

der katalytischen Beschleunigung der Wasserstoffsperoxydzersetzung durch das Silber oder Platin photographischer Bilder, und die verzögernde Wirkung der Thiokarbamide auf die katalytische Beschleunigung des Prozesses ist eine Nutzenanwendung der von Bredig²⁰⁾ entdeckten „lähmenden“ oder „vergiftenden“

Wirkung dieser und zahlreicher anderer Agenzien auf die Platinkatalyse. Es ist wahrscheinlich, daß auch bei der Persulfatabschwächung die Wirkung jener adsorbierten Agenzien eine ähnliche ist.

²⁰⁾ Bredig, Anorganische Fermente, Leipzig 1901.

Untersuchungen über die Farbstoffe in Lösung.

Von L. Pelet-Jolivet und A. Wild.

Wie mehrere Autoren und besonders H. Freundlich und Neumann¹⁾ bemerkt haben, besteht eine gewisse Verwirrung in der Auffassung über die Natur der Farbstofflösungen; bald werden sie den Elektrolyten, bald den kolloidalen Lösungen verglichen. Da es wichtig ist, über die Eigenschaften der Farbstoffe unterrichtet zu sein, haben wir diese Erzeugnisse mittels der Leitfähigkeit und des Ultramikroskops studiert.

Gemäß unserer Untersuchungen sind die gelösten Farbstoffe Elektrolyte. Unsere Versuche haben sich auf einige basische Farbstoffe, einige Derivate saurer Farbstoffe und auf Kongorot als Typus eines direkten Farbstoffes für Baumwolle erstreckt.

Hier mögen einige der von uns erhaltenen Ergebnisse folgen. Die Messungen sind bei 25° gemacht; die Angaben beziehen sich auf reziproke Ohm.

Leitfähigkeit des Fuchsin:

Aequivalentvolum	Aequivalente Leitfähigkeit
273	98,3
546	98,8
1092	98,6
2184	99,9

Diese Werte nähern sich sehr den schon von Miolati²⁾ erhaltenen.

Leitfähigkeit von Methylenblau:

Aequivalentvolum	Aequivalente Leitfähigkeit
200	102,2
400	107,0
800	110,0
1600	112,5
3200	113,5

Aus diesen Ergebnissen können wir schließen, daß das Fuchsin und das Methylenblau in ge-

nügender Verdünnung vollständig in ihre Ionen gespalten sind, von denen das eine das Chlorion, das andere das vom Molekülrest gebildete organische Ion ist.

Mehrere Autoren haben die Annahme geäußert, daß die Farbstofflösungen und besonders die der basischen Farbstoffe eine Hydrolyse erleiden. Um diese Frage zu entscheiden, haben wir die Untersuchung der Wasserstoffionen nach der Methode von Bredig³⁾ mittelst des Diazoessigesters ausgeführt. Die Lösungen basischer Farbstoffe bleiben völlig indifferent in Berührung mit dem Diazoessigester. Wir können mit Rücksicht auf die außerordentliche Empfindlichkeit der Methode schließen, daß die Lösungen basischer Farbstoffe keine Wasserstoffionen enthalten und folglich keine Hydrolyse erleiden. Diese Tatsache liefert eine notwendige Bestätigung zu den Ansichten von Freundlich und Losev über diesen Punkt.

Leitfähigkeit saurer Farbstoffe und ihrer Derivate. Wir sind von den Natriumsalzen von Kristallponceau und von Naphtolgelb S ausgegangen. Diese Stoffe sind durch aufeinanderfolgende Kristallisationen gereinigt worden, und wir haben darauf die entsprechenden Säuren sowie die Magnesiumsalze hergestellt.

Leitfähigkeit von Kristallponceau als Säure:

Aequivalentvolum	Aequivalente Leitfähigkeit
100	344,7
200	353,3
400	360,0
800	365,5
1600	368,1
3200	369,1

¹⁾ Koll.-Zeitschr. 3, 80 (1908).

²⁾ Ber. d. dtsch.-chem. Ges. 28, 1696.

³⁾ Chem. Kinetik des Diazoessigesters, Heidelberg 1907.

