

Zusammenfassung.

Es wurde versucht, aus den Verbrennungswärmen von Phenylazid und Azido-essigsäure-äthylester durch Subtraktion der „Wärmewerte“ für die angelagerten Gruppen C_6H_4 und $CH.COOC_2H_5$ die Zersetzungswärme der reinen, flüssigen Stickstoffwasserstoffsäure abzuleiten. Als Zersetzungswärme wurde, allerdings mit rund 5% Unsicherheit, mindestens 67 kcal erhalten, während sich aus den Daten von Berthelot für eine verdünnte Lösung etwa 53 kcal berechnet.

Einige Verbrennungs- und eine Verdampfungswärme von aromatischen und aliphatischen Äthylestern wurden als Hilfsgrößen bestimmt, um jene „Gruppenwerte“ (718.9 und 477.2 kcal) abzuleiten.

Die Bildungswärme von Phenylazid ist um etwa 70 kcal negativer als die von Benzol, diejenige von Azido-essigsäure-äthylester um etwa 77 kcal kleiner als die von Äthylacetat.

Die Tatsache, daß bei der Verbrennung von Azido- und auch Diazoverbindungen abnorm große Mengen Salpetersäure auftreten, wird energetisch diskutiert. Eine primäre Abspaltung von 2 N_2 aus 2 Molen Azidoverbindung würde mehr als doppelt soviel Wärme liefern, wie zur Aufspaltung von so viel $N_2 + O_2$ in die Atome notwendig ist, daß das beobachtete Plus an HNO_3 entstehen könnte.

Braunschweig, den 19. März 1929.

182. Wolfgang Ostwald: Über Peptisation von Farbstoffen durch Neutralsalze.

(Eingegangen am 19. März 1929.)

1. Während bei kolloiden Farbstoffen (Kongorot, Kongorubin usw.) koagulierende Wirkungen von Neutralsalzen wohlbekannt sind und der Umschlag rot \rightarrow blau des Kongorubins bei Salzzusatz weitgehend denselben Gesetzmäßigkeiten gehorcht wie der entsprechende Umschlag des Goldes¹⁾, ist die entgegengesetzte peptisierende Wirkung dieser Zusätze anscheinend noch wenig beobachtet worden. Der Verfasser kennt nur einige Angaben von R. Haller und A. Nowak²⁾, welche die löslichkeits-steigernde Wirkung von Neutralsalzen z. B. beim Baumwollgelb beschreiben. Im folgenden sei ein besonders typischer Fall einer solchen Peptisation bzw. Dissolution³⁾ eines Farbstoffes beschrieben, der noch bemerkenswert erscheint dadurch, daß diese Dispersitäts-Erhöhung ebenfalls mit einem intensiven (hypsochromen) Farbumschlag verknüpft ist.

2. Stellt man sich die freie Farbsäure des Kongorots her durch Fällung des bekannten Natriumsalzes mit Mineralsäuren und ausgiebiges Waschen des blauschwarzen Niederschlags (evtl. Dialyse und Elektrodialyse), so ist dieser Niederschlag bekanntlich in Wasser unlöslich. Wohl aber ist er löslich in ca. 0.5-n. Lösungen z. B. von KCl oder $MgCl_2$, von denen er mit roter Farbe aufgenommen wird. Doch einfacher und demonstrativer wird diese peptisierende bzw. dissolvierende Wirkung beobachtet, wenn man vom Farbsäure-Sol ausgeht.

¹⁾ Wo. Ostwald, Kolloidchem. Beih. **10**, 179 [1919], **11**, 74 [1919], **12**, 92 [1920] usw.

²⁾ R. Haller und A. Nowak, *ibid.* **13**, 86 [1920].

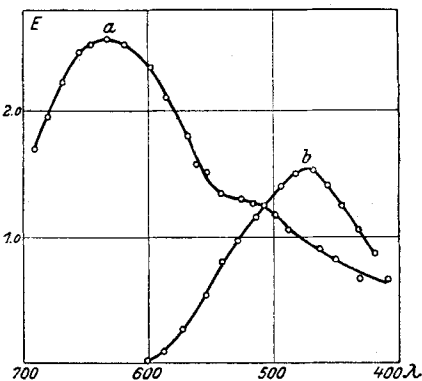
³⁾ Unter „Dissolution“ versteht man den Übergang eines micellar-dispersen Systems in ein molekular-disperses (z. B. beim Zusatz von Alkohol zu einem Mastix-Hydrosol, von HNO_3 zu einem Ag-Sol usw.).

