Werk

Titel: Ueber das Verhalten einiger anorganischer Colloide zur Faser in seinen Beziehunge...

Autor: Biltz, Wilhelm

Jahr: 1904

PURL: https://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?252457811_1904|log9

Kontakt/Contact

Digizeitschriften e.V.
SUB Göttingen
Platz der Göttinger Sieben 1
37073 Göttingen

info@digizeitschriften.de

Ueber das Verhalten einiger anorganischer Colloide zur Faser in seinen Beziehungen zur Theorie des Färbevorganges.

Von

Wilhelm Biltz.

[Mitteilung aus dem chem. Institut der Universität Göttingen.]

Vorgelegt in der Sitzung vom 23. Januar 1904 durch O. Wallach.

Bei einer Diskussion der verschiedenen, über die Natur des Färbevorganges herrschenden Anschauungen äußerte Witt[1]) in Beziehung auf die sogenannte mechanische Theorie der Färbung, daß dem Vorgange einer Nebeneinanderlagerung der Farbstoff- und Fasermoleküle ohne gegenseitige chemische Beeinflussung kein Analogon zur Seite stünde, durch welches ein derartiger „Platzwechsel" der Farbstoffmoleküle plausibel gemacht werde. Ebensowenig sei ein Grund für das unterschiedliche Verhalten der Farbstoffe in dieser Hinsicht aufzufinden. Da ältere Deutungen des Färbevorganges nicht einwandsfrei erscheinen, soll vielmehr nach der bekannten Anschauung von Witt der Proceß der Färbung dadurch dem Verständniß näher gerückt werden, daß man ihn als Entstehung von festen Lösungen nach der van' t Hoff'schen Definition dieses Begriffes ansieht. Eine experimentelle Prüfung dieser Anschauung verdanken wir neben anderen Autoren insbesondere Georgievics[2]). Es hat sich dabei ergeben, das eine Beziehung $\frac{C_{\text{Faser}}}{C_{\text{Flotte}}} = k$, in welcher C_{Faser} die Concentration des Farbstoffs in der Faser, C_{Flotte} die in der Lösung nach eingetretenem Gleich-

1) Färberzeitung 1890/91, 1.

2) Vgl. Wiener Akad. Ber. **103**, II Nov. (1894). Ebenda **104**, II April (1895).

gewichte bedeutet, in den untersuchten Fällen nicht besteht; daß vielmehr der Vorgang exact durch die Gleichung $\frac{C^n_{\text{Faser}}}{C_{\text{Flotte}}} = k$, worin n größer als 1 ist, dargestellt werden kann. Molekulartheoretisch ergiebt sich hieraus, daß die Farbstoffmoleküle in der Flotte größer, als in der Faser sein müssen, eine im allgemeinen nicht wahrscheinliche, in besonderen Fällen (Pikrinsäure)[1]) mit dem thatsächlichen Befund nicht in Uebereinstimmung zu bringende Folgerung[2]).

Unter diesen Umständen schien es erwünscht, durch weitere Versuche zu ermitteln, ob der Vorgang der Färbung nicht mit anderen Naturerscheinungen besser bestätigte Analogieen aufzuweisen hat, und insbesondere die von Witt in Ermanglung derartiger Beziehungen nicht acceptierte mechanische Theorie einer weiteren Prüfung zu unterziehen. Die Möglichkeit einer solchen Prüfung ergab sich, als auf dem Gebiete der anorganischen Colloide Erscheinungen beobachtet wurden, deren Zusammenhang mit der vorliegenden Frage sehr augenfällig ist, da sie eine gewisse Aehnlichkeit im Verhalten dieser Körperklasse mit einer Anzahl organischer Farbstoffe erkennen ließen. Die weitere Verfolgung der Erscheinungen und die dabei zu Tage tretenden Gesichtspunkte regten zu Untersuchungen in etwas größerem Umfange an. Da der Abschluß dieser Arbeiten in kürzerer Zeit noch nicht zu erwarten steht, dürfte eine Mitteilung über die vorläufigen Resultate einigen Fachgenossen schon um deßwillen nicht unwillkommen sein, weil zur Zeit sowohl der Chemie der Colloide, wie der Frage nach der Natur des Färbevorganges von verschiedenen Seiten lebhafteres Interesse entgegengebracht wird.

Colloidale- oder Pseudolösungen werden als Gemische von äußerst kleinen festen oder gequollenen Teilchen mit einer als Lösungsmittel fungierenden Flüssigkeit (meistens Wasser) angesehen. Es ist bereits früher in einigen Fällen beobachtet und neuerdings durch eingehendere Prüfung[3]) bestätigt worden, daß gewisse dieser Pseudolösungen durch gegenseitiges Vermischen eine derartige Veränderung erleiden, daß die Teilchen der Einzellösungen sedimentirt und als Gemisch flockig abgeschieden werden. Man kann auf diese Weise eine große Reihe von Niederschlägen (Gelen) be-

1) Walker u. Appleyard: J. chem. soc. 69. 1334 (1896).

2) Vgl. hierzu Bodländer, Neues Jahrbuch für Mineralogie; Beilageband XII, 588 (1899).

