

2. Bei merzerisierten Fasern sind die Membranmizellen, infolge eines stabilen Quellungs Zustandes, weiter von einander entfernt, als bei unbehandelter Faser. Es kann daher Einlagerung von Teilchen niedriger Dispersität als $5\ \mu$ stattfinden, was zur Folge hat, daß der zur Färbung beanspruchte Anteil Farbstoff im Verhältnis zur normalen Faser größer ist, die Färbung als solche daher dunkler ausfällt.

3. Beim Aufbau der Fasermembran vermittelt Ausscheidungsprodukten der Protoplasten scheinen zwei sich unter normalen Verhältnissen nur wenig von einander unterscheidende Substanzen verwendet zu werden. Erst beim Ueberführen der Fasersubstanz in Hydro- und Oxyzellulose werden mittelst des Ultramikroskopes zwei Strukturelemente der Membran beobachtbar. Diese als Gerüst- und Bindesubstanz bezeichneten zwei Körper zeigen verschiedenes Verhalten sowohl in chemischer als auch in physikalischer Hinsicht. Der Nachweis dieser beiden Strukturelemente bildet eine Stütze der

Nägeli'schen Auffassung vom Aufbau der pflanzlichen Membran.

4. Der Vorgang der Einlagerung von Körpern in die Mizellarinterstitien mit oder ohne Adsorption der die Zellwand passierenden Substanz an der Oberfläche der Membranmizellen, konnte genau verfolgt werden. Die Einlagerung äußert sich durch unmittelbar meßbare Volumzunahme der Fasermembran. Die Größe dieser Zunahme gibt ein Maß für die Menge der sich einlagernden Substanz.

5. Als Ergebnis der vorstehenden Untersuchungen wird der Vorschlag gemacht, Färbungen mit vorwiegend äußerer Ablagerung der färbenden Substanz als Appositionsfärbungen, und solche, bei denen dieselbe die Fasermembran nachgewiesenermaßen vollkommen durchsetzt, als Intussuszeptionsfärbungen zu bezeichnen. Beide Bezeichnungen sind, in Anlehnung an ähnliche Vorgänge beim Aufbau und Wachstum der lebenden pflanzlichen Zellmembran, der botanischen Literatur entnommen.

Ueber Zinkchromate und deren Bedeutung für die Farbentechnik.

Von Laurenz Bock.

(Eingegangen am 8. Januar 1917.)

Einleitung.

Die bisherigen Untersuchungen über die als Zinkgelb in der Mineralfarbenindustrie bezeichneten Zinkchromate weisen die verschiedensten Ergebnisse auf. Besonders erwähnenswert sind die Arbeiten von Gentele¹⁾, Prüssen und Philippona²⁾, C. Freese³⁾, C. O. Weber⁴⁾, M. Gröger⁵⁾, Zerr und Rübenkamp⁶⁾. Je nach Ausgangsmaterialien, Art der Fällung, Konzentrationsverhältnissen, Temperaturen gelangen die Autoren zu Zinkchromaten verschiedenster Zusammensetzung. Ebenso unterscheiden sich die Zinkchromate des Handels in ihren Zusammensetzungen, was sich dadurch erklärt, daß jede Farbenfabrik ihr besonderes Herstellungsverfahren hat. Es erscheint daher noch einmal wichtig, zu untersuchen, welche von den vielen Zinkchromaten als Farbkörper praktisch in Betracht kommen können.

¹⁾ Gentele, Farbenfabrikation.

²⁾ Prüssen und Philippona, Ann. d. Chem. u. Pharm. 149.

³⁾ C. Freese, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 2.

⁴⁾ C. O. Weber, Dingler's Polytechn. Journ. 279.

⁵⁾ M. Gröger, Monath. f. Chem. 25.

⁶⁾ Zerr und Rübenkamp, Handbuch der Farbenfabrikation. Auch verweise ich auf „Chromsaures Zink“ in Rose, Mineralfarben (Leipzig 1916).

