Zur Gültigkeit der „Farbe-Dispersitätsgradregel“.

Von Kurt Voigt (Leipzig).

(Eingegangen am 2. November 1913)

Nach den Untersuchungen von Wo. Ostwald und anderen besteht vielfach ein Zusammenhang zwischen der Farbe und der Teilchengröße kolloider Lösungen, den der genannte Autor in folgender Form ausgedrückt hat: Das Absorptionsmaximum einer kolloiden Lösung verschiebt sich mit wachsendem Dispersitätsgrad (Abnahme der Teilchengröße) nach kürzeren Wellenlängen (Farbe-Dispersitätsgradregel). Wäre dieser Satz so allgemein gültig, wie jener Forscher behauptet, dann wäre allerdings das Problem der Farbe für ein sehr weites Gebiet von Lösungen — insofern jene Beziehung nicht nur für die typischen Kolloide, sondern selbstverständlich auch für höherdisperse Lösungen bis herab zu den molekular-dispersen Systemen gelten sollte — in äußerst einfacher Form gelöst, und jede andere, insbesondere die konstitutionschemische Betrachtungsweise könnte nunmehr überflüssig erscheinen.

Daß jene Regel für kolloide anorganische Lösungen, wie z. B. Gold-, Silber-, Platin- und Antimonsulfidsole, in weitgehendstem Maße gilt, ist ohne weiteres zuzugeben und wird durch eine Zusammenstellung aller bisher darüber gemachten Beobachtungen, die Wo. Ostwald jüngst gegeben hat¹⁾, ausgezeichnet bewiesen.

Anders liegt der Fall bei organischen Lösungen, insbesondere solchen von Indikatoren, für die nach Wo. Ostwald jene Regel ebenfalls zutreffen soll²⁾. Daß diese Auffassung für sehr viele Farbstoffe schon deswegen nicht richtig sein kann, weil sie, entgegen den Angaben Wo. Ostwald's, in reinem Zustande gar keine kolloiden Lösungen geben, ist ausführlich von A. Hantzsch in der vorangehenden Abhandlung dargelegt worden und soll, nebst den anderen dort vorgebrachten Einwänden, hier außer Betracht bleiben. In dieser Mitteilung soll vielmehr versucht werden, die Farbe-Dispersitätsgradregel bei anerkannt kolloiden Farbstofflösungen nachzuprüfen; dabei wird sich ergeben, daß selbst dann jener Zusammenhang zwischen Farbe und Teilchengröße sicher nicht allgemein besteht, sondern möglicherweise nur speziell, nämlich für den Fall von Suspensionsiden, sich zu bestätigen scheint.

Ein von Wo. Ostwald für seine Regel beanspruchter Indikator ist das Kongorot. Die wässrige Lösung der Kongosäure ist bekanntlich blau und wird sehr bald kolloid; das Na-Salz gibt rote echte Lösungen, die indessen schon durch Spuren von Elektrolyten kolloiden Charakter anzunehmen vermögen. Nach Wo. Ostwald erklärt sich der Farbunterschied beider einfach durch die Verschiedenheit der Teilchengröße; es ist indessen leicht zu beweisen, daß diese Annahme hier nicht richtig sein kann. Der Zusatz von viel Natronlauge bewirkt, wie Wo. Ostwald selbst angibt³⁾, bei Kongorotlösungen eine Zunahme der Teilchengröße, was insbesondere auch daraus folgt, daß dieselben nach längerem Stehen ausflocken. Man sollte demnach gemäß obiger Regel eine Verschiebung des Bandes der Absorption nach längeren Wellen, das heißt ein violettstichiges Rot als Farbton der alkalischen Lösung erwarten dürfen: gerade das Gegenteil ist aber der Fall. Die Lösung hellt sich bei Alkalizusatz auf und nimmt entgegen der Angabe Wo. Ostwald's einen etwas gelbstichigeren Ton an.

Wellenlängen

Fig. 1

Die Verhältnisse werden anschaulicher, wenn man die graphische Darstellung der Absorption unserer Lösungen zu Hilfe nimmt. In der Figur

¹⁾ Wo. Ostwald, Kolloidchem. Beih. 2, 409 (1911).

²⁾ Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. 10, 399 (1912).

³⁾ Wo. Ostwald, loc. cit. 138.

möge a die Absorption der roten Na-Salzlösung, b die der blauen Kongosäurelösung schematisch darstellen. Nach Wo. Ostwald's Regel müßte infolge Teilchenvergrößerung auf Alkalizusatz das Band a horizontal nach links, etwa nach a_1 , verschoben werden. Die in bekannter Weise ausgeführte spektrographische Untersuchung der Lösung ergibt aber, abgesehen von einer äußerst geringen Wanderung des Absorptionsmaximums nach rechts (entsprechend der erwähnten gelblichen Nuance) vor allem eine Verschiebung des Bandes nach oben, etwa nach c; es tritt also infolge der Teilchenvergrößerung in der Hauptsache eine Aenderung der Intensität, nicht der Qualität der Farbe ein; letztere Aenderung erfolgt außerdem nicht in, sondern gerade entgegen der nach der Regel zu erwartenden Richtung.

