Folgerungen daraus ziehen; als Ausnahme möchte ich auf eine unter der Leitung von A. Gockel kürzlich von J. Wojtaszewski ausgeführte Arbeit hinweisen²⁴⁾, in der gezeigt wird, daß die Neigung von Niederschlägen, bei ihrer Bildung aus Lösungen Uran X mitzureißen, ganz parallel geht mit ihrer Fähigkeit, Uran X zu adsorbieren, wenn sie außerhalb der Lösung hergestellt und dann in ihr geschüttelt werden. Ich habe mich durch Versuche überzeugt, daß diese Regel auch bei andern Radioelementen zutrifft; und da, besonders nach einer unlängst veröffentlichten Arbeit von K. Fajans und P. Beer²⁵⁾, die Bedeutung der chemischen Natur der Niederschläge für das Mitreißen der

²⁴⁾ J. Wojtaszewski, Ueber das Ausfällen einiger radioaktiver Stoffe aus wässrigen Lösungen (Freiburg 1913).

²⁵⁾ K. Fajans und P. Beer, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 46, 3486 (1913).

Radioelemente feststeht, würde eine Bestätigung der Regel an einem größeren experimentellen Material mit Notwendigkeit dazu führen, diese Adsorptionen nicht als rein physikalischen Vorgang aufzufassen, sondern in nahe Beziehung zu den Vorstellungen über chemische Affinität zu bringen²⁶⁾. Ueber die in dieser Richtung angestellte Untersuchung wird in einiger Zeit berichtet werden.

²⁶⁾ Daß z. B., wie ich beobachtet habe, aus einer Lösung von Thorium B und Thorium C durch BaSO_4 mehr Th B, durch Cu O mehr Th C adsorbiert wird, läßt sich auf Grund der Ansicht von Freundlich nicht erklären, zeigt aber (Thorium B = Blei, Thorium C = Wismut) einen deutlichen Zusammenhang mit dem chemischen Verhalten. Ob die andern für Adsorption charakteristischen Gesetzmäßigkeiten hier gelten und ob man demnach berechtigt ist, auch diese Erscheinungen mit dem gemeinsamen Namen „Adsorption“ zu bezeichnen, wird die nähere Untersuchung lehren.

Ueber die Zusammensetzung des Lackes, welcher auf dem baumwollenen Gewebe bei der Färbung mit basischen Farbstoffen gebildet wird.

Von A. Sanin (Kiew).

Die basischen Farbstoffe können, wie bekannt, auf dem baumwollenen Gewebe nicht unmittelbar fixiert werden; zur Fixierung dieser Stoffe muß man das Gewebe zuerst mit der Tanninlösung imprägnieren, darauf es mit der Brechweinsteinlösung oder einem anderen Antimonpräparat bearbeiten und nach diesen Operationen mit diesem oder jenem Farbstoff färben. Es werden also auf das Gewebe drei Substanzen aufgetragen, welche in eine bekannte Reaktion zwischen einander eintretend eine beständige Verbindung gegen verschiedene chemische Reagenzien bilden.

Die erwähnte Fixierungsmethode der basischen Farbstoffe auf der Baumwolle wurde vor fast 50 Jahren vorgeschlagen, aber trotzdem bleibt das Wesen des chemischen Prozesses der Färbungsmethode mit diesen Farbstoffen bisher noch unbekannt. In der technischen Literatur wurde die Frage: „Was für eine Verbindung sich zwischen dem Tannin, Brechweinstein und dem Farbstoffe auf der Baumwolle bildet?“ fast gar keiner Betrachtung unterzogen. Ganswindt spricht in seinem Buche „Die Gerbstoffe als Beizen“ die Meinung aus, daß das Wesen der Lackbildung auf der zwischen dem Tannin von Antimontannat und den Farbstoffen sich vollziehenden Wechselwirkung beruht. Diese Erklärung der Lackbildung wurde vor ca. 20 Jahren

ausgesprochen und bleibt, wie es scheint, bisher noch die einzige.