In der Literatur findet man die Zinkgelbe eingeteilt in basische Chromate und saure Chromate. Als basische Chromate werden die aus Zinksalzen mit Monochromat hergestellten Zinkgelbe bezeichnet; als saure Chromate gelten die aus Zinkoxyd (Zinkweiß) mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat gebildeten Gelbe. Die basischen Chromate sollen wieder eingeteilt werden in einfache Chromate und in Doppelchromate bzw. Zink-Kalium-Chromate. C. O. Weber spricht von normalen Chromaten, basischen Chromaten und sauren Chromaten. Diese Einteilungen der Zinkchromate sind nicht richtig, wie wir aus diesen Untersuchungen ersehen werden. Alle Zinkchromate sind je nach Art der Herstellung mehr oder weniger basische Körper, abgesehen vom neutralen Chromat, das nur in Lösung bekannt ist, sich aber mit Wasser leicht als basisches Chromat abscheidet.

In den folgenden Studien will ich eine Einteilung der Zinkchromate aufstellen in

einfache Chromate und
Zink-Kalium-Doppelchromate.

Die einfachen Chromate sind aus löslichen Zinksalzen gefällt mit Monochromatsalz.

Die Zink-Doppelchromate kann man aus löslichen Zinksalzen und auch aus Zinkoxyd mit Säure und Kalium-Monochromat oder Bichromat erhalten.

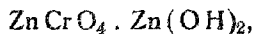
Die einfachen Chromate lassen sich sowohl mit Kalium- als auch mit Natrium-Monochromat herstellen, die Zink-Doppelchromate dagegen nur mit dem Kaliumsalz⁷⁾.

Für die aus Zinkoxyd (Zinkweiß) hergestellten Zinkchromate wird nur soviel Schwefelsäure verwendet, daß sich basisches Sulfat bildet; als Chromsalz wird nur Kaliumbichromat benutzt. Die so entstehenden Zinkgelbe sind Zink-Doppelchromate, d. h., sie sind Doppelverbindungen von basischem Zinkchromat mit Kaliumchromat bzw. Kaliumbichromat; bei anhaltendem Auswaschen mit Wasser verlieren sie das Kaliumsalz wieder und es bleiben Mischungen zurück bestehend aus einfachem Zinkchromat mit Zinkoxyd bzw. Zinkhydrat.

Gleichzeitig soll in diesen Untersuchungen das Verhalten der Zinkchromate in kolloidchemischer Hinsicht besprochen werden.

I. Einfache Zinkchromate und Doppelchromate aus Zinksalzen.

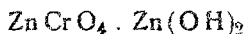
Läßt man auf basisch kohleensaures Zink oder auf Zinkhydroxyd Chromsäure einwirken, so erhält man ein Zinkchromat der Zusammensetzung:



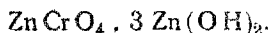
denn auch das zuerst entstehende ZnCrO_4 , das nur in Lösungen existiert, zerfällt in Wasser in ein basisches Chromat und in ein nicht kristallisierendes saures Salz.

Fällt man eine Lösung von 3 mol. Zinksulfat mit 1 mol. Kaliumchromat, so erhält man ebenfalls $\text{ZnCrO}_4 \cdot \text{Zn}(\text{OH})_2$.

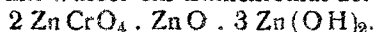
Bei längerer Behandlung mit Wasser entsteht aus



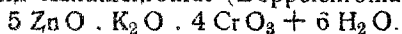
schließlich



Aequivalente Mengen von Zinksulfat, Kaliumhydrat und Kaliumchromat geben nach Auskochen mit Wasser ein Zinkchromat der Formel:

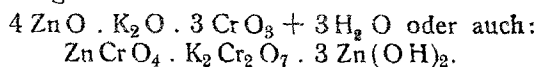


Läßt man Kaliumchromatlösung im Ueberschuß auf Zinksulfatlösung einwirken, so erhält man nach Prüssen und Philippoua ein Zink-Kaliumchromat (Doppelchromat):

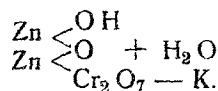
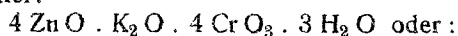


⁷⁾ Es existiert auch ein Ammonium-Doppelchromat, das aber praktisch keinen Wert hat.

