

welches die Grundlage des Reducionsvorganges an der Kathode bildet. Das Vorhandensein eines derartig zusammengesetzten Ions in gesättigten Lösungen von Carbonaten folgt aus der Bildung von Percarbonaten in diesen Lösungen unter den geeigneten Bedingungen. In Uebereinstimmung mit der Ansicht von der Reduction des $\text{NH}_4 \cdot \text{CO}_3$ -Ions stehen die Ergebnisse jener Versuche, in deren Verlaufe die kalt gesättigte Ammoniumcarbonatlösung — auf das Fünf- resp. das Zehnfache ihres Volumens verdünnt wurde. Die Bildung von Ameisensäure konnte in diesen Fällen nur ein einziges Mal in Spuren nachgewiesen werden. Eine gewichtige Schwierigkeit erwächst jedoch dieser Ansicht in dem Ausbleiben von Ameisensäure bei der Elektrolyse kalt gesättigter Natriumcarbonatlösungen. Somit scheint wohl der Schluss am nächstliegenden, dass das HCO_3 -Ion zwar der kathodischen Reduction unterliegt, jedoch dass noch andere Factoren die elektrolytische Bildung der Ameisensäure aus Salzen der Kohlensäure mitbedingen, die im speciellen Falle der ammoniakalischen Ammoniumcarbonatlösung, in Folge der complicirten Dissociationsverhältnisse nicht von vornherein festzustellen sind.

Die vorliegende Veröffentlichung trägt mehr den Charakter einer vorläufigen Mittheilung. Denn über eingehende Versuche, in deren Verlaufe die Spannung an der Kathode durch Compensation gemessen und die quantitative Ausbeute an Ameisensäure bestimmt werden soll, wird an anderer Stelle ausführlich berichtet werden.

724. Wilhelm Biltz: Beiträge zur Theorie des Färbevorganges. IV. Mittheilung: Zur Kenntniss der Farblacke¹⁾.

(Gemeinschaftlich mit Kurt Utescher.)

(Eingeg. am 2. December 1905; mitgeth. in d. Sitzung von Hrn. W. A. Roth.)

Die Möglichkeit, dass in den Farblacken andere als salzartige Körper vorliegen, ist bisher, wenn auch wohl erwogen, so doch noch nicht zum Gegenstande besonderer experimenteller Prüfung gemacht worden. Vielmehr gingen die Forscher, welche sich mit ihrer Untersuchung beschäftigten, unmittelbar von dieser allerdings naheliegenden Voraussetzung, der Salznatur der Lacke, aus. So konnte Liebermann²⁾ die von ihm aufgefundene Regel, nach welcher die Fähigkeit

¹⁾ Auszug aus den Nachrichten der Königl. Gesellsch. d. Wiss. zu Göttingen; math.-phys. Klasse 1905, Heft 3. Vergl. die früheren Mittheilungen: diese Berichte 37, 1766 [1904]; 38, 2963, 2973 [1905].

²⁾ Diese Berichte 26, 1574 [1893].

der Alizarinfarbstoffe zur Lackbildung von der Stellung der Hydroxylgruppen im Farbstoffmolekül abhängt, dadurch dem Verständniss näher bringen, dass er auf die Entstehungsmöglichkeit gewisser, aus Metall-, Sauerstoff- und Kohlenstoff-Atomen bestehender Ringe hinwies. Wie indessen Liebermann betonte, und wie dies besonders gegenüber den Ergebnissen der Arbeiten von C. O. Weber¹⁾, sowie von Suida und Liechti²⁾ über die Lacke gilt, ist es noch in keinem einzigen Falle gelungen, die stöchiometrische Zusammensetzung eines typischen Lackes festzustellen, sodass eine Constitutionsbetrachtung bei diesen Stoffen also von vornherein auf schwachen Füßen ruht. Denn dass die aus Gemischen stöchiometrisch berechneter Mengen erhaltenen Lacke wiederum stöchiometrisch stimmende Analysenzahlen liefern, dürfte als Beweis für die Existenz entsprechend zusammengesetzter Salze nicht wohl zu vertheidigen sein.

Unsere Versuche erstreckten sich auf einige aus Farbstoffen und Metalloxyden zusammengesetzte Lacke.