**Leitfähigkeit von Kristallponceau
als Natriumsalz:**

Aequivalentvolum	Aequivalente Leitfähigkeit
100	82,4
200	85,0
400	87,0
800	88,1
1600	89,2

**Leitfähigkeit von Kristallponceau
als Magnesiumsalz:**

Aequivalentvolum	Aequivalente Leitfähigkeit
500	75,0
1000	78,6
2000	81,3

**Leitfähigkeit von Naphtolgelb S
als Säure:**

Aequivalentvolum	Aequivalente Leitfähigkeit
100	245,1
200	274,1
400	306,0
800	322,9
1600	351,0
3200	364,6

**Leitfähigkeit von Naphtolgelb S
als Natriumsalz:**

Aequivalentvolum	Aequivalente Leitfähigkeit
100	96,4
200	101,1
400	106,8
800	107,4
1600	110,1
3200	113,1

**Leitfähigkeit von Naphtolgelb S
als Magnesiumsalz:**

Aequivalentvolum	Aequivalente Leitfähigkeit
100	95,7
200	105,0
400	111,1
800	117,6
1600	122,7
3200	125,4

Die sauren Farbstoffe, Naphtolgelb und Kristallponceau, verhalten sich sowohl im Zustande der Säuren wie der Natrium- oder Magnesiumsalze wie Elektrolyte und sind in verdünnten Lösungen ganz in ihre Ionen gespalten.

Für das Kongorot als Natriumsalz sind wir zu einem ähnlichen Schlusse gelangt. Die äquivalente Leitfähigkeit ist hier 110 bei den Volumen 800 bis 3200 bei 25°. Jedoch führen uns unsere Versuche mit diesem Stoffe zu der Annahme, daß die Reinigung des

Kongorots keine absolute ist. In konzentrierter Lösung enthält das Kongorot in großer Menge Mizellen, und diese Lösung im kolloiden Zustand kann sehr wohl Spuren von Elektrolyten durch Adsorption zurückhalten.

Leitfähigkeit der Säure des Kongorots. Durch Zufügung von HCl zum Kongorot wird ein blaues Produkt gefällt, das als die Säure des Kongorots angesehen wird. Diese blaue Masse ist in Gegenwart von Elektrolyten unlöslich. Werden die Elektrolyte durch Auswaschen mit destilliertem Wasser fortgeschafft, so bildet die blaue Säure des Kongorots eine prächtige kolloide Lösung. Diese kolloide Lösung besitzt nur sehr schwache Färbeseigenschaften. Die Leitfähigkeit dieser Lösung ist äußerst gering (der für äquivalente Leitfähigkeit berechnete Wert ist 5). Diese Leitfähigkeit rührt wahrscheinlich von Spuren von Elektrolyten her, sie kommt nicht etwa einer Dissoziation zu, da freie Wasserstoffionen nicht vorhanden sind.

Das Kongorot, der Typus eines direkten Farbstoffes im Zustande des Natriumsalzes, wäre also ein bei genügenden Verdünnungen fast gänzlich dissoziierter Elektrolyt. In konzentrierter Lösung geht ein Teil des Farbstoffs in den kolloiden Zustand über. Die blaue Säure des Kongorots würde dagegen eine kolloide Lösung bilden und kein Elektrolyt sein.

Ultramikroskopische Untersuchung der Farbstofflösungen. Die Prüfung der Farbstofflösungen mit dem Ultramikroskop (Spiegelkondensator Reichert, Objektiv 5, Okular 8) hat uns eine Anzahl interessanter Ergebnisse geliefert.

Einige Lösungen erscheinen optisch leer; wir bezeichnen sie mit dem Namen „nicht-kolloide Lösungen“. Bei anderen dagegen ließen sich einige, allerdings nicht sehr zahlreiche Mizellen wahrnehmen. Wir wollen sie unter der Bezeichnung: wenig kolloide Lösungen einordnen und verstehen darunter alle Lösungen, in denen wir weniger als 50 Mizellen unterschieden haben. Mit dem Ausdrucke „kolloide Lösungen“ meinen wir die, welche sehr zahlreiche Mizellen, jedenfalls mehr als 50, zeigen.

Alle Lösungen sind mit reinem Wasser bei der mittleren Konzentration von 5‰ aus Handelsprodukten bereitet und sorgfältig filtriert worden.

Nichtkolloide Lösungen: Methylenblau, Eosin, Malachitgrün, Fluoreszein, Alkaliblau.

Wenig kolloide Lösungen: Safranin, Nachtblau, Chrysoidin, Rhodamin 6 G, Ani-

solin 3B, Kristallviolett, Kristallponceau, bläuliches Lichtgrün SF, Bleu Helvétie, Orange II.

Kolloide Lösungen: Fuchsin, Roccellin und die direkten Farben für Baumwolle: Kongorot, Benzopurpurin, Karbazolgelb, Oriolgelb usw.

Diese Anordnung weicht in mehreren Punkten von der von Teague und Bixton⁴⁾ und Freundlich und Neumann⁵⁾ gegebenen ab, die unter Berücksichtigung des Diffusionsvermögens aufgestellt worden sind. Wir weisen unter anderem auf den Fall des Alkaliblaus hin, das alle Verfasser bisher als sehr kolloid angesprochen haben. Trotz mehrerer Beobachtungen und unter Anwendung eines verhältnismäßig reinen und frisch bereiteten Produktes der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik haben wir niemals Mizellen entdeckt, obwohl die Lösung zu 5 ‰ mit grosser Mühe filtriert wurde.