Freese fand einen Körper der Zusammensetzung:



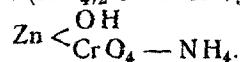
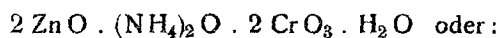
Gröger erhielt so ein Doppelchromat der Formel:



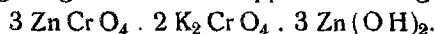
Andauernde Behandlung mit heißem Wasser führt zum unlöslichen: $4 \text{ZnO} \cdot \text{CrO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ oder: $\text{ZnCrO}_4 \cdot 3 \text{Zn}(\text{OH})_2$, wobei Kaliumbichromat und Zinkchromat in Lösung gehen.

Natriumchromat führt unter denselben Bedingungen gefällt direkt zu: $4 \text{ZnO} \cdot \text{CrO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$.

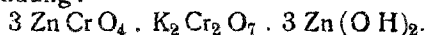
Ammoniumchromat gibt ein Ammoniumdoppelchromat der Formel:



In eine Lösung im Verhältnis von 1 mol. ZnSO_4 gab ich eine Lösung von 3 mol. K_2CrO_4 und gelangte zu einer Doppelverbindung:



Nach gutem Auswaschen und längerem Erhitzen in Wasser entstand unter weiterer Behandlung des Niederschlages mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ die Verbindung:

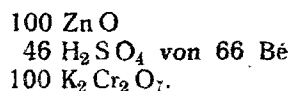


Dieser Körper ist wichtig als Grundlage für die weiteren Ausführungen.

II.

Zink-Doppelchromate aus Zinkoxyd.

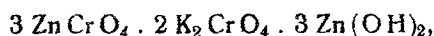
Ebenso variabel, wie die aus löslichen Zinksalzen hergestellten Zinkchromate je nach Herstellungsverfahren sind, sind auch die aus Zinkoxyd erhaltenen Chromate verschieden in der Zusammensetzung. Schon in den Literaturangaben über die Herstellung dieser Zinkgelbe finden wir verschiedene Mengen von Schwefelsäure angeführt. In dem von Zerr und Rübenkamp angegebenen Verfahren von Murdoch kommen auf:



Nach C. O. Weber werden 60 H_2SO_4 von 66 Bé verwendet. Zinkoxyd mit Schwefelsäure gibt zunächst basisches Zinksulfat, das je nach Mengenverhältnissen von ZnO und H_2SO_4 größere oder kleinere Mengen von Zinkoxyd in Suspension enthält.

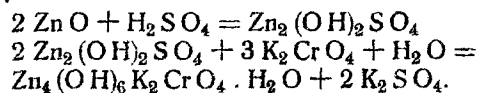
Auf Zusatz von $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ zu einem solchen basischen Zinksulfat bildet sich sofort Zinkorthochromat, das auch in der Flüssigkeit gelöst zu sein scheint. Nach einiger Zeit aber beginnt das Doppelsalz $(\text{ZnCrO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ sich auszuscheiden, das neben wechselnden Mengen von unverändertem ZnO der färbende Anteil im Zinkgelb ist. Danach sind also diese Zinkgelbe Doppelsalze von Zinkorthochromat und Kaliumbichromat, die außerdem noch freies ZnO enthalten bis zu 50 Proz. des Gelbes. Diesem ZnO kommt nach Weber weder eine chemische Funktion zu, noch ist dasselbe einfach als Verdünnungsmittel aufzufassen; seine Anwesenheit hat den Zweck, dem Farbstoff Körper zu geben. Diese Erklärung über die Konstitution der aus Zinkoxyd hergestellten Zink-Kalium-Doppelchromate, die auch von Zerr und Rübenkamp aufgenommen wurde, ist nicht befriedigend, weshalb ich hier auf andere Weise die Konstitution dieser Zinkgelbe zu entwickeln versuchen will.