Zwischen den drei für die Vereinigung zweier Stoffe hier in Frage kommenden Möglichkeiten: Bildung einer flüssigen oder festen Lösung, Bildung einer Adsorptionsverbindung und Bildung einer chemischen Verbindung kann unter Umständen exact durch Untersuchung der Abhängigkeit der Zusammensetzung des entstandenen Gebildes von der Concentration der Componenten entschieden werden³⁾. Bei constant gehaltener Menge eines als Fixationsmittel dienenden Oxydhydrates und bei wachsender Concentration der dargebotenen Farbstofflösung wird in den beiden ersten Fällen die Farbstoffaufnahme continuirlich wachsen. Im dritten Falle handelt es sich um die Ausbildung eines im Sinne der Phasenregel vollständigen, heterogenen Gleichgewichtes aus zwei unabhängigen Bestandtheilen (Beize und Lack) und einer flüssigen Phase (Farbstofflösung); der Vorgang wäre demnach durchaus mit der gewissermaassen paradigmatischen Bildung von Calciumcarbonat aus Calciumoxyd und gasförmigem Kohlendioxyd vergleichbar, wenn der Beize das Calciumoxyd, dem Farbstoffe das Kohlendioxyd und dem Lacke das Carbonat entspricht. Bei einer, der früher (Mittheilung II) gewählten gleichen, graphischen Darstellung der Versuche würde demnach, Salzbildung vorausgesetzt, eine Absättigungcurve entstehen, die zunächst der Ordinatenaxe in einem von der hydrolytischen Zersetzung des Lackes abhängigen Abstände parallel läuft und nach Ueberschreitung des Absättigungspunktes unter scharfem

¹⁾ Dingler's polyt. Journal 289, 160, 186.

²⁾ Mitth. des technolog. Gewerbe-Museums in Wien 2, Mai 1885.

³⁾ Vergl. Wilhelm Biltz, Chem.-Ztg. 29, 325 [1905].

Knick in ein der Abscissenaxe paralleles Stück überlegt, dessen Abstand von dieser die **Zusammensetzung des gebildeten Lackes ausdrückt**.

Die Technik der Versuche war die gleiche wie früher. Die durch Fällung von Salzlösungen mit Ammoniak bereiteten und durch Decantiren bis zum Verschwinden jeweils charakteristischer Reactionen innerhalb der Waschlüssigkeiten ausgewaschenen Oxydhydrate wurden entweder in der Kälte mit den Farbstofflösungen geschüttelt oder mit diesen unter Rückfluss gekocht. In jedem Falle überzeugte man sich, dass die Farbstofflösungen selbst unter gleichen Bedingungen unverändert blieben, dass ferner innerhalb der angewandten Zeiten die Anfärbung praktisch vollendet, und dass schliesslich von dem gebildeten Lacke nichts durch »Peptisirung« in Lösung gegangen war. Die quantitative Bestimmung der in der Flotte zurückgebliebenen Farbstoffe geschah durch colorimetrischen Vergleich, wobei die früher¹⁾ angegebenen Vorsichtsmaassregeln: Erzielung gleicher Farbnuance durch Zusatz von Natronlauge, eventuelle Reinigung der Lösungen von suspendirten Theilchen mittels Filtration durch Thon²⁾, schnelles Arbeiten bei leicht veränderlichen Lösungen sorgfältig inne gehalten wurden.

Eine Schwierigkeit lag in dem Umstande, dass gerade die einfachen Beizfarbstoffe in Wasser so gut wie unlöslich sind. Man war daher auf die Prüfung alkalischer oder alkoholischer Farbstofflösungen, sowie auf die Untersuchung einiger der allerdings complicirter zusammengesetzten, neueren, wasserlöslichen Beizfarbstoffe beschränkt.

Das Hauptergebniss der Versuche ist, dass die Lacke je nach der Verschiedenheit der Lackbildner theils chemische, theils Adsorptionsverbindungen sein können. Am deutlichsten markiren sich diese beiden Gegensätze an folgenden zwei Beispielen:

1. Alizarin in alkalischer Lösung gegen Eisenoxyd.

A. Je 2.220 ccm Eisenoxydhydrogel = 0.1141 g Fe_2O_3 wurden 6—8 Stunden lang mit je 200 ccm einer Lösung variabler Mengen Alizarin in 0.8-proc. Natronlauge geschüttelt.

