Erwägung, daß sich in der letzten Zeit mehr und mehr Beziehungen zwischen der chemischen Struktur und der kristallographischen Form herausgestellt haben, und daß wir nach der Gesamtheit unserer chemischen Kenntnisse annehmen müssen, daß die Kräfte, welche chemische Systeme (Verbindungen) im Gleichgewicht halten, von der Richtung im Raume abhängen, so müssen wir schließen, daß die kleinsten Massen irgend eines Stoffes, welche die individuellen Eigenschaften derselben noch nicht verloren haben, vektorial gebaut sind. Betrachten wir weiter die Tatsache, daß die weichen und selbstverständlich auch die flüssigen Kristalle, wie z. B. das oleinsäure Kalium sogar bei großen Dimensionen die Eigenschaft besitzen, sich bei unmittelbarer Berührung zu einem homogen kristallinen Ganzen zu vereinigen, so ist ersichtlich, daß die elementaren kristallinen Massen eine große Beweglichkeit besitzen können, ohne ihre vektoriale Verkettung zu verlieren. Auf Grund dieser Darlegung folgt also in theoretischer Beziehung:

5. Die kristallinische Struktur ist durch die innerliche Symmetrie der elementaren kristallinen Massen des Stoffes bedingt. Diese Symmetrie verschwindet nicht beim Uebergang in den flüssig-gasförmigen Zustand

(bei dem aber eine Umlagerung der Symmetrie stattfinden kann); nur zwingt die Steigerung der Beweglichkeit (oder der Weglängen) die kristallinen Massen von Richtungen, die parallel zu ihren Symmetrieelementen verlaufen, abzuweichen. Die Zähigkeit von Lösungen, welche große Mengen festen Stoffes enthalten und die Zähigkeit der Flüssigkeiten in der Nähe ihres Erstarrungspunktes wird bedingt durch das Bestreben der elementaren Massen, sich parallel zueinander zu bewegen, ein Bestreben, welches bei den betreffenden Druck- und Temperaturbedingungen nicht erfüllt werden kann. — Aus diesen Gründen müssen identische Bedingungen für den Uebergang gasförmig-flüssig sowie für den Uebergang flüssig-fest existieren.

Ganz im allgemeinen folgt noch aus diesen Untersuchungen, daß kolloide und kristalloide keineswegs zwei besondere Welten sind, sondern, daß zwischen ihnen selbst sowohl, als auch zwischen ihnen und den gasförmigen und flüssigen Zuständen der Materie, enge Beziehungen bestehen.

September 1905 — Mai 1907.

St. Petersburg. Chem. Labor. d. k. Berginstitutes
Kaiserin Katharina II.

Ueber den Einfluß von Salzen auf den Färbungsvorgang.

Von L. Pelet und L. Grand.

Durch die Arbeiten von Biltz¹⁾ wurde die Analogie zwischen dem Verhalten des Benzopurpurin, eines direkten Farbstoffes, und den Eigenschaften kolloider Lösungen besonders klargelegt, obschon man seit den Untersuchungen von Krafft bereits wußte, daß die direkten Farbstoffe sich im Zustand kolloider Lösung befanden. In der Tat liefern die sauren und basischen Farbstoffe Lösungen, die wesentlich von denen der direkten Farbstoffe verschieden sind; sie sind optisch leer und lassen sich nicht dialysieren.

Die verschiedensten Autoren, die sich mit Kolloiden beschäftigten (Perrin, Henry, Lottermoser etc.) haben die Meinung geäußert, daß die Kolloide eine ganz hervorragende Rolle bei der Fixierung von Farbstoffen durch die Faser

spielen müßten. Auch Freundlich und Losev gelangen mittels einer Reihe von Deduktionen zu dem Schlusse, daß der Färbungsvorgang als ein Fällungsvorgang von Kolloiden auf die Faser oder auf die Substanz, welche fähig ist, den Farbstoff zu adsorbieren, aufzufassen ist.

Wir haben nun versucht, diese Theorie in Bezug auf die Färbung durch Kristallponceau (einen sauren Farbstoff) und durch Methylenblau (einen basischen Farbstoff) zu verifizieren.

Man weiß, daß die Fällung kolloider Lösungen stark aktiviert (oder beschleunigt) wird durch den Zusatz polyvalenter Ionen mit entgegengesetzter Ladung. In diesem Sinne haben wir nun untersucht, wie die Färbung mittels Kristallponceau und Methylenblau durch Salze beeinflusst wird. Die Resultate sind in den folgenden Tabellen enthalten.