Für Lackbildung sind also notwendig drei Substanzen: das Tannin, der Brechweinstein und der basische Farbstoff. Wenn man diese drei Substanzen gleichzeitig zur Reaktion zu bringen und die Zusammensetzung der erhaltenen Niederschläge zu untersuchen unternimmt, so erweist sich, daß sie nicht beständig bleibt. Die Zahlen der Analyse schwanken in ziemlich breiten Grenzen in Abhängigkeit von verschiedenen Bedingungen¹⁾. Es ist wahrscheinlich, daß es sich hier um die Bildung von Adsorptionsverbindungen handelt. Die Ursache solcher Erscheinungen darf man in der Fähigkeit des kolloiden Tannins suchen, sich von den erhaltenen Niederschlägen adsorbieren zu lassen und wohl auch selbständige chemische oder Adsorptionsverbindungen mit dem Brechweinstein oder den Farbstoffen einzugehen.

Ich habe schon in früheren Arbeiten²⁾ darauf hingewiesen, daß das Tannin und basische Farbstoffe beständige chemische Verbindungen bilden, wenn in der Lösung ein Ueberschuß von Farbstoff vorhanden ist, und Adsorptions-

¹⁾ Diese Zahlen werden in einer besonderen Abhandlung mitgeteilt werden.

²⁾ Zeitschr. f. Farb.-Ind., Heft 6, 7 (1911)

verbindungen, wenn das Tannin im Ueberschuß ist. Dasselbe findet bei der gegenseitigen Reaktion des Tannins und des Brechweinsteins statt. Außerdem wurde von mir bemerkt, daß der Brechweinstein mit basischen Farbstoffen auch verschiedene Verbindungen gibt.

Es ergibt sich aus dem Angeführten, daß es für das Erhalten von beständigen chemischen Verbindungen notwendig ist, manche Bedingungen zu erfüllen, insbesondere die Substanzen in die Reaktion allmählich einzuführen und den Ueberschuß von Tannin in der Lösung zu vermeiden.

Der Prozeß der Lackbildung auf dem Gewebe in der Technik befriedigt gerade die oben angegebenen Bedingungen. Man imprägniert in der Tat das Gewebe zuerst mit Tanninlösung, darauf mit überschüssiger Brechweinsteinlösung, nachher wäscht man sorgfältig das Gewebe, um den in Reaktion nicht eingetretenen Brechweinstein zu entfernen. Nach meinen Untersuchungen bildet sich bei diesen Bedingungen (Abwesenheit des Tanninüberschusses, Reaktion in der Kälte, verdünnte Lösungen) eine beständige chemische Verbindung der Zusammensetzung $(C_{14}H_9O_9)_2SbOH$, welche man als einen Abkömmling der antimonigen Säure betrachten kann. Bei der weiteren Bearbeitung des Gewebes mit basischen Farbstoffen tritt das auf dem Gewebe aufgetragene antimongerbsaure Salz mit dem Farbstoffe in eine neue Verbindung ein.

Wenn man die Bildung von chemischen Verbindungen vermutet, so ergibt sich die Frage: Auf welche Weise findet die Vereinigung der Farbstoffe mit dem antimongerbsauren Salz statt? Ganswindt behauptet, daß der Farbstoff mit dem Tannin des gerbsauren Salzes in eine Verbindung eintrete. Nach meiner Meinung kann die Farbstoffbase mit dem Tannin des Antimontannats sich nicht vereinigen, da die Säureeigenschaften des Tannins durch das Antimon gesättigt werden. Es ist richtiger nach meiner Ansicht, die Vermutung zu machen, daß die Farbstoffbase die Säureeigenschaften des Hydroxyls der antimonigen Säure sättigt, d. h., daß sich eine Verbindung der antimonigen Säure, in welcher zwei Hydroxyle durch die Tanninreste und eines durch die Farbstoffbase ersetzt wird, bildet. Bei solcher Vermutung ist es unumgänglich notwendig, das Freiwerden der Mineralsäure des Farbstoffes anzunehmen. In der Tat gelang es mir, in dem nach der Färbung zurückgebliebenen und ganz erschöpften Bade die Salzsäure zu entdecken; der im Glas aber vorbereitete und gut abgewaschene Lack enthielt kein Chlor.

