

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.

gewählt; wir sind für die Ueberlassung dieser Farbstoffe der Fabrik von Leopold Cassella & Co., Frankfurt a/Main, zu Dank verpflichtet.

1. Dialyse der Lösungen von Immedialfarben. Unterwirft man Lösungen von Immedialfarbstoffen in Schwefelalkalilaugen einer 10—14-tägigen Dialyse, so gelingt es, reine colloïdale Lösungen dieser Stoffe zu erhalten. Es wurden folgende Lösungen von nachstehendem Gehalt pro Liter angewandt.

	Farbstoff:	Soda, calc.:	Natriumsulfid, kryst.:
Immedialdirectblau B pat.	7 g	1 g	8 g
Immedialbordeaux G conc.	6 »	3 »	6 »
Immedialschwarz N N conc.	6 »	5 »	8 »
Immedialgelb D pat.	6 »	3 »	6 »

Die dialysirten Lösungen waren, abgesehen von dem stark getrübbten Immedialgelb, klar und zum Theil über ein halbes Jahr haltbar. Zur Gehaltsbestimmung wurden je 100 ccm auf dem Wasserbade eingedampft und der bei 100° getrocknete Rückstand gewogen. Es enthielten:

100 ccm Immedialdirectblau:	0.096 g,
100 » Immedialbordeaux:	0.076 »
100 » Immedialschwarz:	0.109 »

2. Ultramikroskopische Prüfung. Die isolirten colloïdalen Lösungen unterschieden sich ausser Immedialgelb makroskopisch nicht von gewöhnlichen Lösungen. Ultramikroskopisch bemerkte man in verdünnten Lösungen einen mehr oder minder deutlichen Lichtkegel. Einzeltheilchen waren nur in ganz unwesentlichen Mengen vorhanden; technische, also salzhaltige Lösungen von Blau und Schwarz boten dasselbe Bild; in einer derartigen 1:250 verdünnten Bordeauxlösung waren indessen zahlreiche Theilchen in deutlicher Bewegung und von nahezu gleicher Grösse und gelblich-weisser, nicht besonders charakteristischer Farbe ihrer Beugungsscheibchen erkennbar.

3. Einwirkung von Elektrolyten. Reine colloïdale Lösungen von Immedialfarben zeigen gegen Elektrolyte die gleiche Empfindlichkeit wie andere Lösungen dieser Art: Die Fällungskraft des Elektrolyten wächst mit der Valenz des Kations; Nitrate fällen weniger stark als Chloride. In der folgenden Tabelle sind die Resultate verzeichnet, die erhalten wurden, als je 5 ccm der dialysirten Farbstofflösungen mit je 0.2 ccm $\frac{1}{2}$ -äquivalentnormaler Elektrolytlösungen gemischt und einige Stunden sich selbst überlassen worden waren. Kürzere Zeiten

und grössere Salzmengen gaben weniger differente Ergebnisse. Es bedeutet:

- + Trübung,
 ++ beginnende Flockung; langsames Absetzen,
 +++ völlige Flockung; völliges Absetzen.

Ein geklammertes Zeichen bedeutet denselben Effect in abgeschwächtem Maasse.

	Immedial-Directblau	-Bordeaux	-Schwarz
NaCl	+	(+)	(+)
KCl	++	++	+
BaCl ₂	+++	+++	+++
AlCl ₃	+++	+++	+++
KNO ₃	+	(+)	(+)

4. Convectionsversuche. Colloïdale Lösungen von Immedialfarben sind, wie alle colloïdalen Lösungen, in elektrolytischem Sinne gesprochen, nahezu Isolatoren; dagegen erleiden sie unter dem Einflusse des elektrischen Stromes eine convective Ueberführung in Folge einer Potentialdifferenz zwischen Colloïdtheilchen und Lösungsmittel. Um dies zu zeigen, wurden in einem 250 ccm fassenden Ueberführungsapparate, der eine getrennte Entnahme von Kathoden- und Anoden-Flüssigkeit gestattete, die auf das 10-fache verdünnten elektrolytfreien Lösungen während 22—24 Stunden zwischen Platinblechelektroden der Einwirkung eines Starkstromes von 110 Volt unterworfen und die Verschiebung des Farbstoffgehaltes colorimetrisch ermittelt.

	+ Flüssigkeit	— Flüssigkeit	Mittel	urspr. Gehalt
Immedialdirectblau	0.0133 pCt.	0.0050 pCt.	0.0092 pCt.	0.0096 pCt.
Immedialbordeaux	0.0097 »	0.0014 »	0.0071 »	0.0076 »
Immedialschwarz	0.0156 »	0.0062 »	0.0109 »	0.0109 »

5. Einwirkung von Hydrosolen. Nach diesem Befunde stand zu erwarten, dass positiv geladene Colloïde die Immedialfarben aus ihren dialysirten Lösungen fällen, negative sie intact lassen würden. Aus den Resultaten der nachstehenden Tabelle ersieht man, dass, abgesehen von zwei Fällen einer eigenartigen Wirkung des sehr empfindlichen Vanadinpentoxyds — die Mischungen erstarrten alsbald zu einer durchsichtigen Gallerte — diese Erwartung scharf erfüllt wird. Bei der Ausführung der Versuche verwandte man je 2 ccm Farbstofflösung und wechselte, um die günstigen Fällungsbedingungen nicht zu übersehen, die Menge des zuzusetzenden Colloïds nach Bedarf.

