendet; in jedem Falle enthielt die Flotte eine constante Concentration von Ammoniummolybdat. Die hier und im Folgenden verwendeten Gespinnstfasern sind zu Probefärbungen bestimmtes Material, für dessen Ueberlassung wir der Actiengesellschaft für Anilinfabrication zu Dank verpflichtet sind.

Die erste Spalte der folgenden Tabellen enthält die Anfangsconcentration der Flotten in Procenten.

Die Spalte 2 die Endconcentration in Procenten.

Spalte 3 den hieraus berechneten, durch Farbstoffabgabe an die Faser bewirkten Verlust der Anfangsconcentration.

Spalte 4 die von 1 g Substrat aufgenommene Menge Farbstoff in Gramm. Die procentischen Angaben beziehen sich im Folgenden sämtlich auf die Flotte und nicht, wie dies in der Praxis üblich ist, auf die Faser.

Molybdänblau gegen Seide.

Je 1 g Seide, 150 ccm Flotte, 6.75 g Ammoniummolybdat.

0.20	0.057	0.143	0.215
0.50	0.124	0.376	0.564
2.00	0.400	1.60	2.40
3.00	0.650	2.35	3.525
4.00	1.22	2.78	4.17

Durch Zusatz von Elektrolyten wird ebenso, wie bei den substitutiven Farbstoffen, der Effect gesteigert:

Bei einem Färbeversuch, der mit einem Zuschlag von 10 pCt. krystallisiertem Glaubersalz ausgeführt wurde, entsprachen einer Endconcentration von 0.24 pCt. eine an die Faser abgegebene Menge von 0.759 pCt. Farbstoff; unter gleichen Bedingungen ohne Salzzuschlag entsprachen einer gleichen Endconcentration nur 0.30 pCt. Farbstoffverlust. Bei einem zweiten Versuch kam auf eine Endconcentration von 0.69 pCt. mit Salzzuschlag ein Farbstoffverlust von 1.31 pCt., ohne Salzzuschlag ein solcher von 0.85 pCt.

schalten. Wir erhielten z. B. identische Resultate, wenn gleiche Farbstoffmengen einmal mit reinem Wasser, ein zweites Mal mit einem, den wirklichen Verhältnissen entsprechenden Volumen eines Wassers verdünnt wurden, das mit Wolle gekocht war. Bei Verwendung von Baumwolle traten überhaupt keine Unregelmässigkeiten auf. Es wurde des weiteren die colorimetrische Methode mit der von Knecht (Chem.-Ztg. 12, 857 [1888]) vorgeschlagenen Titrationsmethode mittels Pikrinsäure für Nachtblau- und Krystallviolett-Färbungen auf Wolle verglichen. Die Resultate waren innerhalb 5 pCt. die gleichen. Weitere Versuche über den Vergleich der colorimetrischen Methode mit den Titrationsergebnissen mittels Titantrichlorid (Knecht, diese Berichte 36, 1549 [1903]) hatten das gleiche günstige Ergebniss. Die Differenz beim Färben von Seide mit Orange II betrug im höchsten Falle 3.5 pCt.

Molybdänblau gegen Baumwolle.

Je 1 g Baumwolle, 130 ccm Flotte, 5.85 g Ammoniummolybdat, 13 g kristallisirtes Natriumsulfat.

0.50	0.081	0.419	0.545
2.00	0.40	1.60	2.08
3.00	0.80	2.20	2.86
4.00	1.70	2.30	2.99

2. Vanadinpentoxyd.

Sehr verdünnte Lösungen von Vanadinpentoxyd¹⁾ verändern sich an der Luft schnell; zum colorimetrischen Vergleich hat man daher die Verdünnungen erst unmittelbar vor dem Versuch vorzunehmen. In der Kochhitze schlägt die Farbe der Pentoxydlösungen in braun bis grünbraun um. Bei 50° bleibt indessen die Flüssigkeit lange Zeit unverändert. Für die Versuche wurde eine 0.23-proc. Stammlösung zweckmässig verdünnt und unter häufigem Umschwenken des Kolbens bis zur Constanz gefärbt.