Diese vorläufigen Erfahrungen führen also zu dem Schlusse, daß das antimongerbsaure Salz in eine chemische Reaktion mit dem Farbstoffe eintritt, und daß diese Vereinigung in der beim Antimon stehenden OH-Gruppe vorgeht. Auf die letzte Schlußfolgerung weist auch folgender Versuch hin: Wenn das mit Tannin imprägnierte Gewebe in eine sehr starke Mischlösung des Brechweinsteins und des Kochsalzes eingetaucht wird, so wird das so vorbereitete Gewebe sehr wenig mit Farbstoffen gefärbt. Der Grund dieser Erscheinung ist der, daß sich bei der Tanninfixierung mit starker Brechweinstein- und Kochsalzlösung nicht das Salz $C_{14}H_9O_9)_2SbOH$, sondern ein Salz $C_{14}H_9(SbO)_2O_9$ bildet, was die Möglichkeit einer Reaktion dieses Salzes mit dem Farbstoffe ausschließt. Der angestellte Versuch hat dies vollkommen bestätigt. Zwei baumwollene mit Tannin imprägnierte Streifen wurden

1. in der Brechweinsteinlösung 7,5 g pro Liter und
2. in der Brechweinsteinlösung 200 g + 300 g NaCl pro Liter

fixiert und in Kristallviolettlösung gefärbt. Die bei 100° C getrockneten Streifen wurden vor und nach der Färbung gewogen, um die befestigte Farbstoffmenge zu erfahren. Es erwies sich auf dem ersten Streifen 0,0232 g, auf dem zweiten nur 0,0091 g des Farbstoffes, obgleich auf dem ersten 0,0479 g das antimongerbsaure Salz $(C_{14}H_9O_9)_2SbOH$, aber auf dem zweiten 0,0608 g des Salzes $C_{14}H_9(SbO)_2O_9$ vorhanden war. Die geringe Färbung des Gewebes des zweiten Streifens kann man nur durch die Adsorptionerscheinungen erklären.

Um die Wechselwirkung zwischen dem Tannin, Brechweinstein und dem Farbstoffe, in welche diese Substanzen während der Reaktion eintreten, annäherungsweise festzustellen, machte ich folgende Versuche: Ich bereitete drei äquivalente Lösungen von Tannin, Brechweinstein und Kristallviolett, goß in mehrere Gläser 90 ccm von der Tanninlösung, fügte sodann in jedes Glas 10 ccm von der Brechweinsteinlösung und eine kleine Menge von der Natriumazetatlösung hinzu; bei diesen Bedingungen bildete sich das Salz $(C_{14}H_9O_9)_2SbOH$, welches beim Zusetzen der Natriumazetatlösung in den Niederschlag überging. Zu den bis zu 70—80° C erhitzten Lösungen wurden in das erste Glas 8 ccm von der Kristallviolettlösung, in das zweite 9 ccm, in das dritte 10 ccm, in das vierte 11 ccm hinzugefügt. Die Lösungen werden darauf abgekühlt und in

gleiche Probiergläser filtriert. Nach der Farbe des Filtrats urteilte ich über das Reaktionsende. Die Beobachtung zeigte, daß das Optimum 10 ccm der Farbstofflösung sind, welche gerade einem Molekül des Farbstoffes entsprechen.

Ich konnte mich nicht mit den oben angeführten Versuchen beschränken; es war notwendig, die Analyse des wie im Glas, so auch auf dem Gewebe erhaltenen Lackes auszuführen.

Bei der Bereitung, und besonders bei der Reinigung des Lackes, stieß ich auf sehr viele Hindernisse, jedoch gelang es mir, nach zahlreichen Proben und Versuchen folgendes Rezept auszuarbeiten. Die Tanninlösung wird in der Anwesenheit von Natriumazetat mit der Brechweinsteinlösung präzipitiert, der Niederschlag des antimongerbsauren Salzes auf dem baumwollenen Filter mit Wasser abgespült und in feuchtem Zustande in das Glas mit Wasser hinübergebracht.