3) Wilhelm Biltz, Vers. deutscher Naturf. u. Aerzte 1903.

reiten, welche aus den vorher in Pseudolösung befindlichen Componenten zusammengesetzt sind, und deren Bildung an die Ausfällung eines unlöslichen Salzes durch Mischen zweier Lösungen äußerlich in mancher Hinsicht erinnert. Wie schon von anderen Autoren, insbesondere von Lottermoser [1]) beobachtet worden ist, besteht ein inniger Zusammenhang zwischen der gegenseitigen Fällbarkeit und dem elektrischen Verhalten der Colloide. Zur gegenseitigen Ausfällung scheinen nur diejenigen Colloidteilchen befähigt zu sein, deren Wanderungsrichtung unter dem Einflusse des elektrischen Stromes entgegengesetzt ist. Man kann die Beziehungen dieser Colloide passend in ihrem Namen als „Fällungscolloide" kennzeichnen; im Gegensatze hierzu stehen die gegen Fällung durch Elektrolyte schützenden Eigenschaften mancher Colloide, die insbesonders durch Zsigmondy [2]) aufgedeckt worden sind. Man würde diese entsprechend „Schutzcolloide" nennen. Um die Fähigkeit der Colloidteilchen zu dem geschilderten Verhalten kurz zu charakterisieren, habe ich unlängst den Ausdruck „Zustandsaffinität" vorgeschlagen. Die Reaktionsprodukte, die gemischten Colloide, sind in die Klasse der Adsorptionsverbindungen zu rechnen.

Die nächstliegende Frage war die: Wie verhält sich ein in Lösung vorhandenes Colloid gegen ein zweites, bereits im Gelzustande befindliches? Es ist bekannt, daß Körper mit großer Oberflächenentwicklung ganz allgemein das Phänomen der Adsorption zeigen. So werden z. B. gelöste Colloide (Arsensulfid) durch Schütteln mit Baryumsulfat aus der Lösung entfernt [3]). Ausgeschiedene Gele, z. B. das Gel des basischen Lanthanacetats, besitzen in hohem Maße die Fähigkeit, Jod zu adsorbieren. Die Erwartung, daß demnach Gele in reichlicher Menge gelöste Colloide unter Bildung von Adsorptionsverbindungen in sich aufnehmen, hat sich in den untersuchten Fällen in der That bestätigt. Eine Abhängigkeit der Aufnahmefähigkeit der Gele für gelöste Colloide von dem elektrischen Charakter der beiderseits in Lösung befindlichen Colloidarten ist bisher nicht konstatiert worden.

In einem Einzelfalle — für Lösungen colloidalen Goldes — ist die weitgehende Bedeutung dieser Erscheinungen schon von Zsigmondy [4]) scharf erkannt worden; insbesondere war eine

1) Lottermoser, anorganische Colloide, Ahrens'sche Sammlung 1901; S. 76.

2) Z. f. analyt. Chem. 40, 697 (1901).

3) Ber. 35, 662 (1902). Z. f. anorg. Chem. 34, 410 (1903).

4) Verh. deutscher Naturf. u. Aerzte 1900.

Aehnlichkeit im Verhalten von Gold zu Colloiden und Farbstoffen zu Beizen ersichtlich.

Um aber nun zu einem System zu gelangen, dessen Eigenart den bei der substantiven Ausfärbung obwaltenden Verhältnissen nahe kommt, ist es offenbar nur nötig, das zur Aufnahme der gelösten Colloidstoffe dienende Gel durch die pflanzliche oder tierische Faser zu substituieren, ein Schritt, zu dessen Berechtigung noch einiges anzuführen ist.

In neuester Zeit haben sich die Thatsachen gemehrt, welche darauf hinweisen, daß in dem physikalischen Zustand und gewissen katalytischen Wirkungen organisierter oder vom Organismus unmittelbar erzeugter Stoffe einerseits, anorganischer Colloide andererseits eine gewisse Analogie besteht [1]). Die pflanzliche und tierische Faser müßte daher schon als Produkt des Organismus gleichen Beziehungen unterworfen sein. In diesem Zusammenhange beansprucht besonderes Interesse, daß an anorganischen Gelen zellenartige, wabige Strukturen beobachtet werden konnten, ein Umstand, auf welchen besonders van Bemmelen [2]) und Bütschli aufmerksam gemacht haben. Weitere gemeinsame Charakteristika liefert das Verhalten gegen Wasser, die hygroskopischen Eigenschaften und die Quellungserscheinungen [3]). Sehr bemerkenswert ist ferner die Fähigkeit der Faser, in den colloidal gelösten Zustand überzugehen, sei es daß man die bekannten Lösungsmittel, Cupferoxydammoniak oder Nickeloxydammoniak, einwirken läßt, sei es daß man durch erhöhten Druck und erhöhte Temperatur unter gleichzeitiger Hydrolyse einen „Aufschluß" der Faserstoffe erzielt. Von der von Knecht als chemisches Individuum aus der Wolle isolierten Lanuginsäure wiesen jüngst Gnehm und Kaufler [4]) nach, daß ihre Lösungen zu 25 % colloidale Substanz enthalten. Bringt man Seidenfäden, in Wasser suspendiert, in ein elektrisches Potentialgefälle, so findet zufolge einer Beobachtung von Quincke [5]), wie bei anderen fein verteilten Stoffen, ein Transport der Seide und zwar ein Wandern an die Anode statt. Daß übrigens gerade für die Aufnahme von Farbstoff der physikalische Zustand der Faser von grundlegender Bedeutung ist, lehren zahlreiche Beobachtungen, insbesondere eine solche von C. O. Weber [6]). Dinitro-

1) Bredig, anorganische Fermente. Leipzig 1901.
2) Z. f. anorgan. Chem. 18, 21 (1898).
3) Zacharias, Z. f. Farben- und Textilchemie 2, 233 C. 1903 II, 267.
4) Z. f. angw. Chem. 15, 345 (1902).
5) Pogg. Ann. 113, 513 (1861).
6) Färberzeitung 1893/4, 201; J. soc. chem. Ind. 13, 120.

cellulose, welche an sich ebenso wie Baumwolle zur Farbstoffaufnahme geeignet ist, verliert diese Fähigkeit, wenn man sie durch Verdunsten ihrer Lösung in Aceton strukturlos, als lackartige Haut darstellt.