Ebenso wie die aus Zinksalzen erhaltenen Zink-Kaliumchromate als Verbindungen von hydratischem, basischem Zinkchromat mit Kaliumchromat oder Kaliumbichromat anzusehen sind, z. B.



haben wir auch in den aus Zinkoxyd mit Säure und Kaliumbichromat hergestellten Zinkgelben analog konstituierte, hydratwasserhaltige Körper vor uns.

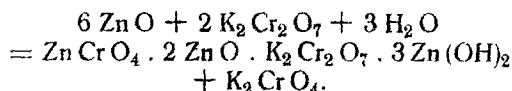
C. O. Weber hält eine Bildung von Hydratwasser in den aus Zinkoxyd hergestellten Zinkgelben für unwahrscheinlich. Diese Ansicht ist auch von den meisten späteren Autoren aufgenommen worden. Schon Freese erklärt sich aber die Bildung von Zinkgelb aus Zinkweiß und Schwefelsäure nach folgenden Formeln:



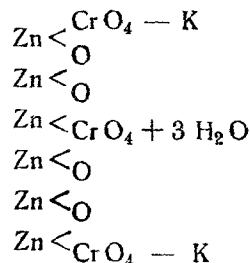
Bei Verwendung von Kaliumbichromat entsteht KHSO_4 , das immer wieder ZnO in Lösung bringt, das sich dann weiter in Chromat umsetzt.

Ch.-Er. Guignet^{*)} gibt ein französisches Verfahren an zur Herstellung von basischem Zinkgelb. In 100 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, kochende Lösung, gibt man 50 ZnO . Der Ansatz wird gekocht und gibt nach Fertigstellung ein sehr helles Gelb. Die überstehende Mutterlauge wird dann mit Zinksulfat gefällt, denn sie enthält nur noch Monochromat, das ein hydratisches Zinkchromat gibt.

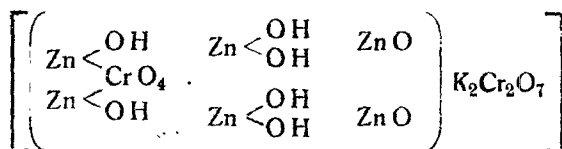
Behandelt man kolloid verteiltes Zinkoxyd mit Kaliumbichromat, so erhält man folgende Reaktion:



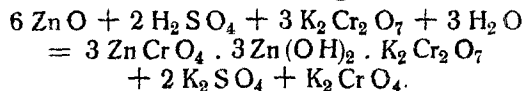
Das so erhaltene Zink-Kalium-Chromat kann man sich auf folgende Weise konstituiert denken:



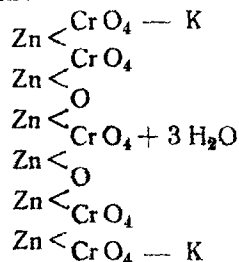
oder:



Führt man in obige Gleichung 2 Schwefelsäure ein und noch ein Kaliumbichromat, so verläuft die Reaktion wie folgt:



Die obiger Konstitutionsformel analoge Formel wäre dann:

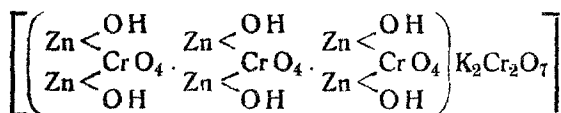


^{*)} Ch.-Er. Guignet, Fabrication des couleurs (Paris 1888), 103 et 104. Veuve Ch. Dunod, éditeur. (Der Verfasser Prof. Guignet, Erfinder von Guignet-Grün, gibt in diesem Werke nur technische Beschreibungen ohne wissenschaftliche Erläuterungen.)

Diese Formel mit dem Verhältnis $\text{Zn O} : \text{Zn Cr O}_4$ kann man als das „färbende“ Prinzip im Zinkgelb des Handels auffassen. In der Praxis findet man meistens die Verhältnisse $2 \text{ Zn O} : \text{Zn Cr O}_4$ bis $3 \text{ Zn O} : \text{Zn Cr O}_4$ und höher.