In solche Suspensionen des antimongerbsauren Salzes im Wasser wurde die alkoholwässrige Farbstofflösung in einem Quantum hinzugefügt, das die nach der Reaktion berechnete Quantität dreifach oder vierfach übertrifft. Die Mischung wurde im Laufe von 20 Minuten gekocht, der erhaltene Niederschlag des Lackes durch den baumwollenen Filter filtriert, sodann wurde der Farbstoffüberschuß sorgfältig und lange mit heißem Wasser abgewaschen; der Niederschlag wurde darauf vom Filter in ein Glas gesammelt und mit Alkohol gesotten, filtriert, aufs neue mit Alkohol ausgekocht, wiederum abfiltriert, diese Operation nochmal wiederholt und zuletzt das Präzipitat auf dem Filter mit heißem Alkohol ausgespült, getrocknet und der Analyse auf Sb und N unterworfen. — Das beschriebene Verfahren besteht also aus zwei Teilen: aus der Bereitung des antimongerbsauren Salzes und der darauffolgenden Bereitung desselben Lackes. Die Versuche zeigten, daß zum Erhalten eines reinen Lackes ein ganz reines, antimongerbsaures Salz notwendig sei, d. h. ein Salz, das kein Tannin oder Brechweinstein in freiem Zustande enthält, da diese letzteren Substanzen, in eine Verbindung mit dem Farbstoffüberschuß eintretend, das gerbsaure Salz des Farbstoffes und wahrscheinlich eine Verbindung der antimonigen Säure mit dem Farbstoffe geben können, welche zu dem Lack beigemischt werden können und weder vom Wasser noch durch den Alkohol entfernt werden können.

Bei der Bereitung des Lackes habe ich absichtlich einen Farbstoffüberschuß angewandt, um zu beweisen, daß nur eine bestimmte Menge

des Farbstoffes in eine Reaktion mit dem antimongerbsauren Salze eintritt, und daß der Farbstoffüberschuß durch den sich bildenden Lack nicht adsorbiert wird.

Die Analyse des Stickstoffes in dem Lacke wurde auf übliche Weise nach Dumas geführt, aber es erwies sich die Notwendigkeit, folgende bestimmte Bedingungen bei der Analyse des Antimons festzusetzen. Der bei 100° C getrocknete Lack wird in einem hohen Glase durch 5—8 ccm konz. Salpetersäure zersetzt; nachdem die starke Entwicklung der Stickstoffoxyde nachgelassen hatte, wurde die Flüssigkeit, um die Reaktionsbeendigung zu erreichen, bis zum Sieden erwärmt. Nachdem ich weiter einen größten Teil der Säure durch Abdampfen entfernt hatte, fügte ich zur Mischung 30 ccm Wasser und 1—2 ccm konz. Salzsäure hinzu, dampfte die Flüssigkeit aufs neue ab, fügte wiederum siedendes Wasser und die heiße Lösung von 2 g der Weinsäure hinzu und filtrierte den durch Oxydieren des organischen Teiles des Lackes erhaltenen Niederschlag²⁾ ab. In das konzentrierte Filtrat wurden noch einmal 5 ccm konz. Salzsäure gegeben und nach diesen Operationen die Lösung durch Schwefelwasserstoff zuerst in kaltem Zustande und dann bei der Temperatur von 60—70° C präzipitiert. Der Niederschlag von Antimonsulfid wurde durch den Gooch-Tiegel filtriert, mit Wasser und ein wenig Essigsäure ausgewaschen, getrocknet, im Kohlenstoffdioxidstrom bei 280—290° C geglüht und nach Abkühlen gewogen.

Bei meinen Versuchen benutzte ich folgende Farbstoffe: Chrysoidin [A], Fuchsin diam. krist. [C], Kristallviolett [B], Brilliantgrün [M], Rodamin extra [B], Viktoriablauf B [M] und Safranin T [B]. Alle diese Farbstoffe wurden vor der Anwendung kristallisiert.

Ich führe unten die Ziffern der Analysen von zwei zu verschiedener Zeit bereiteten Lacken an.