Die unter diesen Umständen naheliegende Erwartung, daß anorganische Colloide von der Faser aufgenommen werden, hat sich experimentell in den geprüften Fällen bestätigt; ein gefärbtes Colloid wird mit seiner Eigenfarbe fixiert; gefärbte anorganische Stoffe können durch Ueberführung in den colloidalen Zustand die Fähigkeit, adsorbiert zu werden, erlangen.

Zu den Versuchen wurden chemisch möglichst verschiedene Stoffe gewählt.

1. Selen. Elementares Selen in colloidaler Form wurde nach der Methode von H. Schulze[1]) gewonnen. Leitet man in eine kalte Lösung von 1 gr Selendioxyd in 20 ccm Wasser einen langsamen Strom von Schwefeldioxyd, so tritt zunächst Gelbfärbung, dann Rotfärbung und schließlich Trübung der Flüssigkeit ein. Verdünnnt man dann mit 10—20 ccm Wasser, so erhält man eine intensiv rote, im durchfallenden Lichte durchsichtige Flüssigkeit. Da das colloidale Selen gegen Wasser negativ geladen ist, kann man durch einfaches Vermischen mit colloidalen Lösungen positiv geladener Hydroxyde, wie Eisenhydroxyd, Aluminiumhydroxyd, Chromhydroxyd, Thoriumhydroxyd, Zirkonhydroxyd, Cerhydroxyd mehr oder minder intensiv gefärbte Niederschläge herstellen. Aehnliches gilt von den folgenden, als färbende Stoffe benutzten Colloiden. Kattun, welcher mit derartigen Hydroxyden gebeizt ist, nimmt natürlicherweise ebenfalls Colloid aus der Lösung auf[2]).

Diese Eigenschaften der colloidalen Selenlösung bieten verhältnißmäßig wenig neues; von wesentlicher Bedeutung ist indessen die Empfindlichkeit der Lösung gegen reine Seide. Bewegt man einen Seidenstrang oder seidenes Gewebe einige Zeit (10—20 Min.) in der Kälte in der Lösung, so wandert fast der gesamte gelöste Stoff an die Faser, die nach dem Auswaschen in fließendem Wasser rein rotgelb gefärbt erscheint. Ein geringer Teil des Selens scheidet sich bei der Digerierung großflockig ab und geht für das Ausfärben verloren. Mit Selen imprägnirte Seide ist nicht lichtecht

1) J. f. pr. Chem. [N. F.] **32**, 396 (1885).

2) Zu den Versuchen wurde ein von der Firma Scheurer, Lauth u. Co. Thann (Elsaß) hergestellter, mit folgenden Beizen imprägnierter Kattun benützt: Ce, Th, Zr. Y, Be, Al, Co, Ni, Ur, Cr, Cu, Zn, Cd, Mn, Sb, Bi, Pb, Sn, Ti, Fe. Für die liebenswürdige Ueberlassung dieser Proben bin ich der Firma zu großen Danke verpflichtet.

gafärbt; auch ist die Farbe empfindlich gegen höhere Temperaturen; sie ist nicht „plättecht". Das Element geht dabei in die graue metallische Modifikation über. Von größerer Bedeutung scheint zu sein, daß nach längerer Zeit die ursprüngliche, rote Selenfarbe wieder auftritt, wenn, wie dies beim Plätten der Fall ist, die Hitze nur kurze Zeit eingewirkt hat. Primitive Vesuche, einen bestimmten Umwandlungspunkt dieses in die Faser eingebetteten roten Selens festzustellen, haben noch zu keinem Resultate geführt.

2. Tellur. Colloidales Tellur wurde nach der Methode von Gutbier[1]) dargestellt. 0.5 gr reiner Tellursäure wurden in 200 ccm durch Ausfrieren gereinigten Wassers gelöst; ferner wurden 1 ccm 50 % Hydrazinlösung mit Wasser auf ein Liter verdünnt. Versetzt man 100 ccm der Tellurlösung mit etwa 15 ccm der Hydrazinlösung und erwärmt auf 50—60°, so tritt langsam Braunfärbung ein; später wird die Lösung trübe und nimmt eine stahlgraublaue Färbung an. Seide nimmt in der Hitze aus dieser Lösung das Tellur fast vollkommen auf; eine nennenswerte Färbung der Seide ist indessen bei der Schwäche der anwendbaren Tellurlösung nicht zu erzielen.