Wir glauben nicht, daß die Gegenwart der Mizellen in einer Farblösung von wesentlicher Bedeutung für die Färbung ist, und bemerken zum Beispiel, daß das nichtkolloide Methylenblau sich in der Färbung auf eine dem kolloiden Fuchsin ähnliche Weise verhält. Wenn es erlaubt ist, unsere Gedanken schon jetzt ganz zum Ausdruck zu bringen, so glauben wir, daß eines der Kennzeichen der Farbstoffe in Lösung die Möglichkeit ist, unter der Wirkung von Adsorbenten und Elektrolyten leicht in den kolloiden Zustand überzugehen. Wir werden sogleich auf diese letzten Punkte zurückkommen.

Wenn wir die erhaltenen Ergebnisse insgesamt zusammenfassen, so kommen wir zu dem Schlusse, daß die Farbösungen im dissoziierten Zustande bestehen, und einige unter ihnen gleichzeitig entsprechend ihrer Konzentration den kolloiden Zustand zeigen können. Wenn also die betrachteten Lösungen in gleicher Weise diese beiden äussersten Zustände eines in Lösung befindlichen Stoffes annehmen können, so ist es logisch anzunehmen, daß sie gleicherweise auch die Zwischenzustände besitzen können, nämlich den molekularen, den assoziierten oder amikronischen Zustand.

Das führt uns zu einem weiteren, nicht weniger wichtigen Schluß, daß nämlich, wenigstens für die Farbstoffe, keine grundlegenden Unterschiede zwischen der eigentlichen Lösung und der falschen bestehen können; es gibt

fortlaufende Uebergänge von der einen Kategorie zur andern.

Wir haben auch im Ultramikroskop die Wirkung der Salzlösungen auf die Farbösungen studiert und die Bestätigung erhalten, daß die Lösungen leicht in den kolloiden Zustand übergehen. Wir werden die erhaltenen Ergebnisse durch eine noch unvollständige Studie kurz zusammenfassen.

Im allgemeinen gestattet die Wirkung der Elektrolyte auf die Farben, die Regeln der Gerinnung der Kolloide⁶⁾ zu bestätigen. Die negativen Ionen schlagen die basischen Farbstoffe nieder, die positiven Ionen die sauren. Je nach den Konzentrationen äußert sich diese Wirkung entweder durch die Bildung von Niederschlägen, an denen nichts besonderes wahrzunehmen ist, oder auch manchmal in der Bildung von Mizellen und zuweilen auch von Kristallen.

Es scheint uns wichtig, zu bemerken, daß die kolloide Gerinnung dennoch nicht die einzige Wirkung zu sein braucht, der man sich gegenüber sieht; sehr oft können wir eine doppelte Umsetzung zwischen dem Elektrolyten und dem Farbstoff haben, wodurch die Beobachtungen dank der Löslichkeitsverschiedenheiten der gegenwärtigen Produkte getrübt werden. Endlich müssen wir die Aufmerksamkeit auf eine sehr interessante Wirkung lenken, die darin besteht, daß bei Zufügung eines Elektrolyten mit einem dem Farbstoffe gemeinsamen Ion eine Verminderung der Löslichkeit des Farbstoffs eintritt. Das ist unter anderem der Fall beim BaCl_2 , das den Lösungen des Chlorhydrats basischer Farbstoffe zugefügt wird; im Ultramikroskop haben wir festgestellt, daß mehrere dieser Lösungen (sehr kleine) Kristalle absetzten, manchmal auch ergab sich eine Vermehrung der Mizellen.

Es fanden hier besondere Vorgänge statt, und wir hatten schon in der Studie über die Wirkung der Salze auf die Färbung die Leichtigkeit angemerkt, mit der das Methylenblau niederfiel, wenn es mit Chlorbarium versetzt wurde. Als nicht weniger merkwürdig hatten wir aber bemerkt, daß BaCl_2 die Färbung des Methylenblaus aufhielt.

Im Verlaufe dieser nämlich Untersuchungen haben wir sehr interessante Beobachtungen gemacht, die den Ansichten von P. P. von Weimarn über den kristallisierten Zustand

⁴⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 40, 497 (1907).
⁵⁾ Koll.-Zeitschr. 3, 80 (1908).