Chrysoidinlack:

Nr. 1	Einwage	0,4841 g	
		0,0860 g Sb_2S_3	— 0,0614 g Sb
			= 12,69 Proz. Sb.
„ 2	Einwage	0,4581 g	
		0,0803 g Sb_2S_3	— 0,0574 g Sb
			= 12,52 Proz. Sb.

²⁾ In manchen Fällen war dieser Niederschlag sehr bedeutend und trennte sich sehr leicht von der Flüssigkeit ab, zuweilen aber bildete der organische Teil des Lackes beim Oxydieren lösliche Produkte, welche, da sie oxydierende Eigenschaften besitzen, beim Präzipitieren durch H_2S viel Verdruß verursachten, so daß man sie durch Kristallisieren beim Abkühlen entfernen mußte.

- Nr. 1 Einwage 0,4812 g
27,62 ccm N bei 738 mm u. 21° C
= 6,01 Proz. N.
- " 2 " 0,4387 g
23,05 ccm N bei 746 mm u. 20° C
= 5,90 Proz. N.

Nach der Berechnung sind
Sb = 12,12 Proz.
N = 5,66 Proz. erforderlich.

Fuchsinlack:

- Nr. 1 Einwage 0,4216 g
0,0650 g Sb_2S_3 — 0,04642 g Sb
= 11,01 Proz. Sb.
- " 2 " 0,04814 g
0,0771 g Sb_2S_3 — 0,0551 g Sb
= 11,44 Proz. Sb.
- " 1 " 0,5239 g
18,48 ccm N bei 750 mm u. 18° C
= 4,00 Proz. N.
- " 2 " 0,5121 g
19,1 ccm N bei 754 mm u. 20° C
= 4,21 Proz. N.

Die theoretisch erforderliche Quantität:
Sb = 11,11 Proz. N = 3,88 Proz.

Kristallviolettack:

- Nr. 1 Einwage 0,5179 g
0,0740 g Sb_2S_3 — 0,05285 g Sb
= 10,2 Proz. Sb.
- " 2 " 0,4323 g
0,0610 g Sb_2S_3 — 0,04357 g Sb
= 10,01 Proz. Sb.
- Nr. 1 Einwage 0,4205 g
12,20 ccm N bei 754 mm u. 16° C
= 3,34 Proz. N.
- " 2 " 0,4699 g
14,80 ccm N bei 761 mm u. 17° C
= 3,66 Proz. N.

Die theoretische Berechnung ergibt:
Sb = 10,43 Proz. N = 3,65 Proz.

Safraninlack:

- Nr. 1 Einwage 0,4731 g
0,0695 g Sb_2S_3 — 0,0496 g Sb
= 10,5 Proz. Sb.
- " 2 " 0,5113 g
0,0767 g Sb_2S_3 — 0,05478 g Sb
= 10,71 Proz. Sb.
- " 1 " 0,4023 g
19,7 ccm N bei 730 mm u. 19° C
= 5,4 Proz. N.
- " 2 " 0,5077 g
24,1 ccm N bei 746 mm u. 20° C
= 5,32 Proz. N.

Die Berechnung gibt: Sb = 10,9 Proz.
N = 5,1 Proz.

Lack aus Viktoriablau:

- Nr. 1 0,4711 g — 0,0593 g Sb_2S_3 — 0,04234 g
Sb = 9,2 Proz. Sb.
- " 2 0,5221 g — 0,0681 g Sb_2S_3 — 0,04861 g
Sb = 9,31 Proz. Sb.
- " 1 0,4335 g — 14,4 ccm N bei 762 mm
21° C = 3,8 Proz. N.
- " 2 0,5002 g — 16,46 ccm N bei 750 mm
18° C = 3,75 Proz. N.

nach der Formel aber sind erforderlich:
Sb = 9,61 Proz. N = 3,36 Proz.

Auf viele Hindernisse stieß ich bei der Analyse der auf dem Gewebe enthaltenen Lacke, da ich für diesen Lack kein Lösungsmittel finden konnte. Es blieb mir also nichts übrig, als zur Analyse des Lackes das ganze Gewebe anzuwenden, was aber nicht so einfach auszuführen war.