Wie schon von Pelet-Jolivet und Wild⁴⁾, sowie W. M. Bayliss⁵⁾ beschrieben, tritt beim Auswaschen eines Kongosäure-Niederschlags ein Punkt ein, bei dem der Niederschlag als tiefblau gefärbtes Sol durch das Filter läuft. Wäscht man weiter aus, so wird die solbildende $[H^+]$ unterschritten, und die Peptisation hört auf. Die ersten und besonders die letzten Filtrate sind violett bis rötlich gefärbt; man wählt ein mittleres blaues Sol von nicht zu großer $[H^+]$, da die Empfindlichkeit gegenüber Neutralsalzen abnimmt mit steigender $[H^+]$. Die einer sehr kleinen $[H^+]$ entsprechenden violetten Sole sind andererseits so empfindlich, daß sie schon bei Zusatz einiger Tropfen Leitungswasser sich verfärben (Carbonat- und Sulfat-Ion), desgleichen beim Stehenlassen in gewöhnlichen Reagenröhren (Alkali aus dem Glas). Für vorliegende Versuche wurden nur ausgedämpfte Röhren aus Jenaglas benutzt, in denen das Sol wochenlang sich nicht spontan verfärbte.

Ein solches blaues Sol schlägt um nach rot bis gelbrot bei Zusatz neutraler Chloride, Jodide, Bromide, Chlorate, Nitrate, Sulfate usw. ein- und mehrwertiger Kationen in Konzentrationen von $< n$. Eine Ausnahme machen Ammoniumsalze (Chlorid, Nitrat, Sulfat), die eher eine bathochrome Farbverschiebung ergeben. Etwa vorhandene blaue Niederschlags-Flocken werden dabei gelöst. Im Ultramikroskop verschwinden die zahllosen gelben Teilchen des blauen Farbsäure-Sols.

In größeren Salz-Konzentrationen findet Flockung statt, und zwar je nach Farbstoff- und Salz-Konzentration in Form roter oder blauer Flocken. Es gibt also eine optimale mittlere peptisierende bzw. dissolvierende Neutralsalz-Konzentration.

3. Um diesen Farbumschlag quantitativ zu kennzeichnen, sind in beistehender Figur die Absorptionskurven im sichtbaren Spektrum eines solchen Sols vor und nach dem Umschlag wiedergegeben, aufgenommen mit dem Goldberg'schen Spektrodensographen⁶⁾. Kurve a zeigt das blaue Farbsäure-Sol, Kurve b dasselbe Sol nach Umschlag in $\sim 1-n$ NaCl. Man erkennt neben der allgemeinen Aufhellung (Sinken der allgemeinen Extinktion) die enorme hypsochrome Verschiebung des Absorptions-Maximums von $\lambda = 632$ zu $\lambda = 466$.



4. Weitere Einzelheiten, sowie zahlenmäßige Angaben werden anderweitig veröffentlicht werden. Eine kurze Mitteilung an dieser Stelle erschien gerechtfertigt wegen des Interesses, den dieser Effekt vielleicht für die Chemie der technischen Farbstoffe hat. Der Salz-Zusatz (NaCl, Na_2SO_4 etc.) zu technischen Farbstoffen erscheint in diesem Sinne keineswegs nur als „Verschnitt“ bzw. nur zur Regelung der Farbstoff-Aufnahme durch die Faser zu dienen. Vielmehr können die bekanntlich bis 75% und mehr gehenden Salz-Zusätze im Sinne vorliegender Beobachtungen unbedingt nötig sein, um z. B. bei substantiven Farbstoffen eine genügend große kolloide Löslichkeit herbeizuführen. Übrigens ist wohl jedem Fachgenossen bekannt,

⁴⁾ Pelet-Jolivet und Wild, Kolloid-Ztschr. **3**, 175 [1908].

⁵⁾ W. M. Bayliss, Kolloid-Ztschr. **6**, 23 [1910].