Anfangs- concentration	End- concentration	g aufgen. Farbstoff pro 1 g Oxyd
0.0050	0.00114	0.0677
0.0075	0.00201	0.0964
0.010	0.00234	0.134
0.020	0.00242	0.308
0.040	0.00261	0.655
0.060	0.00281	1.01
0.10	0.00326	1.695
0.15	0.00369	2.57

¹⁾ Diese Berichte 38, 2965 Anmerk. [1905].

²⁾ Hierbei muss natürlicherweise der zuerst filtrirende Antheil verworfen und im übrigen controllirt werden, ob nicht durch die weitere Filtration eine Konzentrationsänderung eintritt.

Wie die Spalte 2 zeigt, stellen sich im Gegensatze zu allen bisherigen Versuchen für stark variirende Anfangsconcentrationen (0.0075—0.060 pCt.) nur wenig von einander verschiedene Endconcentrationen ein.

B. Durch steigenden Alkalizusatz (1-proc. Natronlauge) wird die Endconcentration, wie die folgende Tabelle zeigt, ein wenig erhöht.

0.010	0.0027	0.128
0.020	0.0027	0.303
0.060	0.00321	0.995
0.080	0.00343	1.34
0.10	0.00370	1.69

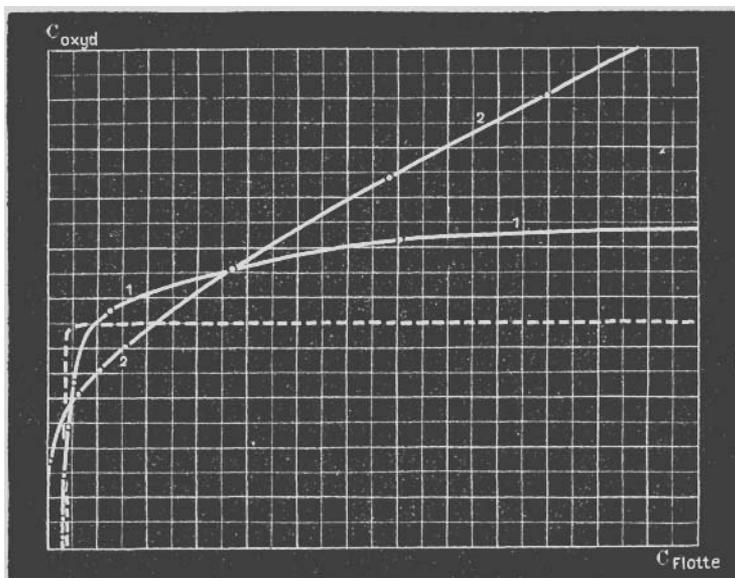
C. Einen vollständigen Ueberblick über die Absättigung des Eisenoxydhydrogels liefert die nächste Versuchsreihe, in welcher zur Erzielung eines relativ stärkeren Ueberschusses an Farbstoff nur die Hälfte des, übrigens einem anderen Präparate entstammenden, Eisenoxydhydrogels (je 1.025 ccm = 0.05818 g Fe_2O_3) verwandt wurde.

0.010	0.003125	0.236
0.020	0.00314	0.579
0.045	0.00355	1.425
0.075	0.00417	2.44
0.10	0.005175	3.27
0.15	0.0125	4.73
0.25	0.07075	6.16
0.35	0.159	6.57