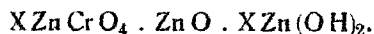
Die Frage, in welcher Weise das Chromsalz in den Zinkgelben enthalten ist, ist bisher noch wenig aufgeklärt. Der Vergleich liegt aber nahe, daß sich hier ähnliche Vorgänge abspielen wie bei der Farblackherstellung aus gewissen Farbstoffen⁹⁾, die sich erst vollständig fällen lassen bei Gegenwart von kleinen Mengen Zn O bzw. Zn(OH)_2 neben dem Tonerdehydrat; besonders bekannt ist diese auch noch ungeklärte Tatsache bei den Patentblaus (Höchst) und bei den Erioglauzinen (Geigy). Es ist als sicher anzunehmen, daß es sich um Adsorptionserscheinungen handelt. Auch Gröger nimmt Adsorption des Chromsalzes an.

Die Konstitution der Zink-Kalium-Doppelchromate läßt sich dann durch folgendes Bild ausdrücken:



wobei man für die aus Zinkweiß hergestellten Zinkchromate des Handels noch X Zn O rechnen kann. Dem ganzen chemischen Verhalten der Zinkgelbe nach scheint letztere Hypothese die wahrscheinlichste zu sein.

Jedenfalls ist das Kalisalz im Zinkgelb nicht festgebunden, da die Farbe in Wasser fortwährend Chromsalz verliert; letzteres läßt sich bekanntlich durch fortgesetztes Waschen ganz entfernen, so daß schließlich ein Gemenge übrig bleibt:



Zum gleichen Ergebnis kann man direkt gelangen, wenn man Natriumbichromat anstelle von Kaliumbichromat bei der Herstellung von Zinkgelb benutzt, was schon dadurch erklärlich ist, daß Natriumbichromat ein an der Luft zerfließliches Salz ist.

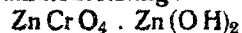
Die Farbkraft der Zinkchromate hängt in erster Linie von dem Gehalt der Farbe an Zn Cr O_4 ab; Deckkraft und Farbkraft zugleich sind auch wieder bedingt durch eine möglichst kolloide Fällung. Nur durch feines Mahlen und Schlämmen erzielt man hochdisperses Zinkoxyd bzw. Zinkhydrat kann das höchstmögliche

Quantum Cr O_3 bzw. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ aufnehmen. Je weniger dispers das vorbehandelte Zinkoxyd ist, um so farbschwächer und kristallinischer wird das Zinkgelb. Richtig durchgebildetes Zinkgelb ist unter dem Mikroskop ein homogener, amorpher Körper. Die meisten Zinkgelbe des Handels aber enthalten entweder infolge mangelhafter Durchbildung oder durch überschüssiges Zinkweiß mehr oder weniger Zinkoxyd als heterogenen Bestandteil. Das Zinkoxyd spielt dann in Form von unverändertem Zinkweiß lediglich die Rolle eines Füllmittels.

III.

Die Zinkchromate in der Technik.

Die aus Fällungen von löslichen Zinksalzen mit Kaliummonochromat entstandenen Zinkgelbe werden in der modernen Farbentechnik weniger hergestellt, schon aus dem Grunde, weil im allgemeinen Zinkweiß mit Schwefelsäure billigere Ausgangsmaterialien sind. Unter Umständen ist aber der Farbenchemiker darauf angewiesen, von löslichen Zinksalzen, von metallischem Zink oder von sonstigen in Säuren leicht löslichen, natürlichen Zinkverbindungen zur Herstellung von Zinkgelb auszugehen. Es kommt dann darauf an, sich eine Fällung zu bereiten, die bei möglichst großer Ausbeute ein Zinkgelb von höchst erreichbarer Farbkraft ergibt ohne zu große Verluste an Zinksalz oder an Chromsalz. Einfache hydratische Chromate z. B. der Zusammensetzung:



lassen sich für manche Zwecke erfolgreich benutzen und waren früher viel in Gebrauch besonders im Zeugdruck, wofür nur Farbstoffe von außerordentlicher Feinheit verwendbar sind, also kolloide Fällungen. Kristallinische, körnige Farben greifen die Druckwalzen an und rufen die gefürchteten Rackelstreifen hervor, abgesehen davon, daß sie sich auf der Farbreibmühle in Albumin nicht fein genug verteilen und dadurch nicht druckfähig sind. Besonders als Aetze auf Indigo sind die Zinkchromate in Gebrauch und auch durch Farblacke aus Teerfarbstoffen schwerlich ersetzbar.