Im Falle des Kongorots versagt also ohne Zweifel die Wo. Ostwald'sche Farbe-Dispersitätsgradregel. Der eventuelle Einwand gegen die Beweisführung am Kongorot, daß die Verhältnisse dieses Farbstoffes in Lösung nach den neueren Untersuchungen⁴⁾ noch unklar seien, wird deshalb bedeutungslos, weil meine Beobachtung in einer kürzlich erschienenen Arbeit von N. Pihlblad⁵⁾ an anderem Material eine ausgezeichnete Bestätigung und zugleich weitgehende Verallgemeinerung gefunden hat. Mittels der oben erwähnten Absorptionsmethode an Genauigkeit noch überlegenen Extinktionsmethode konnte dieser Forscher nämlich an einer großen Zahl von Farbstofflösungen feststellen, daß, wenn er die Teilchengröße auf verschiedene Weise variierte, zwar die Stärke der Extinktion sich änderte (und zwar mit nur einer Ausnahme in dem Sinne, daß sie mit steigendem Dispersitätsgrade zunahm, wie es auch beim Kongorot gemäß den Kurven c und a der Fall ist), daß aber die Farbe selbst konstant blieb, also keine Verschiebung des Bandes im Sinne a— a_1 stattfand. Das Ergebnis der Pihlblad'schen Messungen ist also dasselbe wie beim Kongorot: es konnte kein Zusammenhang im Sinne Wo. Ostwald's zwischen Farbe und Teilchengröße beobachtet werden.

Nur in einem einzigen Falle fand der schwedische Autor eine Verschiebung des Absorptionsbandes in dem Sinne, wie es die Ostwald'sche Regel verlangt, und zwar han-

delte es sich dabei um eine Suspension von Anilinblau. Damit scheint mir nun der Schlüssel zur Lösung der ganzen Frage gegeben. Suspensions- und Emulsionskolloide könnten sich nämlich, entsprechend ihren sonstigen Verschiedenheiten, auch optisch verschieden verhalten; und zwar weisen die mitgeteilten Tatsachen darauf hin, daß der Dispersitätsgrad offenbar eine maßgebende Rolle für die Farbe bei kolloiden Lösungen *suspensoiden* Charakters spielt; daß er aber in dieser Hinsicht ohne Bedeutung ist und gegenüber anderen Faktoren zurücktritt bei *emulsoiden* Kolloiden.

Tatsächlich haben früher The Svedberg und N. Pihlblad⁶⁾ bei anorganischen Solen, wie Gold-, Selen- und anderen Lösungen, also bei Suspensoiden, die nach der Wo. Ostwald'schen Regel geforderte Verschiebung des Bandes nach kürzeren Wellen bei abnehmender Teilchengröße beobachtet. Wenn nun aber bei Lösungen von organischen Farbstoffen jene Gesetzmäßigkeit mit einer einzigen Ausnahme, wo es sich um eine wirkliche Suspension handelte, nicht auftrat, so liegt es nahe, die Ursache dieses verschiedenen Verhaltens eben in dem Umstande zu suchen, daß es sich das erste Mal um typische Suspensioide, die den wirklichen Suspensionen nahestehen, handelt, das andere Mal aber um typische Emulsoide, die den wahren molekularen Lösungen verwandt sind. Einen Grund für dieses prinzipiell verschiedene Verhalten der beiden kolloiden Zustände vermag ich zurzeit nicht anzugeben.

Die soeben entwickelte Ansicht stützt sich bisher nur auf die hier besprochenen Fälle, da andere für das Problem in Frage kommende kaum bekannt geworden sein dürften. Sollte sie allgemeine Gültigkeit besitzen — wobei natürlich entsprechend dem allmählichen Uebergang der Suspensioide in die Emulsoide auch Uebergänge im Verhalten der verschiedenen Farblösungen zu erwarten wären —, so würde sie geeignet sein, die Gebiete des Problems der Farbe abzugrenzen einerseits in solche, in denen vorwiegend die Konstitutionschemie, andererseits in solche, in denen hauptsächlich die Kolloidchemie zuständig wäre, und damit ein erfreuliches Nebeneinanderwirken beider Forschungsrichtungen ermöglichen.

Chemisches Laboratorium der
Universität Leipzig.

⁴⁾ Von W. Biltz, F. G. Donnan, W. M. Bayliss, W. G. Schaposchnikow.

⁵⁾ N. Pihlblad, Zeitschr. f. physik. Chem. 81, 417 (1912).

⁶⁾ N. Pihlblad, Zeitschr. f. physik. Chem. 74, 513 (1910).