3. Gold[2]). Colloidale Goldlösungen verhalten sich gegen die Faser verschieden je nach ihrer Darstellungsweise.

a. Colloidale Goldlösung nach Zsigmondy. Nach den Angaben von Zsigmondy[3]) kann man bekanntlich eine hochrote und sehr stabile Lösung colloidalen Goldes durch Reduction von Goldchlorid mit Formaldehyd in schwach alkalischer Lösung gewinnen. Diese an sich ausgezeichnete Methode liefert indessen nur bei einiger Uebung die erwünschten Resultate. Bei sehr zahlreichen Versuchen habe ich die von Zsigmondy angegebenen Vorsichtsmaßregeln als unerläßliche bestätigen können. Insbesondere ist auf die Qualität des Wassers zu achten. Ein Wasser von der Leitfähigkeit $\varkappa = 8.10^{-6}$, wie es bisweilen ein gewöhnlicher Destillierapparat liefert, erwies sich brauchbar; ein unbedingt erfolgreiches Arbeiten läßt sich indessen nur dann erwarten, wenn man in Räumen operiert, welche während der Zeit nur zu diesen difficilen Versuchen zur Verfügung stehen. Zur Bereitung der Goldlösung eignet sich das aurum chloratum flavum des Handels ebenso, wie das aurum chloratum fuscum. Ich habe

1) Z. f. anorg. Chem. **32**, 51 (1902).

2) Ueber die Herstellung von Goldpurpur in der Faser vgl. Odernheimer, Färberzeitung 1891/92, 205, 375; 1893/94, 4, 207.

3) Z. f. analyt. Chem. 40, 697 (1901). Z. f. Biochem. herausgegeb. von Hofmeister **3**, 141 (1902).

im allgemeinen gefunden, daß die Lösungen um so schöner werden, je schneller die Reaktion beginnt, und daher das Erhitzen der Flüssigkeit erst während des Eintragens des Reductionsmittels unterbrochen, sodaß nach dieser in kurzer Zeit beendeten Operation sofort schwache Rotfärbung auftrat, die in wenigen Sekunden der hochroten Färbung Platz machte.

Kocht man mit einer solchen Goldlösung Seide, so tritt keine oder nur sehr geringe Ablagerung des Goldes in der Faser ein und zwar aus einem Grunde, der sofort ersichtlich wird, wenn man die resultierende Flüssigkeit untersucht. Die vorher gegen Elektrolyte höchst empfindliche Goldlösung ist nun indifferent geworden: ein aus der Seide in Lösung gegangener Bestandteil der Faser wirkt als Schutzkolloid; erst nach reichlichem Kochsalzzusatz scheidet sich bei längerem Stehen aus der Lösung ein flockiger, roter Niederschlag ab. Ein längeres Verweilen von Seide in kalter Goldlösung liefert kein anderes Resultat.

b. Goldlösung nach Brunck. Neuerdings hat Brunck[1]) durch Reduction von Goldsalzen mit Natriumhydrosulfit colloidale Goldlösungen erhalten. Die Darstellung verläuft ohne besondere Vorsichtsmaßregeln glatt, liefert aber ein Colloid, das sich in seiner Beständigkeit wesentlich von dem Zsigmondy'schen unterscheidet. Natriumhydrosulfit der Badischen Anilin- und Sodafabrik wird nach der Vorschrift von Brunck durch Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol gereinigt. Fügt man 3 ccm einer 0.2 % Lösung dieses Präparates zu einer siedenden Goldchloridlösung, welche in 125 ccm 2.5 ccm einer 0.6 % Goldchloridlösung enthält, so tritt sofort Reaction ein. Es lassen sich auch größere Mengen Lösung in einer Operation darstellen; auch kann man in höherer Goldconcentration, als angegeben, arbeiten. Die erhaltene Lösung zeichnet sich durch ihre Empfindlichkeit gegen Elektrolyte und gegen die Faser aus. Einer frisch mit Hydrosulfit dargestellten Goldlösung kann man schon in der Kälte, besser in der Kochhitze durch Schütteln mit Seide das Metall entziehen. Die Faser färbt sich violett. Der Farbton des Bades schlägt ebenfalls im Violett um; nach einigem Kochen kann das Metall vollkommen auf der Faser niedergeschlagen werden.

c. Gemische von Goldlösungen mit anderen colloidalen Lösungen. Von Zsigmondy ist beobachtet worden, daß colloidales Gold gebeizte Wolle anfärbt, indem sich die entsprechende Sorte Goldpurpur bildet. Stellt man eine Lösung von

1) Ann. 327, 250 (1903).

Cassius'schem Goldpurpur durch Peptisierung des feuchten Purpurs mit Ammoniak her, so kann man ihn mit Hilfe dieser dunkelvioletten Flüssigkeit auf Seide übertragen. Ebenso gelingt es mit Hilfe eiweißhaltiger Goldlösungen nach Paal[1]) Ausfärbungen zu erzeugen. Diese Versuche könnte man gewissermaßen als Analoga der adjektiven Färbungen auffassen; sie erfordern ihrer komplicierteren Natur nach zunächst nur in zweiter Linie Interesse.