Vanadinpentoxyd gegen Seide.

Je 1 g Seide, 250 ccm Flotte.

0.0283	0.0163	0.0125	0.0312
0.0375	0.0206	0.0169	0.0422
0.115	0.0815	0.0335	0.0837
0.173	0.135	0.0380	0.0950

Es war ferner beabsichtigt, mit colloidalem Selen und colloidalem Silber quantitative Ausfärbeversuche anzustellen.

Die Vorversuche mit Selen bestätigten die in der früheren Mittheilung beschriebenen Ergebnisse. Ausser Seide ist auch Wolle und Baumwolle für das Colloid aufnahmefähig. Indessen wurden bei den anwendbaren Concentrationen die Lösungen nahezu vollkommen entmischt und so stark getrübt, dass ein colorimetrischer Vergleich unmöglich wurde. Goldlösungen und Sulfidlösungen verhalten sich, wie schon früher beobachtet, ähnlich; diese Colloide sind so unbeständig und, wenn einmal ausgefällt, nicht wieder löslich, dass ausser den von der Faser aufgenommenen Mengen noch weitere Theile sedimentirt und dem Färbevorgange entzogen werden. Zu diesen Colloiden gehört auch das Berliner Blau. Anorganische Colloide sind also zum quantitativen Vergleich mit organischen Farbstoffen nur dann brauchbar, wenn sie unter den obwaltenden Bedingungen reversibel sind.

Ueber die Adsorptionerscheinungen bei colloidalem Silber wird in einem späteren Abschnitt berichtet.

¹⁾ Ueber die Darstellung vergl. diese Berichte 37, 1098 [1904].

3. Ruthenium-ammoniak-oxychlorid¹⁾.

Ausfärbungen mit Rutheniumammoniakoxychlorid, $Ru_2Cl_4(OH)_2(NH_3)_7 \cdot 3H_2O$, auf Baumwolle lassen sich in der Kälte innerhalb $\frac{1}{2}$ —1 Stunde ohne Schwierigkeit vornehmen, wenn zur Beschleunigung des Vorganges die Faser mit der Flotte innig durchgeschüttelt wird.

Ruthenium-ammoniak-oxychlorid gegen Baumwolle.

Je 2.5 g Baumwolle; 50 ccm Flotte.

0.0050	—	0.0050	0.0010
0.0100	0.0003	0.0027	0.00194
0.0130	0.00095	0.01205	0.00240
0.0150	0.0019	0.0131	0.00262
0.0180	0.0034	0.0146	0.00292
0.0200	0.0052	0.0148	0.00296

4. Benzopurpurin²⁾.

Benzopurpurin gegen Baumwolle.

A. Je 1 g Baumwolle, 100 ccm Flotte, 0.1 pCt. Natriumchlorid.

0.010	0.0025	0.0075	0.0075
0.025	0.0129	0.0121	0.0121
0.050	0.0360	0.0140	0.0140

B. Je 1 g Baumwolle, 150 ccm Flotte, 0.066 pCt. Natriumchlorid.

Noch bei extremer Verdünnung der Flotte (0.0005 pCt.) liess sich colorimetrisch ein Farbstoffrückstand feststellen; ein völliges Ausziehen des Färbebades findet nicht statt.

0.0050	0.0026	0.0024	0.00360
0.0075	0.0040	0.0035	0.00525
0.0150	0.0094	0.0056	0.00840
0.0200	0.0139	0.0061	0.00915
0.0250	0.0188	0.0062	0.0093
0.0500	0.0430	0.0070	0.0105

¹⁾ Präparat von Heräus, Hanau.