⁶⁾ Siehe auch Mayer, Schaeffer u. Terroine. Compt. rend. 25. XI. (1907).

der Materie als Stütze dienen können. Je nach der Verdünnung haben wir die Bildung kristallinischer Mizellen festgestellt; in anderen Fällen haben wir statt der Mizellen die direkte Bildung von Kristallen beobachtet; endlich ist auch von uns bemerkt worden, daß sich mitunter die Mizellen langsam vergrößerten, dann ihre Bewegung in dem Maße des Wachstums verlangsamten und sich im Kristallzustande auf dem Objektträger absetzten.

Allerdings haben wir keine kristallographischen Untersuchungen angestellt; indessen sind diese Ergebnisse lehrreich genug, um hier angeführt zu werden.

Wir führen die typischsten Fälle zum Beweise an. Das Fuchsin in Lösung zu 4‰ und $\frac{1}{10}$ n NaCl (ein Tropfen von jedem) haben uns die Bildung kristallinischer Mizellen zu beobachten gestattet. Mit diesem Ausdrucke bezeichnen wir die Bildung an der Berührungsfläche zweier Lösungen nicht von eigentlichen Mizellen, sondern von feinen nadelförmig ausgezogenen Kristallen, die in großer Masse und unbeweglich parallel aneinander angeordnet sind. An einem anderen Versuch in verdünnterer Lösung vergrößerten sich die Mizellen auf Kosten der Lösung und lagerten sich dann, nachdem sie so ihre Beweglichkeit eingebüßt hatten, in länglichen hexagonalen Kristallen ab.

(Es ist uns gelungen, in einem Probierring Kristalle von Methylenblau von mehreren Zentimetern Länge durch Zusatz einer angemessen verdünnten Kochsalzlösung zu bilden.)

Das in Gegenwart von Na_2SO_4 verdünnte Fuchsin hat nach einer halben Stunde eine Ablagerung von hexagonalen sternförmigen Kristallen gebildet. Das Fuchsin und BaCl_2

haben unregelmäßige abgerundete Kristalle entstehen lassen. Das Methylenblau und $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ lagern strahlenförmig angeordnete Kristalle in verdünnter Lösung ab, in konzentrierter aber treten körnige Anhäufungen auf. Das Kristallponceau und BaCl_2 bilden prächtige sternförmige Kristalle mit mehrfachen Strahlen. Diese wenigen Beispiele zeigen, wieviel Interesse es hat, diese Untersuchungen zu verfolgen.

Zum Schlusse können wir unsere Untersuchungen zusammenfassen, indem wir über die Farbstoffe den folgenden Gedanken zum Ausdruck bringen.

In Lösung sind die Farbstoffe in zwei Ionen spaltbare Elektrolyte. Diese Ionen sind disparat, das heißt von ungleicher Größe; das eine, das anorganische Ion, Cl, K, H usw. usw., kann als sehr klein betrachtet werden mit Beziehung auf das organische Ion, das sehr groß sein würde, da ihm das hohe Molekulargewicht (> 300 ungefähr) der Farbstoffe zukommt. Weiter besitzen die Farbstoffe die Eigenschaft, sehr leicht unter der Einwirkung angemessener Elektrolyte in den Kolloidzustand überzugehen. Man muß sich gleicherweise fragen, ob nicht die Berührung mit Adsorbenten den Uebergang des Farbstoffs in den Kolloidzustand begünstigt. Wir besitzen keinen strengen Beweis, der diesen letzten Punkt bestätigt, jedoch haben wir häufig bemerkt, daß die Gegenwart eines Adsorbenten „die Löslichkeit der Farbstoffe verringerte“.

Diese Eigenschaften scheinen die unterscheidenden Merkmale der Farblösungen zu sein und sondern diese von den gewöhnlichen Salzlösungen und den kolloiden Lösungen ab.

Lausanne, Oktober 1908.

Referate.

Arbeiten allgemeinen Inhalts.

Gerum, Josef, **Katalytische Wirkungen kolloider Metalle der Platingruppe.** (Inaug.-Diss. Erlangen 1908.)

1. Zunächst werden kolloides Palladium, Platin, Iridium, Kupfer, Gold, Silber und Osmium auf die Fähigkeit untersucht, Wasserstoff zu aktivieren und dies durch die Reduktion von Nitrobenzol in alkoholisch-wässriger Lösung nachgewiesen. Der Wasserstoff wird hierbei

der angewandten Kolloide machen zu können, verwendet Verfasser die von Araberger und Paal eingeführte „Aktivierungszahl“. Darunter versteht man das Verhältnis zwischen Volum des aktivierten Wasserstoffs und dem des Katalysators, berechnet auf die angenommene Zeiteinheit, eine Stunde. Die Versuche ergaben für Palladium als höchste Aktivierungszahl 21 000 für Nitrobenzol 27 000 für Nitrobenzol