		Immedial-Directblau	-Bordeaux	-Schwarz
Fe ₂ O ₃ . . .		++	++	+
ZrO ₂ . . .	+ } Colloïde	+++	+++	++
ThO ₂ . . .		(++)	++	+
Cr ₂ O ₃ . . .		+++	+++	+++
Al ₂ O ₃ . . .		++	(+++)	+
Pt		0	0	0
Sb ₂ S ₃ . . .	- } Colloïde	0	0	0
Berliner Blau		0	0	0
Vd ₂ O ₅ . . .		gallertartig	gallertartig	0
SnO ₂ . . .		0	0	0

Der Eintritt der völligen gegenseitigen Ausfällung entgegengesetzt geladener Colloïde ist an ein bestimmtes günstiges Mengenverhältniss der Reagentien geknüpft. Derartige Fällungsoptima wurden für die Combinationen: Immedialdirectblau: ZrO₂ und Immedialbordeaux: ZrO₂ aufgesucht.

ZrO ₂ in ccm	Immedial-Directblau	-Bordeaux
0.2	(+)	+
0.4	+	(++)
1.0	++	++
2.0	+++	+++
5.0	(++)	++
2.0 ¹⁾	(+)	+

6. Ausfärbeversuche. Die Adsorptionsverbindungen von Immedialfarben und Baumwolle mussten nach den in der voranstehenden Mittheilung niedergelegten Erfahrungen in ihrer Zusammensetzung abhängig von der Concentration der Färbeflotte sein. Es wurden, um dies zu prüfen, mit verschiedenen concentrirten Farbstofflösungen quantitative Ausfärbeversuche ausgeführt, bei welchen der Zuschlag an Natriumcarbonat, Natriumsulfid und Natriumchlorid dem Farbstoffgehalt proportional gehalten wurde. Den gewählten Farbconcentrationen von Immedialdirectblau entspricht ein Kochsalzzuschlag von 0.7 pCt., denjenigen von Immedialschwarz NN conc. ein solcher von 1.7 pCt. Verdünnte Lösungen von Immedialfarben mit den für concentrirte Lösungen berechneten Zuschlagmengen sind nicht kochbeständig. Es scheint im allgemeinen gleichgültig zu sein, ob nach erfolgter Ausfärbung die Probe zum colorimetrischen Vergleich aus der heissen Flotte, aus der erkalteten Flotte oder aus der 20 Stunden mit der Faser in Berührung gelassenen Flotte entnommen wird.

¹⁾ einer 10-fach stärkeren Concentration.

Immedialdirectblau gegen Baumwolle.

Je 4 g Baumwolle, je 200 ccm Flotte.

g Farbstoff	g zurückgeblieben	g aufgenommen
0.28	0.21	0.07
1.12	0.82	0.30
1.40	1.04	0.36

Immedialschwarz NN conc. gegen Baumwolle.

Je 4 g Baumwolle, je 200 ccm Flotte.

g Farbstoff	g zurückgeblieben	g aufgenommen
0.060	0.030	0.030
0.30	0.142	0.158
0.60	0.267	0.333

Qualitative Versuche zeigten, dass die Hydrogele von Al_2O_3 , ZrO_2 , Fe_2O_3 , SnO_2 in den Adsorptionsversuchen die Faser substituieren können, und zwar wird der Farbstoff im allgemeinen in der Kälte vollständiger als in der Kochhitze niedergeschlagen. Technische Lösungen und dialysirte Lösungen zeigten bei diesen Orientierungsversuchen kaum Unterschiede. Dagegen wurde bei quantitativen Ausfärbevergleichen von dialysirten mit technischen Lösungen auf Baumwolle deutlich, dass jene, da sie ja frei von Zuschlägen Lösungen eines irreversiblen Colloids darstellen, entweder in reinem Zustande kaum färben, oder schon bei geringem Kochsalzzusatz vollkommen sedimentiren, dass also hierin diese Farbstofflösungen wiederum weitgehende Analogie mit den irreversiblen, anorganischen Colloiden aufweisen.

Göttingen und Clausthal i. H.

523. W. Dieckmann und Heinrich Kämmerer: Ueber das Verhalten der Blausäure gegen Phenylisocyanat.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 12. August 1905.)

Im Anschluss an die Versuche über das Verhalten von 1.3-Dicarbonylverbindungen gegen Phenylisocyanat¹⁾ haben wir das Verhalten der Blausäure gegen das gleiche Reagens studirt und sind dabei ganz analogen Erscheinungen wie bei jenen begegnet.

Blausäure wirkt ebenso wie Acetessigester und seine Analogen unter völligem Ausschluss von Alkali oder alkalisch wirkenden Agentien

¹⁾ W. Dieckmann, J. Hoppe und R. Stein, diese Berichte 37, 4627 [1904].