²⁾ Ueber die Vertheilung von substantiven Farbstoffen zwischen Flotte und Baumwolle hat v. Georgievics, Zeitschr. f. Farben und Textil-Chemie 2, Heft 13 [1903], in jüngster Zeit eine Reihe von Versuchen veröffentlicht. Er arbeitete mit Benzopurpurin 4 B, Benzazurin, Geranin G, Mikadogelb und Benzobraun G; in allen Fällen wurde die Beziehung: $\frac{C^2_{Faser}}{C_{Flotte}} = K$ bestätigt.

Die Resultate sind zum Vergleich mit den vorstehenden unmittelbar geeignet. Wir haben indessen unabhängig, um insbesondere den Einfluss von Salzzuschlägen zu prüfen, Färbeversuche mit Benzopurpurin angestellt.

Es wurde gelegentlich geprüft, ob der Endzustand beim Ausfärben mit Benzopurpurin auf Baumwolle ein anderer wird, wenn auf bereits schwach angefärbtem, getrocknetem Material in concentrirter Flotte weiter gefärbt wird (fractionirte Adsorption), als wenn sofort in die concentrirte Flotte eingegangen wird: es zeigte sich, dass dies nicht der Fall ist.

Zum Vergleich der verschieden starken Beeinflussung durch Salz wurden aus den aufgenommenen Farbstoffmengen der Serie A diejenigen für die Endconcentration der Serie B graphisch interpolirt:

Endconc.	Aufgenommener Farbstoff	Aufgenommener Farbstoff
	in g NaCl = 0.1 pCt.	in g NaCl = 0.066 pCt.
0.0026	0.0076	0.0036
0.0040	0.0086	0.0052
0.0094	0.011	0.0084
0.0139	0.012	0.00915
0.0188	0.013	0.0093
0.0430	0.014	0.0105

Einer Verminderung der Salzmenge entspricht demnach eine stark bemerkbare Verminderung der Farbstoffabgabe. Beachtenswerth, aber nicht weiter auffällig ist, dass unsere Zahlen für Benzopurpurin im Gegensatz zu den bei anderer Salzconcentration ermittelten Resultaten von v. Georgievics sich nicht der Vertheilungsformel mit dem Exponenten 2 fügen.

Die Ergebnisse dieses Abschnittes sind in der Figur 1 (S. 2970) dargestellt¹⁾. Wie ersichtlich, existirt zwischen diesen anorganischen und dem organischen Farbstoffe kein wesentlicher Unterschied.

Ebensowenig zeigt sich ein solcher zwischen den Ausfärbungen auf Seide und auf Baumwolle. Die Zusammensetzung der gefärbten Faser ist bei gegebener Temperatur in ausgesprochenem Maasse von den Färbebedingungen: der Concentration des Farbstoffes und der Zuschläge abhängig. Die Curven entsprechen ihrer Gestalt nach vollkommen den Adsorptioncurven, wie sie van Bemmelen z. B. für die Aufnahme von Elektrolyten durch Hydrogele beobachtete.

Dass anorganische Stoffe, wie Glas, Thon u. s. w., angefärbt werden können, ist aus den Arbeiten von v. Georgievics²⁾, Heidenhain³⁾ und Suida⁴⁾ bekannt. Die folgenden quantitativen Versuche wurden mit Molybdänblau, Collargol und Benzopurpurin angestellt. Als anorganisches Substrat wurde das Hydrogel des Aluminiumoxyds verwendet. Die Versuchstechnik war im ganzen die gleiche wie bei dem Färben von Fasern.