Die hauptsächlichste Verwendung finden die Zinkchromate als Oelfarbe und als Oellackfarbe. Wie schon hervorgehoben, sind die Zinkchromate sämtlich je nach Art der Herstellung mehr oder weniger basische Körper. Am auffallendsten zeigt sich die basische Eigenschaft der Zinkgelbe bei ihrer Verarbeitung in Kopallack. Die Kopalsäuren des Lackes verseifen sich mit dem Zinkhydroxyd bzw. Zinkoxyd des Zinkgelbes,

⁹⁾ Jennison, Die Herstellung von Farblacken (Dresden).

wodurch eine solche gallertartige Verdickung der Lackfarbe entsteht, daß diese mit dem Pinsel nicht mehr verrührt werden kann. Gleichzeitig schlägt das reine, leuchtende Gelb in einen schmutzigen, bräunlichen Ton um; der Farbstoff verliert außerdem an Farbkraft, was sich dadurch erklärt, daß durch die Verbindung des ZnO bzw. des Zn(OH)_2 mit den Kopalsäuren ZnCrO_4 zerfällt und CrO_3 zu Cr_2O_3 durch den organischen Lackkörper reduziert wird. Zinkgelbe und zinkgelbhaltige Mischfarben, z. B. Zinkgrüne, dürfen daher nur mit neutralen Lacken verarbeitet werden, bzw. mit solchen Lacken, in welchen die Harzsäuren in bekannter Weise neutralisiert sind, z. B. mit Kalzium, Magnesium.

Für die Verwendbarkeit der Zinkgelbe in der Anstrichtechnik ist vor allem auch auf eine möglichst amorphe, weiche, kolloide Fällung dieser Farbkörper zu achten. Eine kristallinische oder grobkörnige Fällung macht sich besonders unangenehm bemerkbar bei der Herstellung der bekannten Zinkgrüne, Mischungen von Ferrozyanblau mit Zinkgelb. Das mit dem kolloiden Ferrozyanblau gemischte, schwerere Zinkchromat trennt sich in Firnis angerieben vom leichteren Blau und sinkt nach unten, wodurch das gefürchtete „Ausblauen“ entsteht. Vielfach tritt dieser Fehler erst nach dem Anstreichen eines Gegenstandes mit einer solchen Farbe hervor, wobei der ursprünglich rein grüne Anstrich während des Trockenprozesses immer blauer wird¹⁰⁾. Die feinste Verteilung von Berlinerblau oder Stahlblau in Zinkgelb zur Herstellung von Zinkgrünen erzielt man unter Verwendung kolloid gelöstem Blau, welches man erhält durch Behandlung des flüssigen Blauteiges mit Ferrozyankalium- oder Oxalsäurelösung. Gibt man das kolloid gelöste Ferrozyanblau unter gutem Rühren langsam in die flüssige Zinkgelbmasse, so tritt durch die in der Zinkgelbflüssigkeit enthaltenen Salzreste eine Koagulation des Blaus ein; letzteres mischt sich in feinsten, unlöslicher Verteilung mit dem Gelb, so daß es bei weiterem Waschen dieser Mischung nicht mehr herausgelöst wird. Enthält aber ein Zinkgelb noch Reste von Alkali, so wird das Ferrozyanblau schon während der Beimischung teilweise zerstört. Dieser Fehler kann leicht eintreten bei unaufmerksamer Herstellung von Zinkchromaten aus Salzen.

Für den Gebrauch als Wasserfarbe, für Aquarellmalerei, für Buntpapiere und Tapeten-

druck sind Zinkchromate nur mit großer Vorsicht zu benutzen; Gelbe, die stark wasserlöslich sind, kann man für solche Zwecke überhaupt nicht gebrauchen. In früheren Zeiten wurden gerne benutzt einfache Chromate, die kein oder wenig lösliches Chromsalz enthielten, z. B. in der Zusammensetzung von $\text{ZnCrO}_4 \cdot \text{Zn(OH)}_2$. Die heutige Farbentechnik liefert für diese Zwecke passende Teerfarblacke, die sowohl in bezug auf Ton als auch auf Echtheitseigenschaften vielfach genügen.