4. Vanadinpentoxyd. Uebergießt man Ammoniumvanadat des Handels mit verdünnter Salzsäure und verreibt die gröberen Stücke mit einem Pistill, so scheidet sich Vanadinpentoxyd als rotbraunes Pulver ab. Beim Auswaschen des abfiltrierten Pulvers mit kaltem Wasser tritt ein Punkt ein, bei welchem das Waschwasser beginnt, gefärbt durchzulaufen. Man bringt dann den Filterinhalt in reines Wasser, worin er sich vollständig löst. Die klare, kräftig rotgelb gefärbte Flüssigkeit läßt sich ohne nennenswerte Zersetzung filtrieren. Bei längerem Stehen erstarrt eine koncentrierte Lösung dieser Art häufig zu einer Gallerte. Die frisch bereitete Lösung färbt in der Kälte Seide gelb; indessen bleibt ein beträchtlicher Teil des Pentoxydes in Lösung. Durch Behandeln von Seide, Wolle oder Baumwolle mit der kochenden Lösung verändert sich die Färbung in moosgrün und färbt entsprechend an.

Für die Bereitung von colloidalen Vanadinpentoxydlösungen sind auch ältere Vorschriften bekannt[2]); indessen ist es mir trotz mehrfacher Versuche nicht gelungen, diese zu bestätigen. Der angegebene, äußerst einfache Weg dürfte daher unter allen Umständen vorzuziehen sein.

5. Molybdänblau. Es ist bereits lange[3]) bekannt, daß man mit Hilfe von Molybdänblau die Faser färben kann, wenn der Farbstoff in dieser selbst hergestellt, oder mit Beizen befestigt wird. In der Litteratur finden sich eine ganze Reihe von Angaben, die auf die Darstellung einer brauchbaren Farbennüance abzielen. Andererseits liegen bündige Beweise für die colloidale Natur der blauen Lösung vor[4]). Ausfärbeversuche mit der reinen Lösung selbst sind, wie es scheint, indessen in systematischer Weise noch nicht angestellt worden. Zur bequemen und billigen

---

1) Ber. **35**, 2236 (1902).

2) Dammer, III, 706.

3) Berzelius, Lehrbuch V. Aufl. Bd. II, 355 (1844). Dingler polyt. J. **129**, 139 (1853); **201**, 82 (1871); **202**, 192 (1872).

4) Guichard, C. R. **131**, 389, 419 (1900).

Darstellungsweise dieses Colloids geht man von dem käuflichen Ammoniummolybdat aus. Man löst etwa 15 gr Salz in 250 ccm Wasser und säuert mit reichlich soviel verdünnter Schwefelsäure an, wie zum Freimachen der Molybdänsäure nötig ist. Leitet man in diese siedende Lösung einen lebhaften Schwefelwasserstoffstrom, so färbt sich die Lösung tiefdunkelblau; man setzt die Reduction fort, bis die Flüssigkeit stark nach Schwefelwasserstoff riecht, und unterwirft das Product einer mehrtägigen Dialyse, bis das Außenwasser schwefelsäurefrei und nahezu farblos erscheint. Durch Eindampfen gewinnt man das Colloid als feste, lackartige, tiefblauschwarze Masse, die zu etwa 50 % aus Molybdänblau Mo_3O_8 besteht und sich klar in heißem Wasser löst. Durch nochmaliges Reducieren der Lösung kann man den Farbstoffgehalt natürlich vergrößern; doch geht beim Arbeiten damit durch Oxydation stets wieder ein Teil in Molybdänsäure oder Molybdänoxyd über. Die dunkelblaue Lösung des Colloids giebt ihren Gehalt an Molybdänblau zum großen Teil an die Seidenfaser ab. Orientierende Versuche zeigten, daß etwa 50—75 % des gelösten Blaus aufgenommen werden. Wolle und Baumwolle adsorbieren weniger. Salzzusatz befördert die Verteilung zwischen Faser und Flotte zu Gunsten der Faser. Die mit Molybdänblau imprägnierte Faser nimmt bei Belichtung an Tiefe der Färbung in auffälliger Weise zu; im Dunkeln geht der Farbton zurück; offenbar liegt hier eine unter dem Einflusse des Lichtes auf Kosten der organischen Substanz der Faser eintretende reversible Reduction des farblosen, gleichzeitig von der Faser aufgenommenen Molybdänoxyds vor. Eine Bildung von Molybdänblau durch andere organische Substanzen im Lichte ist bereits durch Liesegang[1]) beschrieben; an Wolframblau kann man ähnliche Beobachtungen machen.

6. Wolframblau. Sättigt man nach der Vorschrift von Scheibler[2]) eine etwa 5 % Lösung von Metawolframsäure mit Schwefelwasserstoff und versetzt die resultierende durch ausgeschiedenen Schwefel getrübte Flässigkeit mit Ammoniak, so erhält man eine tief dunkelblaue Lösung. Diese Lösung scheint nicht einheitlich zu sein; sie kann Sulfowolframat, sowie auch niedere Oxyde des Wolframs enthalten. Dem entspricht, daß sich durch Dialyse dieser Lösung eine Spaltung in einen schnell diffundierenden blauen Körper und in einen zweiten ebenfalls blau gefärbten äußerst langsam oder praktisch garnicht diffundierenden erzielen

1) Phot. Arch. **34**, 177 u. 193. C. 1893 II, 305 u. 343.
2) J. f. pr. Chem. **83**, 313 (1861).

läßt. Als Färbelösung ist die frisch bereitete dunkelblaue Lösung ohne weiteres verwendbar. Seide, Baumwolle und Wolle — die letzteren weniger gut — werden hellblau angefärbt, ohne daß die Färbelösung erschöpft wird. Salzzusatz befördert die Ausscheidung des Wolframblaus auf der Faser.