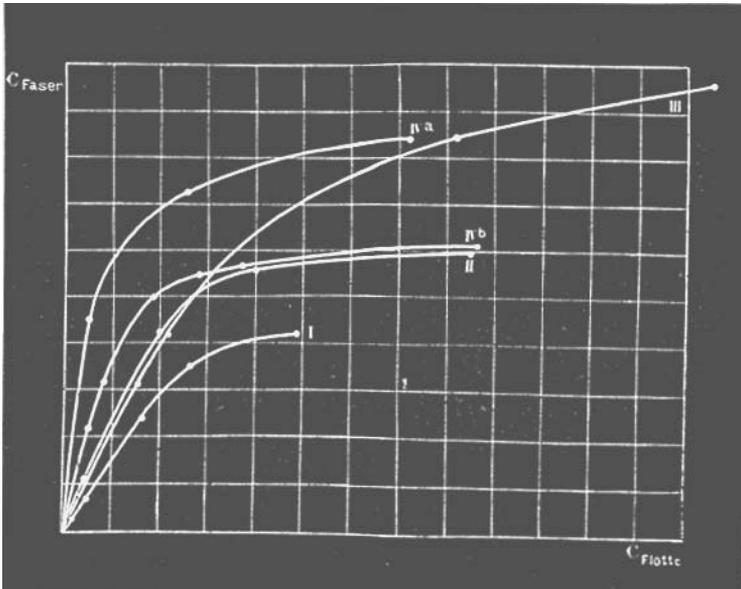
¹⁾ Die Curve für die Vertheilung des Rutheniumpräparates ist der Uebersichtlichkeit halber fortgelassen.

²⁾ Chem.-Ztg. 19, 426 [1895].

³⁾ Encyclopädie der mikroskopischen Technik, I, 335 [1903].

⁴⁾ Wiener Monatsh. 25, 1107 [1904].

Fig. 1.



C_{Flotte} = Procente Farbstoff in der Flotte.

C_{Faser} = g Farbstoff in 1 g Faser.

Im Interesse der übersichtlichen Darstellung sind für die verschiedenen Curven diese Werthe in den verschiedenen nachstehend verzeichneten Maassstäben eingetragen worden:

I Molybdänblau gegen Seide	$C_{Flotte} \times 4$	$C_{Faser} \times 1$
II Molybdänblau gegen Baumwolle	$C_{Flotte} \times 5$	$C_{Faser} \times 2$
III Vanadinpentoxyd gegen Seide	$C_{Flotte} \times 100$	$C_{Faser} \times 100$
IVa Benzopurpurin gegen Baumwolle	$C_{Flotte} \times 200$	$C_{Faser} \times 600$
IVb » » »	$C_{Flotte} \times 200$	$C_{Faser} \times 600$

1. Molybdänblau.

Es wurde jeweils die gleiche Menge (5 ccm) frisch gefällten Hydrogels mit einem Gehalte von 0.1046 g Al_2O_3 angefärbt.

Die Dosirung des Hydrogels in Pipetten ist völlig exact; der mitgetheilte Analysenwerth ist das Mittel der drei nachstehenden zu verschiedenen Zeiten erhaltenen: 0.1043, 0.1046, 0.1048. Das gefärbte Aluminiumoxyd setzte sich nach dem Ausfärben meist sehr schnell ab. Nur die verdünnten Lösungen bedurften bis zu 12 Stunden zur hinreichenden Klärung.

Molybdänblau gegen Aluminiumoxyd.

A. Je 150 ccm, 6.75 g Ammoniummolybdät.

0.50	0.122	0.378	5.42
2.00	0.465	1.535	22.0
3.00	0.74	2.26	32.4
4.00	1.29	2.71	38.9

B. Mit Zusatz von 10 pCt. kryst. Natriumsulfat.

Endconc.	Aufgenommener Farbstoff in g	Aufgenommener Farbstoff in g; interpolirt aus A
0.197	11.5	9
0.375	23.3	18

Die Verhältnisse liegen hier demnach genau so, wie bei der Faserfärbung.

2. Silber.

Ein reversibles, colloïdales Silber liegt in dem käuflichen Collargol vor, einem Silbercolloïd allerdings, das durch Zusatz geringer Mengen von Schutzcolloïd wasserlöslich gemacht ist: irreversible Colloïde, wie Selen, entsprechen, wie bereits betont, insofern nicht völlig den substantiven organischen Farbstoffen, als ihre Lösungen entweder garnicht oder fast vollständig bei dem Färbeprocesses erschöpft werden, in keinem Falle aber ein Gleichgewichtszustand¹⁾, der ja durch die Concurrenz zwischen der Lösungstendenz des Farbstoffes in Wasser und dem Adsorptionsvermögen des Substrates bedingt wäre, erzielt werden kann.