Als alkaliumbeständige Farben sind die Zinkchromate für Kalkanstrich, zum Färben von Zement, für den Gebrauch als Wasserglas- und Kaseinfarben nicht brauchbar; aus dem gleichen Grunde lassen sie sich auch in der Freskomalerei nicht verwenden¹¹⁾.

Im Handel kann man Zinkgelbe finden von bestechend feurigem Aussehen, die aber beim trocknen Verreiben oder mit Blau sich als auffallend farbschwach erweisen. Das feurige Äußere solcher Farben in trockenem Zustande ist entstanden durch eine mehr kristallinische oder grobkörnigere Fällung. Je kolloider, disperser die Fällungen sind, um so weniger ansehnlich sind die Zinkchromate vielfach in trockenem Zustande, um so mehr Feuer und um so größere Farbkraft aber entwickeln sie beim Anreiben in Firnis und besonders in Mischung mit Blau zu Grün. Grobkörnige und kristallinische Zinkchromate sind daher als Produkte fehlerhafter Fabrikation anzusehen.

Während man in Deutschland zur Herstellung von Zinkgelben fast nur von Zinkweiß und Schwefelsäure ausgeht, fand ich im Auslande, besonders in Rußland und in Frankreich, auch noch vielfach die Fabrikation aus löslichen Zinksalzen vor unter Verwendung von Monochromatsalzen. Auch Abfälle von Zinkmetall in Schwefelsäure gelöst wurden noch häufig benutzt. Die so hergestellten Gelbe werden auch benutzt in der Fabrikation der sog. Permanentgrüne, d. h. Mischungen aus Zinkgelb und Guignetgrün (Chromoxydhydratgrün).

In der Praxis kann man manchmal die Klage hören, daß ein Zinkgelb oder Zinkgrün im Firnis- oder Lackanstrich, trotzdem der Anstrich gut durchgetrocknet ist, in Berührung mit Wasser gelb abfärbt. Besonders unangenehm bemerkbar machen sich solche Fehler bei Außenanstrichen, z. B. Fensterläden, Türen, Gartenmöbeln im Regenwetter. Sobald das Wasser

¹⁰⁾ L. Bock, Das Verhältnis zwischen Farben und Lacken (Farben-Ztg. 21, 779.)

¹¹⁾ Bezügl. Aquarellfarben, Pastellmalerei, Freskomalerei siehe auch W. Ostwald, Malerbrieft (Leipzig 1904).

auf den grün angestrichenen Gegenständen wieder verdunstet, erscheinen diese auf der Oberfläche gelb gefleckt. Die Ursache dieser fehlerhaften Erscheinung wird uns aus den vorherigen Ausführungen erklärlich. Das einem solchen Anstriche zu Grunde liegende Zinkgelb ist kein kolloid durchgebildeter Körper. Chromsaures Salz ist daher nicht genügend durch kolloide Adsorption gebunden, sondern teilweise noch in dem grobdispersen Farbkörper als mechanische Beimischung enthalten. Der feine Firnisfilm, der die Farbpartikelchen umgibt, nimmt genügend Feuchtigkeit an, um eingeschlossene Salze allmählich zu lösen und an die Oberfläche treten zu lassen. Daß der Firnisfilm auch kolloide Körper durchläßt, erkennen wir am Verhalten mancher Zinkgrüne (der Mischungen von Zinkchromat mit Ferrozyanblau). Es kann vorkommen, daß eine solche Farbe, die sonst ganz einwandfrei erscheint, nach dem Trocknen des damit ausgeführten Firnisanstriches dennoch blau abfärbt. (Nicht zu verwechseln mit dem „Ausblauen“.) Die Ursache dafür liegt dann in dem betreffenden Ferrozyanblau, das sich nicht vollkommen als Gel, sondern teilweise als Sol in der Farbmischung befindet. Schon beim Abwischen mit einem feuchten Tuche kann dann Blau in kolloide Lösung gehen.