7. Cadmiumsulfid. Ausgefälltes Cadmiumsulfid läßt sich bekanntlich der Faser nicht imprägnieren. Anders verhalten sich indessen colloidale Lösungen des Sulfids, die man leicht nach der Methode von Prost[1]) erhalten kann. Man fällt Cadmiumsulfid in neutraler oder ammoniakalischer Lösung in der Kälte mit Schwefelwasserstoff, wäscht mit Wasser aus und suspendiert das erhaltene Gel in reinem Wasser. Leitet man durch diese Suspension einen Schwefelwasserstoffstrom, so entsteht nach einiger Zeit eine homogene goldgelbe Flüssigkeit, die in durchfallendem Lichte klar, in auffallendem trübe erscheint und eventuell durch Dialyse von Elektrolytresten, durch Filtration von gröberen Partikeln befreit werden kann. Pflanzliche und tierische Fasern nehmen bei langsamen Erwärmen aus dieser Lösung einen Teil des Sulfids auf und erscheinen dann hellgelb gefärbt. Ein völliges „Ausziehen des Farbstoffes" findet indessen hier ebensowenig, wie bei den meisten der vorher beschriebenen Colloide statt. Gegen Belichtung ist die Farbe völlig beständig.

8. Arsensulfid und Antimonsulfid. Zu der üblichen Darstellungsweise dieser Colloide durch Behandeln möglichst elektrolytfreier Lösungen von arseniger Säure bzw. Brechweinstein mit Schwefelwasserstoff ist nichts hinzuzufügen.

Arsensulfid wird, wenn auch nur teilweise, mit gelbbrauner, etwas stumpfer Farbe von der Seidenfaser beim Kochen aufgenommen.

Antimonsulfid färbt schwach rötlichgelb. Ein beträchtlicher Teil dieses Colloids wird beim Arbeiten in der Hitze als Gel gefällt und geht für die Faser verloren. Aus demselben Grunde — der Unbeständigkeit der Lösung — ist eine einigermaßen gleichmäßige Färbung nicht zu erzielen; das Sulfid „egalisiert" schlecht.

9. Ferrocyankupfer. Frisch gefälltes und sorgfälltig durch Auswaschen mit Wasser von Elektrolyt befreites Ferrocyankupfer wurde nach den Angaben von Graham durch Behandeln mit Ammoniumoxalat in den colloidalen Zustand übergeführt. Die dunkelrotbraune Lösung reagiert mit den verschiedensten Fasern,

1) Bull. acad. d. sciences de Bruxelles [3] 14, 312.

wenngleich auch hier in keinem Falle annähernd vollständige Fixierung des Salzes auf der Faser erzielt werden konnte.

10. Orientierungsversuche sind schließlich noch angestellt worden mit colloidalen Lösungen von Quecksilber[1]), Zinnsulfid, Kupferhydroxyd nach Graham und Molybdänwolframpurpur nach Berzelius[2]). In allen Fällen hat sich ergeben, daß der gefärbte Körper an der Faser haftet; eine völlige Erschöpfung der colloidalen Lösung an Substanz trat nicht ein; besonders charakteristische Erscheinungen, die eine genauere Untersuchung wünschenswert machen, zeigten sich nicht.

In die beschriebene Klasse von Erscheinungen gehören auch einige bereits bekannte, aber bisher nicht erklärliche, beziehungsweise nicht systematisierbare Beobachtungen. So hatte man bemerkt, daß Lösungen von Ferriruthenium cyanid[3]) Baumwolle purpurrot echt anfärben. Dasselbe ist von dem Rutheniumammoniumoxychlorid[4]) festgestellt worden. Da die betreffenden Stoffe in Wasser colloidal gelöst sind, könnenn unmehr diese, früher auffälligen Erscheinungen nicht als ausnahmsweise angesehen werden und ihre Klassificierung keine Schwierigkeiten bereiten.

Ebenso verständlich ist die Färbefähigkeit der wenigen, allgemein bekannten anorganischen Farbstoffe, des Berliner Blaus, des Turnbulls Blaus und des Ultramarins. Von den ersten hat schon Graham reine colloidale Lösungen bereitet. Das Ultramarin wird als Albuminfarbe, also mit Hilfe eines Schutzcolloids, auf der Faser fixiert.

Von Bedeutung ist schließlich noch auf organischem Gebiete die hierhergehörige Entdeckung des colloidalen Indigos durch Möhlau und Zimmermann[5]), ein Beispiel für die Ueberführung eines Küpenfarbstoffes in einen Beizenfarbstoff; auf anorganischem Gebiete ist diesem Vorgange etwa die Herstellung von Cadmiumsulfidfärbungen aus der colloidalen Lösung einerseits, nach dem Zweibadverfahren andererseits an die Seite zu stellen.

Nach dem vorstehenden muß folgendes als experimentell festgestellt gelten:

1. Zahlreiche anorganische Colloide werden in mehr oder minder hohem Grade von Baumwolle,

---

1) Lottermoser, anorg. Colloide 1901, 56.
2) Lehrbuch V. Aufl. Bd. 3, 1042 (1845).
3) Dammer, Ergbd. 990.
4) R. Meyer, Jahrbuch 1893, 520.
5) Z. f. Farben und Textilchem. 2, 25 (1903).

Wolle und besonders Seide aus ihren Lösungen adsorbiert.

2. Eine Abhängigkeit dieses Verhaltens von der in mannigfacher Weise variierten, chemischen Natur der colloidal gelösten Stoffe hat nicht konstatiert werden können.