Baumwolle wird durch Collargol nur bei Salzzuschlag schwach angefärbt; da durch diesen, sowie auch durch Digeriren mit tannirter Baumwolle und beschwerter und unbeschwerter Seide eine Nuancenänderung des restirenden Farbstoffes verursacht wird, verbot sich die Anwendung des organischen Materials.

Das Hydrogel des Aluminiumoxyds lässt sich bei 40° ohne Störung innerhalb 60 Minuten bis zum Endzustand anfärben.

Collargol gegen Aluminiumoxyd.

Je 3.161 ccm Hydrogel = 0.0741 g Al ₂ O ₃ , 125 ccm Flotte.			
0.25	0.140	0.110	1.86
0.30	0.174	0.126	2.125
0.40	0.255	0.145	2.44
0.50	0.353	0.147	2.48
0.60	0.450	0.150	2.53

3. Benzopurpurin.

A. Je 5 ccm Hydrogel = 0.0744 g Al₂O₃, 500 ccm Flotte. Bei extremer Verdünnung der Flotte (0.0025 pCt.) lässt sich nach Eintritt des Endzustandes noch ein Rückstand in der Flotte nachweisen.

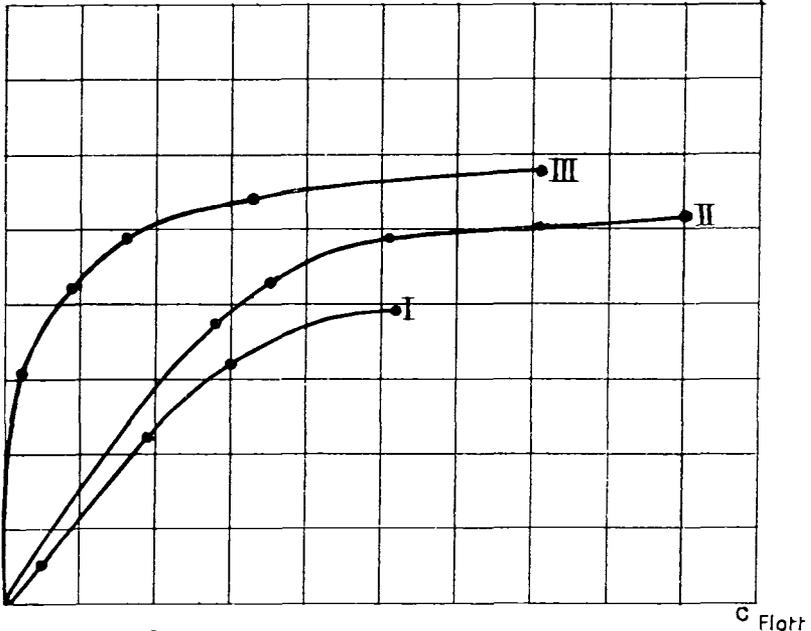
0.0175	0.0021	0.0154	1.035
0.0300	0.0094	0.0206	1.385
0.0400	0.0158	0.0242	1.63
0.0600	0.0330	0.0270	1.81
0.100	0.0710	0.0290	1.95

¹⁾ Von einem Gleichgewichtszustand bei Farbstoffadsorptionen darf zunächst nur mit einem gewissen Vorbehalte, zum mindesten aber nur unter vorläufiger Ausserachtlassung des Alterns der Adsorptionsverbindungen gesprochen werden.

B. Je 4.95 ccm Hydrogel = 0.079 g Al_2O_3 ¹⁾, 200 ccm Flotte.

0.025	0.00014	0.0249	0.630
0.040	0.00222	0.0378	0.957
0.060	0.00975	0.0502	1.27
0.150	0.0975	0.0525	1.33

Fig. 2.