Die in der Curventafel auf S. 4147 enthaltene graphische Darstellung dieser Ergebnisse (1.) zeigt auf's deutlichste, dass hier eine Realisirung des einleitend an dritter Stelle besprochenen Falles, also eine Salzbildung, vorliegt. Der Abstand der Verticalen von der Ordinatenaxe ist der Ausdruck für den Betrag der Dissociation des Ferrializarates in Eisenoxydhydrat und Natriumalizarat und wächst, wie die Versuchsreihe B zeigt, ganz im Einklange mit dieser Interpretation mit steigender Alkalität der Lösung. Ein deutlich ausgeprägter Knick zeigt die Ueberführung des gesammten Substrates in eine gesättigte chemische Verbindung an und zwar, wie der Abstand dieses Punktes von der Abscissenaxe lehrt, einer solchen aus einem Molekül Fe_2O_3 und drei Molekülen Alizarin. Dass von hier ab die Curve nicht der gestrichelten Horizontalen folgt, sondern, wenn auch nur schwach, weiter ansteigt, deutet darauf hin, dass das entstandene Alizarat vermöge seiner amorphen Beschaffenheit durch Adsorption noch weitere Farbstoffmengen nach bekannter Gesetzmässigkeit zu binden vermag; die in den verdünntesten Lösungen erhaltenen (Serie A), übrigens nur unwesentlich von der erwarteten Verticalen entfernten Werthe lassen

vielleicht auf noch unvollkommene Erreichung des sich innerhalb dieser Concentration nur äusserst langsam einstellenden Gleichgewichts schliessen.

Im ganzen deutet die dem idealen, durch die gestrichelte Linie ausgedrückten Verlauf sich gut fügende Curve mit unleugbarer Schärfe



1. $C_{Flotte} \times 100$; $C_{Oxyd} \times 1$. 2. $C_{Flotte} \times 200$; $C_{Oxyd} \times 10$.

auf die Existenz der erwähnten Verbindung, wodurch ein Beweis und, wie vielleicht zu betonen richtig ist, der erste Beweis für die Bildung eines bestimmten Ferrializarates geliefert ist. Ausserdem werden durch einen Vergleich mit dieser Curve frühere und die folgende von ausgesprochen kontinuierlichem Verlaufe gewissermaassen ex contrario als Adsorptionscurven charakterisirt.

2. Alizarinroth SW gegen Chromoxyd.

Je 5.460 ccm Chromoxydhydrogel = 0.1106 g Cr_2O_3 wurden mit je 200 ccm wässriger Farbstofflösung 1.5 Stunden lang gekocht.

g aufgenommenen Farbstoff

Anfangsconc	Endconc.	pro 1 g Oxyd		Differenz in pCt.
		Gef.	Ber.	
0.010	0.00034	0.175	0.147	+ 16
0.020	0.0031	0.306	0.306	0
0.025	0.0052	0.358	0.364	- 1.65
0.030	0.00776	0.402	0.416	- 3.4
0.050	0.01375	0.565	0.558	+ 1.2
0.075	0.0341	0.740	0.681	+ 8.0
0.10	0.0500	0.904	0.774	+ 14.4
0.50	0.417	1.50	1.57	- 4.6

Die graphische Darstellung dieser Versuchsreihe (2.) lässt kaum einen Zweifel über den Adsorptionscharakter der Erscheinung. Noch mehr beweist einen solchen der Umstand, dass sich die Resultate, wie die Zahlen der Spalten 4 und 5 zeigen, leidlich durch die für Adsorptionsvorgänge so häufig anwendbare Interpolationsformel $\frac{C_{Oxyd}^n}{C_{Flotte}}$ = K darstellen lassen, wenn $n = 3$ und $K = 2.1$ gesetzt wird.

Weitere Versuche, Eisenoxyd mit Alizarin in ammoniakalischer oder alkoholischer Lösung oder mit einer rein wässrigen Lösung von Säurealizarinblau oder schliesslich Aluminiumoxyd mit alkoholischer Galleinlösung zu färben, lieferten kein eindeutiges Ergebniss. Die Absättigungscurven steigen zunächst stark und endigen in ihrem oberen Theile in ein nahezu horizontales Stück, dessen Abstand von der Abscissenaxe sich indessen nicht zur Aufstellung einer bestimmten Formel auswerthen lässt. Ebenso wenig kann man aus dem Vergleiche der Werthe dieser scheinbaren Absättigung mit solchen, die bei Versuchen mit Eisenoxyd und alkoholischem Alizarin gelb GGW, Tuchroth GA und Tuchroth 3GA erhalten werden, schliessen, dass die Mengen der von einem Mol Oxyd aufgenommenen Farbstoffe in irgend einem bestimmten Aequivalentverhältniss stehen, wie dies bekanntlich Knecht in gleicher Versuchsanordnung für andere Fälle zu zeigen versucht hat.