Es liegt demnach der Gedanke nahe, daß die beobachteten Erscheinungen lediglich dem physikalischen Zustande der Stoffe ihre Entstehung zu verdanken haben.

Es erhebt sich die Frage, in wie weit wir berechtigt sind, aus diesem Beobachtungsmaterial auf das Wesen des Ausfärbeprocesses bei den technisch brauchbaren, organischen Farbstoffen zu schließen.

Der theoretisch einfachste Fall von Ausfärbung liegt zweifelsohne in den substantiven Färbungen vor, bei denen ohne Zuhilfenahme einer Beize und ohne chemische Zersetzung des Farbstoffes gearbeitet werden kann. Für die substantiven Farbstoffe, insbesondere die Benzidinfarbstoffe ist durch Krafft[1]) und Preuner[2]) festgestellt, daß sie sich in Wasser nicht als Elektrolyte, sondern als Colloide lösen. Der Beweis ist durch kryoskopische, ebullioskopische und Dialysierversuche einwandsfrei erbracht. Krafft sah in dem Charakter dieser substantiven Farbstoffe als colloidale Salze das wesentliche für das Ausfärbevermögen, eine Anschauung, welche verallgemeinert werden konnte, da sich herausgestellt hatte, daß auch die Beizen und Fixationsmittel der Praxis colloidale Lösungen liefern; der gleiche Charakter kommt ihren salzartigen Verbindungen mit Farbstoffen zu. Bei der Woll- und Seidenfäberei schließlich spielt nach Krafft der sauere bzw. basische Bestandteil der Faser selbst die Rolle eines Salzbildners. Krafft faßte demnach seine Ergebnisse dahin zusammen, daß das Färben in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle eine Ausscheidung colloidaler (klebender und widerstandsfähiger) Salze auf oder in der Faser sei.

Durch diesen Nachweis der colloidalen Natur der substantiven Farbstoffe erwächst zunächst der Einführung des Begriffs der festen Lösungen und der Benützung des Verteilungssatzes eine Schwierigkeit; der Verteilungssatz ist unter Zugrundelegung der Gasgesetze abgeleitet; daß diese aber für colloidale Lösungen ohne weiteres nicht gelten, ist evident. Andererseits lassen uns die Ausführungen von Krafft nach zwei Richtungen hin unbefriedigt. Es fragt sich

1) Ber. 32, 1608 (1899).
2) Inaug. Diss. Heidelberg 1898.

nämlich, ob nicht ein tieferes Verständniß für den Vorgang der Fixierung des colloidalen Farbstoffes auf der Faser gewonnen werden kann, als durch den Ausdruck: „Ankleben und Anhaften" angebahnt wird; und zweitens wäre zu entscheiden, welcher von den beiden geltend gemachten Faktoren: Colloidcharakter [1]) und Salzcharakter der maßgebende ist.

Wenn man in der Lage wäre, die Ausfärbungen mit anorganischen Colloiden und mit substantiven Farbstoffen als wesensgleich zu betrachten, so könnte man die angeregten Fragen dahin beantworten, daß zweifellos der Salzcharakter eines Farbstoffes mit dessen Färbeeigenschaft nichts zu thun hat, sondern daß ein gefärbter Körper unabhängig von seiner chemischen Constitution ein Farbstoff werden muß, wenn es gelingt, ihn in colloidale Lösung überzuführen. Die erste Frage würde sich damit zunächst so erledigen, daß der Färbevorgang zu den zahlreichen durch die Oberflächenbeschaffenheit der Stoffe bedingten Erscheinungen zu rechnen ist, Vorgänge, welche hier in besonders auffälliger Weise zu Tage treten, wo ungeheuere Oberflächenentwicklung der Colloidpartikel mit intensiver Farbe vereint ist.

Indessen ist es zur Zeit nicht möglich, derartige Schlüsse zu ziehen, da nur ein Vergleich der anorganischen Colloide mit organischen Farbstoffen, keine Identificierung statthaft ist. Als Vorbedingung für eine Identificierung als Farbstoff ist die Festlegung einer Definition dieses Begriffes notwendig. Eine solche fehlt bisher. Demnach wird man in der vorliegenden Identificierungsfrage nicht umhin können, auf das Urteil des Praktikers und auf die Erledigung der Frage nach der technischen Brauchbarkeit der colloidalen Lösungen entscheidenden Wert zu legen. Die Direktion der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation hatte die große Liebenswürdigkeit, in ihrer Berliner Fabrik diese Prüfung vornehmen zu lassen, wofür ich ihr zu ganz besonderem Danke verpflichtet bin. Als Resultat ergab sich, daß neben gewissen Aehnlichkeiten doch in der technischen Wertschätzung eine fundamentale Verschiedenheit zwischen beiden Körperklassen vorliegt.

---

1) Die Wichtigkeit des colloidalen Zustandes von Farbstoff und Faser für das Entstehen einer Farbung hat Zacharias [Färberzeitung **1901**, 149, 165; Z. f. phys. Chem. **39**, 468 (1902); Z. f. Farben und Textilchem. **2**, 233 (1903)] in zum Teil zutreffender Weise betont. Infolge seines mißglückten Versuches, die Färbevorgänge auf Grund dieser Erkenntnis einer mathematischen Behandlung zu unterwerfen, haben indessen seine umfangreichen Spekulationen in der Fachpresse eine um so schärfere Ablehnung gefunden, als er neues experimentelles Material zur Begründung seiner Vorstellungen nicht beigebracht hat.