Die Arbeitsmethode bestand in folgendem: es wurden mehrere Streifen baumwollenen Gewebes von 5 cm Breite und 30 cm Länge bereitet, in Ampullen bei 100° C getrocknet und gewogen, nachher wurden sie in eine Tanninlösung 20 g pro Liter bei 60° C bis zum Erkalten der Lösung eingetaucht, darauf herausgenommen, getrocknet und in der Brechweinsteinlösung (10 g pro Liter) fixiert. Die sorgfältig, aber vorsichtig gewaschenen Streifen wurden zuerst an der Luft getrocknet und darauf je zwei Streifen mit einem von den oben erwähnten Farbstoffen gefärbt. Die Färbung wurde auf folgende Weise ausgeführt: In ein Porzellangefäß wurde eine kleine Farbstoffmenge eingebracht, in das so hergestellte Bad wurden die Streifen gesenkt, die Temperatur nach und nach bis zu 70—80° C gesteigert; nach der Entfärbungsmaßgabe des Bades wurden die Farbstoffe aufs neue hinzugefügt; ein solches Verfahren dauerte so lange, bis das Bad völlig erschöpft war.

Eine derartig allmähliche Hinzufügung des Farbstoffes ins Bad ist von großer Wichtigkeit, da bei der Anwendung der konzentrierten Lösungen von Farbstoffen auf der Oberfläche der Fasern sich eine reichliche Ablagerung des Lackes bildete, welche das Durchdringen des Farbstoffes ins Innere der Fasern verhinderte; es blieb also ein gewisser Teil von antimonerbsaurem Salze frei.

Die gefärbten Streifen werden anfangs mit kaltem Wasser abgespült, nachher ins Wasser-

bad eingetaucht, die Temperatur des Bades bis zu 70—80° C gesteigert. Die Streifen blieben im Bade im Laufe von 5—10 Minuten und wurden die ganze Zeit umgerührt. Bei diesen Bedingungen ging vom Gewebe eine gewisse Menge überschüssigen Farbstoffes und ein kleiner Teil vom Lack in die Lösung über; es wurde dabei bemerkt, daß der Lack ein um so geringeres Molekulargewicht hat, je mehr er im Wasser löslich ist, jedoch ist diese Löslichkeit sehr gering.

Die bis zum Erreichen beständigen Gewichts getrockneten und abgewogenen Streifen wurden der Analyse unterworfen, um den Antimon- und Stickstoffbestand zu bestimmen. Die Wägungen des Lackes wurden aus der Differenz der Gewichte der gefärbten und ungefärbten Streifen ermittelt. Es erwies sich nach meinen Versuchen, daß das Streifengewicht nach verschiedenen Operationen, z. B. nach der Imprägnierung, Abwaschung, Färbung, sich fast nicht verändert, folglich, daß die Differenz von Gewichten der gefärbten und ungefärbten Streifen das Lackgewicht ausdrückt.

Die Antimonbestimmung in dem auf das Gewebe aufgetragenen Lacke wurde auf folgende Weise ausgeführt: Die Streifen wurden in Erlenmeyer'schen Gläsern durch einige ccm konz. Salpetersäure bei schwachem Erwärmen bearbeitet; nach der Zerstörung des baumwollenen Gewebes und des Lackes (was nach der Entfärbung der Lösung bemerkt wurde) wurde zu der Mischung Wasser und Weinsteinsäurelösung zugesetzt, die Lösung vom Niederschlage abfiltriert, das Filtrat bis fast zu völligem Trocknen zur Entfernung der Salpetersäure verdampft, Wasser und Salzsäure (1:3) zugefügt und die Lösung der Wirkung von Schwefelwasserstoff unterworfen. Das Sulfid wurde durch den Gooch-tiegel filtriert und im Ströme von Kohlenstoffdioxid bei 280—290° C durchgeglüht und so dann gewogen.