⁶⁾ siehe F. Weigert, Optische Methoden (Leipzig 1928), S. 201.

wie stark die Löslichkeit in Wasser bei der intensiven Reinigung, d. h. Entsalzung, von Farbstoffen wie Kongorot, Kongorubin, Benzopurpurin, Nachtblau, Baumwollgelb usw. herabsinkt.

5. Die vorliegenden Beobachtungen erklären auch gewisse Ausnahmen von einer Regel, die der Verfasser vor längerer Zeit aufgestellt hat⁷⁾, gemäß der Farbverschiebungen in kolloiden Systemen bei Teilchen-Vergrößerung bathochrom verlaufen. Zu dieser Regel, die ein Analogon der bekannten Nietzkischen Regel für das kolloide Gebiet ist, haben sich neben sehr zahlreichen Bestätigungen⁸⁾ anscheinend auch gewisse Ausnahmen ergeben, z. B. beim Sulfonycyanin, Pinachrom-Farbstoffen usw. Diese Farbstoffe schlagen bei Neutralsalz-Zusatz hypsochrom um. Da man bisher nur koagulierende, aber nicht peptisierende und dissolvierende Neutralsalz-Wirkungen auf Farbstoffe kannte bzw. in Rechnung zog, widersprachen diese Beispiele anscheinend der Regel. Voranstehende und analoge Versuche bei letzteren Farbstoffen zeigen, daß Neutralsalze auch peptisierend, d. h. dispersitäts-erhöhend, wirken können, so daß diese Ausnahmen der Regel doch gehorchen und sie erweitern.

6. Da diese hypsochromen Umschläge speziell der Kongosäure regelmäßig mit Auflösung oder Dispersitäts-Erhöhung verknüpft sind, erscheinen sie kolloidchemisch als Peptisationen oder Dissolutionen. Damit ist indessen nicht gesagt, daß rein chemische Faktoren hier etwa unbeteiligt wären. Die Ausnahmestellung der Ammoniumsalze weist bereits auf die Rolle chemischer Faktoren hin. Ferner liegt es nahe, das Verhalten von Farbsäuren mit dem der Amino-säuren zu vergleichen, wieweil letztere bekanntlich nach P. Pfeiffer besonders unter Löslichkeits-Erhöhung Neutralsalz-Verbindungen eingehen können. Versuche zur Darstellung solcher Neutralsalz-Verbindungen von Farbsäuren sind im Gang.

183. Yasuhiko Asahina und Setzujihara: Untersuchungen über Flechtenstoffe, V.¹⁾: Über die Konstitution der Thamnolsäure (I.).

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Tokyo.]

(Eingegangen am 18. März 1929.)

Die Thamnolsäure wurde zuerst von Zopf²⁾ in *Thamnotia vermicularis* entdeckt und als Erreger der Gelbfärbung des Thallus durch Alkali erkannt. Auch verschiedene *Cladonia*-Arten, wie *C. uncialis*, *C. sterepsilis*, *C. macilenta* v. *styracella* und *C. digitata*³⁾, die sich durch Alkali gelb färben, sind als thamnolsäure-haltig erkannt worden. Nach Hesse⁴⁾ besitzt die Thamnolsäure die Zusammensetzung $C_{20}H_{18}O_{11}$ und wird durch Erwärmen mit Barytwasser in Thamnolinsäure, $C_{16}H_{20}O_9$, Methylalkohol und Kohlensäure gespalten: $C_{20}H_{18}O_{11} + 3H_2O = C_{16}H_{20}O_9 + CH_3 \cdot OH + 3CO_2$. Ferner hat

⁷⁾ Wo. Ostwald, Kolloidchem. Beih. 2, 409 [1911].

⁸⁾ Eine besonders schöne Bestätigung ist z. B. die Farbverschiedenheit des molekular-dispersen und kolloiden Chlorophylls nach R. Willstätter.

¹⁾ I. Mitteil.: C. 1925, II 1765; II. Mitteil.: C. 1926, II 2728; III. Mitteil.: C. 1927, II 265; IV. Mitteil.: Journ. Pharmac. Soc. Japan No. 561, Nov. 1928.

²⁾ Hedwigia 1893, 66.

³⁾ Zopf, Die Flechtenstoffe, S. 265.

⁴⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 62, 430.