C_{Flotte} = Procente Farbstoff in der Flotte.

C_{Oxyd} = g Farbstoff in 1 g wasserfreien Oxyds.

Die Maassstäbe sind die folgenden:

I Molybdänblau	$C_{\text{Flotte}} \times 4$	$C_{\text{Oxyd}} \times 0.1$
II Silber	$C_{\text{Flotte}} \times 20$	$C_{\text{Oxyd}} \times 2$
III Benzopurpurin	$C_{\text{Flotte}} \times 100$	$C_{\text{Oxyd}} \times 3$

Aus der graphischen Darstellung dieser Resultate in Fig. 2 folgt, dass für die verwendeten Farbstoffe die Faser durch ein anorganisches Hydrogel ersetzt werden kann, ohne dass der quantitative Verlauf des Adsorptionsvorganges geändert wird. Auf Grund der nunmehr vollständigen Nachbildung eines Färbeproganges mit rein anorganischem Material scheint die Frage nach der Natur des Ausfärbeprocesses mit Stoffen vom Typus des Benzopurpurins, wollte man sich nicht zu ganz ungewöhnlichen An-

¹⁾ Anderes Präparat als bei A.

schauungen über die Reactionsfähigkeit einfach zusammengesetzter, anorganischer Stoffe entschliessen, demnach zu einem gewissen Abschlusse gelangt und zu Gunsten der Adsorptionstheorie entschieden zu sein.

Göttingen und Clausthal i./H.

522. Wilhelm Biltz: Beiträge zur Theorie des Färbevorganges. III. Mittheilung: Ueber die Zustandsaffinität einiger Schwefelfarbstoffe¹⁾.

[Gemeinschaftlich mit Paul Behre.]

(Eingegangen am 29. Juli 1905.)

Die Schwefelfarbstoffe stehen in färbereitechnischer Hinsicht den substantiven Farbstoffen nahe, da sie, wie diese, als solche unter der Einwirkung aussalzender Zuschläge der Faser einverleibt werden. Eine Orientirung über das Verhalten dieser Stoffe, soweit es in das Gebiet der Colloidchemie fällt, schien einigen Nutzen zu versprechen, zumal sich bei der Mangelhaftigkeit unserer Kenntnisse über die Constitution dieser Körper von rein chemischen Gesichtspunkten in dieser Hinsicht kaum etwas Zusammenhängendes aussagen, geschweige denn prognosticiren lässt. In ihrem Verhalten als Colloide, besonders in ihrer Fähigkeit, Adsorptionsverbindungen zu liefern, schliessen sich indessen, wie im Folgenden gezeigt wird, die Schwefelfarbstoffe den sonstigen bisher untersuchten Colloiden an und bilden somit ein neues Beispiel für die von mir früher²⁾ aufgestellten und seither gut bewährten³⁾ Regeln. Die für die Fähigkeit der Colloide, spezifische Reactionen unter Bildung von Adsorptionsverbindungen zu liefern, empfohlene Bezeichnung »Zustandsaffinität« dürfte daher in ihrer Anwendung auf diese zugleich am prägnantesten die Zugehörigkeit der Schwefelfarbstoffe zu der genannten Körperklasse kennzeichnen.

Zur Untersuchung wurden einige der sogenannten Immedialfarben, die wohl als typische Vertreter des Schwefelfarbstoffe gelten können,

¹⁾ Auszug aus den Nachrichten der Königl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen. Math.-phys. Klasse 1905, Heft 1.

²⁾ Vergl. hierzu und zu dem Folgenden: diese Berichte 37, 1095 [1904].

³⁾ Gelegentliche abfällige Aeusserungen von Jordis (Zeitschr. f. organ. Chem. 44, 200 [1905]) kann ich nicht als ernsthafte Einwände anerkennen.