¹⁾ Biltz: Berl. Ber. 1905, S. 2963 etc.

Tabelle 1.

2 g Wolle in 200 ccm einer 0,5 ‰
Methylenblaulösung.

Zusatz zum Bad	Adsorbierte Menge in mg = x
0,3 g Na ₂ SO ₄	77,7
0,3 g Na ₂ HPO ₄	97,5
0,2 g Ba Cl ₂	68,7
2 Tropfen Pt Cl ₆ H ₃	79,2 (?)
ohne Zusatz	74,5

Der Wert 79,2 (für Platinchlorür) ist das Mittel aus mehreren Gehaltsbestimmungen mittels Kristallponceau. Wir betrachten diesen Wert als falsch, da die Titration stark von dem Platinchlorür oder der Chlorsäure oder durch beide gleichzeitig beeinflusst werden muß. Als Beweis hierfür kann die Farbe der Wolle, welche nach dem Entfernen aus dem Bad ein viel helleres Aussehen als die andern Proben hatte, angesehen werden.

Die Färbungen der Wolle nach Auswaschen und Trocknen verhielten sich folgendermaßen: Die Wolle im Bad mit Na₂ SO₄ hatte eine dunklere Färbung als die Probe ohne Zusatz; die Wolle mit Na₂ HPO₄ war noch dunkler als die vorhergehende und zeigte braunrote Reflexe (Bronzefarbe), wie sie bei den festen Kristallen des Methylenblaus bekannt sind. Im Gegensatz hierzu hatte die Wolle in Gegenwart von Ba Cl₂ eine viel hellere Färbung angenommen als die ohne Zusatz, und die in Gegenwart von Pt Cl₆ gefärbte Wolle war endlich noch viel heller.

Gehaltsbestimmungen, welche wir mittels der Methode von Knecht ausführten, gaben Resultate von analoger Beschaffenheit und gleicher Größenordnung; einige Resultate mit Kristallponceau sind in Tabelle 2 mitgeteilt.

Tabelle 2.

2 g Wolle in 200 ccm einer 0,5 ‰
Kristallponceaulösung.

Zusatz zum Bad	Adsorbierte Menge in mg = x
0,3 g Na ₂ SO ₄	11,4
0,3 g Na ₂ HPO ₄	0
2 Tropfen Pt Cl ₆	20 (!)
ohne Zusatz	13,1

In diesem Falle zeigen die Beobachtungen also das Gegenteil zum vorigen: Die Wolle ist deutlich weniger in Gegenwart von Na₂ SO₄ gefärbt und nur schwach rosa bei Zusatz von Na₂ HPO₄, während sie viel dunkler durch Zusatz von Pt Cl₆ gefärbt wurde. Ein Versuch mit Ba Cl₂ konnte darum nicht gemacht werden, weil dieses Salz das Kristallponceau aus seiner Lösung ausfällt.

Tabelle 3.

1 g kalziierte Kieselsäure in 200 ccm 1 ‰
Methylenblaulösung.

Zusatz zum Bad	Adsorbierte Menge in mg = x
0,2 g Na ₂ SO ₄	69,6
0,2 g Na ₂ HPO ₄	79,7
0,2 g Ba Cl ₂	64
ohne Zusatz	67

Tabelle 4.

1 g Kohle in 200 ccm einer 1 ‰
Kristallponceaulösung.

Zusatz zum Bad	Adsorbierte Menge in mg = x
0,2 g Na ₂ SO ₄	67,5
0,2 g Na ₂ HPO ₄	57,5
ohne Zusatz	70,1

Diese Resultate beweisen in der Tat, daß der Färbvorgang eine Fällung der Farbkolloide auf die Faser oder den adsorbierenden Körper ist.

Die Fällung des Methylenblaus, betrachtet als ein positives Kolloid, wird befördert durch Zusatz bivalenter Ionen (SO₄) und besonders durch trivalente negative Ionen (PO₄). In Gegensatz hierzu setzen die Ionen mit demselben Vorzeichen (das bivalente Ba und das tetravalente Pt) die Adsorption herab und zwar umso mehr, je höher die Valenz ist.

Auf der anderen Seite wird die Adsorption des Kristallponceaus, eines negativen Kolloids, herabgesetzt durch Ionen mit gleichen Vorzeichen, dem bivalenten SO₄ und vor allen Dingen dem trivalenten PO₄; umgekehrt wird dieselbe erhöht durch Ionen mit entgegengesetzten Vorzeichen.

Laboratoire de Chimie Industrielle de l'Université
de Lausanne.