Zunächst ist zu bemerken, daß in allen technisch untersuchten Fällen nur ein Teil des Colloids auf der Faser fixiert wird, während von einem eigentlichen Farbstoff innerhalb gewisser Concentrationen ein, wenn nicht völliges, so doch sehr weitgehendes Ausziehen verlangt wird.

Im Zusammenhange mit dieser Erscheinung steht die Frage nach der Waschechtheit. Eine Ausfärbung repräsentiert die Erzielung eines Gleichgewichtszustandes; wird dieser von der einen Seite nur in der Weise erreicht, daß ein beträchtlicher Teil des färbenden Körpers in der Lösung verbleibt, so wird beim Behandeln der gefärbten Faser mit Wasser eine dem neuen Gleichgewichtszustande entsprechende Menge Farbstoff in Lösung gehen. In der That sind die mit anorganischen Colloiden gefärbten Stoffe sehr mangelhaft waschecht. Bei diesen Versuchen ist es natürlicherweise ausgeschlossen, Waschflüssigkeiten zu verwenden, durch welche ohnehin eine chemische Zerstörung des gefärbten Körpers bedingt wird. Der Alkaligehalt der üblichen Waschflüssigkeiten zersetzt die meisten der verwendeten Substanzen.

Von wesentlicher Bedeutung ist ferner die Frage nach der Reibechtheit. Die vorliegenden Färbungen sind sehr verschieden reibecht. Bei einem Vergleiche von Färbungen mit Cadmiumsulfid und Berlinerblau, die einmal nach dem Zweibadverfahren, andererseits aus der Lösung der Colloide vorgenommen wurden, stellte sich heraus, daß die ersten bei weitem größere Reibechtheit besitzen.

Als übereinstimmende Kriterien können hervorgehoben werden:

1. Die befördernde Wirkung von Elektrolytzusätzen auf den Färbeeffekt. Eine solche konnte bei Molybdänblau, Wolframblau und dem von der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation untersuchten Berliner Blau und dem colloidalen Silber (Collargol) nachgewiesen werden.

2. Die vergrößerte Aufnahmefähigkeit beschwerter Seide gegenüber der unbeschwerten.

3. Die Beförderung der Aufnahme von Farbstoff durch Anwendung höherer Temperatur.

4. Die Verminderung der Ausfällbarkeit anorganischer Colloide durch Zusatz von Schutzcolloiden. Man kann diese Schutzwirkung verglichen mit der Verlangsamung und dieser entsprechenden Egalisierung von Ausfärbungen mit organischen Farbstoffen bei Zusatz von Gelatine oder Bastseife,

Es unterliegt keinem Zweifel, daß ein sich so überaus mannigfach manifestierender Naturvorgang, wie der der Färbung, nicht

in eine einzige überall zureichende Theorie eingezwängt werden darf. Aber auch für den einfachsten Fall ist, wie ersichtlich, das Problem durch die geschilderten Ergebnisse nicht erschöpft. Man wird indessen nicht fehlgehen, wenn man auf dem betretenen Wege weitere Aufklärung erwartet, denn offenbar hat sich die Frage in ganz bestimmter Weise zugespitzt: Unbedingt wird man in der Folge mit den beiden Thatsachen zu rechnen haben, daß einerseits die typischen substantiven Farbstoffe Colloide sind, andererseits anorganische Colloide, wenn auch verschieden vollkommen, von der Faser adsorbiert werden. Können wir nun die Eigenschaften ermitteln, durch deren Fehlen die anorganischen Colloide in ihrer Färbefähigkeit beschränkt werden? Sind diese Eigenschaften chemischer Natur oder handelt es sich vielleicht nur um Unterschiede in der Beschaffenheit der Colloidpartikel, welche durch feinere Hilfsmittel entdeckt werden können?

Einige Umstände scheinen diese Fragestellung zu rechtfertigen: Die nach dem Zweibadverfahren hergestellten Färbungen sind reibechter, als die mit Hilfe der colloidalen Lösungen gewonnenen. Nun ist zweifellos das primäre bei der Entstehung eines amorphen Körpers durch chemische Umsetzung der wässerigen Lösungen der Componenten die Entstehung einer colloidalen Lösung, welche freilich ohne besondere Vorsichtsmaßregeln sofort zerstört wird. Sollte nicht die nach dem Zweibadverfahren erzielte reibechte Färbung auf die primäre Entstehung einer derartigen Lösung und zwar einer solchen mit Partikeln von ideal feiner Verteilung zurückzuführen sein?

Einen weiteren geradezu typischen Fall bietet uns das Verhalten der colloidalen Goldlösungen. Wie gezeigt wurde, hängt ihr Färbevermögen in unzweideutiger Weise von ihrer Bereitungsweise und Beschaffenheit ab.

Weitere Parallelen können zwischen diesen Körperklassen durch quantitative Untersuchung über die Verteilung der färbenden Stoffe zwischen Lösung und Faser gezogen werden. Wie erwähnt, konnte Georgievics für einige organische Farbstoffe gewisse, dem Verteilungssatze ähnliche, empirische Formeln aufstellen. Ich bin zur Zeit damit beschäftigt, anorganische Colloide zu demselben Endzwecke zu untersuchen.