Der Stickstoff wurde nach Kjeldal bestimmt. In runde Kolben (500 ccm Inhalt) wurden 100 ccm Schwefelsäure eingegossen, die Säure bis auf 200—220° C erwärmt und in dieselbe allmählich kleine Stückchen der gefärbten Gewebe hineingelegt. Die Erfahrung zeigte, daß die gleichzeitige Zersetzung durch die Schwefelsäure aller zur Analyse bereiteten gefärbten Streifen höchst unbequem war, da dabei eine rasche Verkohlung anfing und der Oxydationsprozeß sehr langsam verlief. Als Oxydationsmittel wurde Kupfervitriol angewandt.

Nachdem die Flüssigkeit in den Kolben durchsichtig geworden war, wurde sie abgekühlt und in jeden Kolben eine Natriumhydratlösung zugesetzt; das ausgetriebene Ammoniak wurde durch ein mit Rückflußkühler versehenes Rohr in eine titrierte Salzsäurelösung geleitet. Nach der Menge der in die Reaktion nicht eingetretenen Säure, welche nach jodometrischer Methode bestimmt wurde, konnte man auf die Stickstoffmenge im Lacke schließen.

Die Analysen verschiedener Lacke werden unten angeführt.

Chrysoidinlack:

0,5144 g — 0,0888 g Sb_2S_3 — 0,06343 g Sb = 12,33 Proz. 3,5040 g — Gewichtsportion, von der Salzsäure wurden genommen 100 ccm, Titer 0,0036852, im ganzen 0,36852 g, und nach der Analyse blieben 0,28977 g; zur Neutralisation des Ammoniaks wurden 0,07875 g HCl verbraucht, was 0,0304 g N oder 6 Proz. entspricht.

Die Berechnung gibt:

Sb = 12,12 Proz., N = 5,66 Proz.

Fuchsinlack:

Einwage 0,4685 g — 0,0737 g Sb_2S_3 — 0,0526 g Sb = 11,22 Proz. Sb. Einwage 0,5321 g, von der Salzsäure wurden 50 ccm, Titer 0,0036852, d. h. 0,18426 g genommen; nach der Analyse wurden 0,12564 g bestimmt, die Neutralisation des Ammoniaks erforderte 0,05862 g, was 4,23 Proz. N (0,02251 g N) entspricht.

Die berechneten Mengen:

Sb = 11,11 Proz., N = 3,88 Proz.

Kristallviolettack:

0,4991 g — 0,0741 g Sb_2S_3 — 0,05295 g Sb = 10,61 Proz. Sb. Einwage 0,5107 g, von der Säure wurden 50 ccm genommen, 0,0036852, im ganzen 0,18426 g; nach der Analyse wurden 0,13172 g bestimmt, die Neutralisation des Ammoniaks erforderte 0,05254 g, was 0,020173 g N, d. h. 3,95 Proz. N entspricht.

Die berechneten Mengen:

Sb = 10,43 Proz., N = 3,65 Proz.

Safraninlack:

0,5011 g — 0,0787 g Sb_2S_3 — 0,0561 g Sb = 11,2 Proz. Sb. Einwage 0,5273 g, von der Säure wurden 50 ccm, des Tit. 0,0036825, im ganzen 0,184125 g; nach der Analyse wurden 0,109695 g bestimmt, die Neutralisation des Ammoniaks erforderte 0,07443 g, was 0,02858 g N, d. h. 5,42 Proz. N entspricht.

Der Formel entspricht:

Sb = 10,9 Proz., N = 5,1 Proz.

Beim Vergleich der berechneten und der als Resultat der Beobachtung erhaltenen Zahlen kann man sehen, daß diese in genügender Weise im Einklange stehen. Es unterliegt also keinem Zweifel, daß bei Zusammenwirkung zwischen dem antimongerbsauren Salze und dem Farbstoffe derselbe in eine chemische Verbindung mit dem Antimon eintritt und dabei die Salzsäure frei wird.

Zum Schluß soll nochmals erwähnt werden, daß im allgemeinen Falle, ohne die Erfüllung bestimmter Versuchsbedingungen, das Tannin, der Brechweinstein und der basische Farbstoff bei gegenseitiger Reaktion Adsorptionsverbindungen bilden, und daß nur in speziellen Fällen, wie eben bei der technischen Färbung der Baumwollfasern mit basischen Farbstoffen, stöchiometrische Verbindungen erhalten werden können.