Besonders beweisend, dass sicherlich der colloïdale Zustand von Beize und Farbstoff für die Lackbildung von erheblicher Bedeutung ist, gestaltete sich schliesslich eine Versuchsreihe, durch welche der Einfluss bestimmt wurde, den die nach der Art der Herstellung verschiedene Beschaffenheit des Hydrogels auf die Farbstoffaufnahme ausübt.

Es wurden zwei Präparate von Eisenoxyd verwandt, deren eines schon für die vorhergehenden Versuche gedient hatte, eine rein braune Farbe besass und sich auch mikroskopisch bei schwacher Vergrösserung als ein nahezu homogener Brei erwies. Das zweite Präparat war 10 Tage lang unter anfänglich häufiger Zugabe von Ammoniak mit siedendem Wasser ausgewaschen worden und hatte eine hell gelb-rotbe Farbe und körnige Structur angenommen. Beide Präparate wurden beim Ausfärben mit alkoholischen Farbstofflösungen völlig gleich behandelt, waren aber, wie man sieht, in ihrer Wirkung ganz verschieden.

Farbstoff	Anfangsconcentration	Endconcentration	Farbstoff von 1 g Oxyd gebunden		
			a) körniges Präparat	b) gelatinöses Präparat	a : b
Alizarin	0.060	0.04615	0.04900	0.300	1 : 6
Gallein	0.150	0.14100	0.03325	0.377	1 : 11
Alizarin gelb GGW	0.100	0.08110	0.06685	0.631	1 : 9.5

Die Frage nach der Natur der Lacke ist demnach von einer Entscheidung a priori weit entfernt, vielmehr überhaupt keiner so einheitlichen Beantwortung fähig, wie sie bei den substantiven Färbungen möglich war. Die unter Umständen nachweisbaren echten, aus Farbstoff und Oxyd bestehenden Salze vermögen gemäss ihrer colloidalen Beschaffenheit noch weitere Farbstoffmengen durch Adsorption zu binden. Unter anderen Verhältnissen tritt eine Salzbildung entweder überhaupt nicht ein, sodass man den Eindruck eines reinen Adsorptionsvorganges erhält, oder sie wird durch diesen mehr oder minder verschleiert.

725. A. Wohl und M. S. Losanitsch: Ueber die Benutzung der Luftabsorption nach Dewar für die Destillation im hohen Vacuum und eine verkürzte Form des MacLeod'schen Vacuummessers.

[Mittheilung aus dem organ.-chem. Laborat. der Techn. Hochschule Danzig.]

(Eingegangen am 14. December 1905.)

Die Vortheile, welche die Destillation im stark luftverdünnten Raume bietet, sind nicht nur Ursache zahlreicher Modificationen und Verbesserungen an den umständlichen und ziemlich langsam wirkenden Quecksilberpumpen gewesen, sondern haben auch auf die Vervollkommnung der Kolbenpumpen gewirkt, und endlich darauf, dass in letzter Zeit noch andere Methoden zum Herstellen hoher Luftverdünnung gesucht und gefunden wurden.

E. Fischer und Harries¹⁾ haben zuerst bei der Benutzung der Oelvacuumpumpe die Einschaltung einer mit flüssiger Luft gekühlten Vorlage empfohlen. E. Erdmann²⁾ hat dann ein Verfahren angegeben, die Luft der zu evacuierenden Gefässe schnell und vollständig durch Kohlensäure zu verdrängen, und diese durch Kühlen an einer dafür eingerichteten Stelle des Apparates mit flüssiger Luft zum Erstarren zu bringen, wodurch Vacuum entsteht. Die höchste auf diese Weise erzielte Verdünnung entsprach einem Druck von 0.026 mm, was das Bedürfniss der Vacuumdestillation ja schon übersteigt. Diese Methode fordert aber ganz reine Kohlensäure (die technische ist unbrauchbar), kann nicht Anwendung finden, wenn sich die zu destillirenden Körper mit Kohlensäure verbinden und setzt eine ausgezeichnete Dichtung aller

¹⁾ Diese Berichte 35, 2158 [1902].

²⁾ Diese Berichte 36, 3456 [1903].