Wenn auch die hochentwickelte Teerfarbenindustrie Farbstoffe auf den Markt bringt, die in Form von Farblacken in bezug auf Tonschönheit, Lack-, Oel-, Licht-, Wasser-, Kalk-Echtheit dem Zinkgelb, und als Grünlackkombinationen dem Zinkgrün in mancher Hinsicht gleichkommen, ja für manche Verwendungszwecke diese übertreffen können, wie aus vorstehenden Ausführungen hervorgeht, so ist im allgemeinen doch nicht daran zu denken, daß die Zinkchromate durch Teerfarbstoffe verdrängt werden können; man braucht nur das Verhältnis von Echtheitseigenschaften, Farbkraft und

Gestehungskosten zu vergleichen, um sich davon zu überzeugen. Als Ersatzfarbstoffe für Zinkgelb werden benutzt saure Azofarbstoffe, die als Farblacke auf geeignete Substrate gefällt werden nach den bekannten Verfahren, und in den letzten Jahren auch unlösliche Pigmentfarbstoffe, Kondensationsprodukte z. B. der Anthrazenreihe oder von aromatischen Nitraminen mit Formaldehyd. Als solche Farbstoffe sind in Gebrauch z. B. Chinolingelb, Normalgelb, Radialgelb, ferner Litholechtgelb, Hansa-gelb, Helioechtgelb, Siriusgelb, Pigmentchlorin usw.

Die Verwendungsmöglichkeiten der Zinkchromate in der Technik erfordern also eine eingehende Kenntnis dieser komplizierten Farbkörper und ein vielseitiges Studium derselben besonders auch in kolloidchemischer Hinsicht.

Zusammenfassung.

1. Das Studium der aus löslichen Salzen hergestellten einfachen Zinkchromate und Zink-Doppelchromate führt auch zu Aufschlüssen über die Konstitution der aus Zinkoxyd gewonnenen Zink-Kalium-Doppelchromate, über welche bisher noch keine eingehenderen Arbeiten vorlagen.

2. Wenn auch die Zusammensetzung der heute am meisten gebrauchten aus Zinkoxyd gewonnenen Zinkgelbe des Handels je nach Herkunft bzw. Fabrikationsweise variiert, so liegt doch allen diesen Gelben als farbgebende Substanz der gleiche chemische Körper zu Grunde.

3. Erklärungen über Bindungsart der einzelnen Molekülgruppen in den Zinkchromat-komplexen sind teilweise nur auf kolloidchemischem Wege möglich. Kaliumchromat bzw. Kaliumbichromat sind durch Adsorption gehalten.

4. Die technische Verwendung der Zinkchromate erfordert eingehende Kenntnis des kolloidchemischen Verhaltens derselben.

Referate.

Arbeiten über allgemeine Kapillarphysik.

Barladean, A. G., Ueber Reinigung und physiologische Wirkung der Tierkohle. (Pharm. Zentralh. 56, 683—687, 1915.)

Auch nach abermaligem Verkohlen und mehrfachem Auskochen mit NaOH und HCl sollen die als chemisch rein bezeichneten Tierkohlen des Handels noch wasserlösliche Stoffe enthalten. Verf. konnte nämlich eine Wirkung derselben auf das Wurzelwachstum von Weizenkeimlingen nachweisen. R. E. Lg.

Becker, F., Ueber Kondensation von Dämpfen. (Zeitschr. f. physik. Chem. 78, 39—70, 1912.)

Aus dieser Arbeit interessiert besonders (z. B. in Beziehung zu der Arbeit von A. v. Fischer-Treuenfeld, Koll.-Zeitschr. 16, 109, 1915) das Verhalten des Jods. Bei starker Dilatation kondensiert sich dessen Dampf zu sichtbaren Kristallen; so wie es viele andere Stoffe auch tun. Bei kleinen Depressionen tritt aber eine Zwischenstufe einer Kondensation zu unsichtbaren Teilchen auf. Auch bei der Kondensation des Joddampfes an einer glatten Glasplatte in einem