Kiew, September 1913.

Organosole von Metallen der Platingruppe, I.

Von Conrad Amberger.

(Mitteilung aus der Königl. Untersuchungsanstalt Erlangen.)

(Eing. 13. März 1913.)

In zwei Mitteilungen¹⁾ wurde gezeigt, daß es in Gegenwart von Wollfett oder dessen unverseifbaren Anteilen — den Wollfett-Alkoholen — als Schutzkolloide gelingt, die Metalle Silber und Gold in kolloide Formen überzuführen, welche die bemerkenswerte Eigenschaft besitzen, mit allen den Lösungsmitteln, die Wollfett lösen, Organosole zu bilden. Im nachstehenden soll über die Darstellung der Organosole der Platingruppe berichtet werden.

Das Wollfett besitzt bekanntlich die Eigenschaft, in hohem Maße Wasser oder wässrige Lösungen in sich aufzunehmen, ohne daß dabei die saibenartige Konsistenz des Wollfettes geändert wird. Verreibt man nun mit wässrigen Lösungen von Salzen des zweiwertigen Platins oder Palladiums imprägniertes Wollfett mit ätzenden Alkalien oder Alkalikarbonaten, so entstehen durch doppelte Umsetzung die Hydroxyde des Platins bzw. Palladiums. Erwärmt man diese Zwischenprodukte, so tritt erst nach längerem Erwärmen eine von Dunkelfärbung begleitete, geringfügige Reduktion ein. Die reduzierende Wirkung gewisser im Wollfett vorhandener Bestandteile erweist sich im Vergleiche mit den entsprechenden Umsetzungsprodukten des Silbers (l. c.) den Verbindungen der Platinmetalle gegenüber als zu schwach. Es mußte daher noch ein Reduktionsmittel zugegeben werden, als welches sich Hydrazinhydrat besonders eignet, während Formaldehyd und Hydroxylamin, die ebenfalls versucht wurden, keine befriedigende Resultate gaben. Die nach diesem Verfahren erhaltenen kolloiden Platinmetalle lassen sich aus ihren Lösungen in Petroläther oder Chloroform mit organischen

Lösungsmitteln, die Wollfett wenig oder gar nicht lösen, fällen. Diese Niederschläge lösen sich, wenn die Fällung unter geeigneten Konzentrationsbedingungen vorgenommen wird, wieder in Wollfett lösenden Flüssigkeiten als Organosole. Besonders geeignet als Fällungsmittel erwies sich Alkohol, durch den das Metall als festes Organosol vollständig gefällt wird, während ein Teil des Wollfettes in Lösung bleibt. Es läßt sich also durch dieses Verfahren eine Anreicherung der Präparate an dem metallischen Organosol erzielen.

Kolloides Palladium.

Sehr verdünnte, kolloide Palladiumlösungen sind von A. Lottermoser²⁾ durch Reduktion von Palladiochlorid mit Formaldehyd und von G. Bredig³⁾ durch elektrische Kathodenzerstäubung unter Wasser dargestellt worden. Hochprozentige Präparate von kolloidem Palladium sind in Kombination mit protalbinsaurem Natrium von C. Paal und C. Amberger⁴⁾ in festem Zustande erhalten worden; unter Verwendung von Gummi als Schutzkolloid gelangten A. Gutbier und G. Hofmeier⁵⁾ zu kolloidem Palladium, daß sich jedoch auf diesem Wege nicht in fester, beständiger Form gewinnen ließ.

Darstellungen von Palladiumorganosolen unter Verwendung von Wollfett als Schutzkolloid.

1,7 g Palladiumchlorür (= 1 Teil Palladium) wurden in einer Mischung von 1 Teil rauchender

¹⁾ Koll.-Zeitschr. 11, 97—102 (1912).

²⁾ Ueber anorg. Kolloide (Stuttgart 1904), 34.

³⁾ Anorg. Fermente (Leipzig 1901), 30.

⁴⁾ Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 37, 132—139 (1904).

⁵⁾ Journ. prakt. Chem. (2), 71, 358—365 (1905).