

## Über die molekulare und kolloide Löslichkeit von Farbsäuren und Farbsalzen, insbesondere des Benzopurpurins, II.

Die Auflösung von Farbsäure in NaOH + Neutralsalz und in NaOH + Äthylalkohol.

Von Wolfgang Ostwald und Rudolf Walter.

Nachdem im vorangehenden I. Teil<sup>1)</sup> eine quantitative Analyse der Vorgänge gegeben wurde, die sich beim Zusammenbringen von fester Benzopurpurin-Farbsäure mit NaOH ergeben, sollen im folgenden die nicht minder eigenartigen Prozesse geschildert und analysiert werden, die sich dann abspielen, wenn diese Auflösungsvorgänge in Gegenwart von Neutralsalz und von Alkohol stattfinden.

1. Löslichkeitsbestimmungen von Farbsäure in Wasser bei Zusatz von KCl. Wie in der Einleitung des I. Teiles erwähnt, wurde von uns und anderen Autoren gefunden, daß im Gegensatz zu den üblichen Vorstellungen Neutralsalze nicht nur erniedrigend, sondern auch erhöhend auf die Löslichkeit von Farbstoffen einwirken können. Um diesen Effekt auch an dem vorliegenden System quantitativ zu untersuchen, wählten wir als Neutralsalz KCl in den Konzentrationen  $n/10000$ ,  $n/5000$  und  $n/1000$ . Das  $p_H$  der konzentriertesten benutzten KCl-Lösung betrug 6,70.

Die drei Tabellen I, II und III sowie die Fig. 1, 2 und 3 zeigen den Einfluß des Kaliumchlorids auf die Löslichkeit der Farbsäure in reinem Wasser. Diese Tabellen sind zu vergleichen mit der Tabelle III des I. Teiles welche die Löslichkeit der Farbsäure in Wasser ohne Neutralsalzzusatz angibt. Die Lösungen waren schwach rot gefärbt; das Absorptionsmaximum liegt wieder bei  $\lambda = 490 m\mu$ . Die Extinktionswerte liegen in der Größenordnung der bei Farbsäure + Wasser ohne Neutralsalz gefundenen Koeffizienten und nehmen mit ansteigender Einwaage zu. Ihre absoluten Werte sind bei den zwei verdünnten [KCl] praktisch gleich groß und nur wenig verschieden von den Löslichkeiten in reinem Wasser. Wohl aber zeigt die Tabelle III, daß bei der konzentriertesten KCl-Lösung ( $n/1000$ ) eine Steigerung der  $k$ -Werte unverkennbar ist. Da das  $p_H$  der 0,001-mol. KCl-Lösung 6,70 betrug, ist diese Steigerung der Löslichkeit offenbar nicht auf eine alkalische Reaktion des Neutralsalzes zurückzuführen.

Tabelle I. Extinktionswerte  $k$  der Reihe 13: Farbsäure +  $n/10000$  KCl.  
(Schichtdicke  $s = 1$  cm.)

| Versuchs-Nr. | Einwaage Farbsäure g/Liter | Filter |    |    |      |      |      |      |      |
|--------------|----------------------------|--------|----|----|------|------|------|------|------|
|              |                            | 75     | 72 | 61 | 57   | 53   | 50   | 47   | 43   |
| 1            | 0,02 g                     | —      | —  | —  | —    | 0,04 | 0,06 | 0,04 | 0,03 |
| 2            | 0,06 g                     | —      | —  | —  | —    | 0,07 | 0,09 | 0,07 | 0,04 |
| 3            | 0,10 g                     | —      | —  | —  | —    | 0,08 | 0,11 | 0,08 | 0,05 |
| 4            | 0,20 g                     | —      | —  | —  | —    | 0,10 | 0,13 | 0,10 | 0,06 |
| 5            | 0,40 g                     | —      | —  | —  | 0,04 | 0,12 | 0,17 | 0,13 | 0,09 |
| 6            | 0,60 g                     | —      | —  | —  | 0,05 | 0,16 | 0,22 | 0,17 | 0,11 |

Die Messungen waren bei einer Schichtdicke von  $s = 3$  cm durchgeführt worden.

Tabelle II. Extinktionswerte  $k$  der Reihe 14: Farbsäure +  $n/5000$  KCl.  
(Schichtdicke  $s = 1$  cm.)

| Versuchs-Nr. | Einwaage Farbsäure g/Liter | Filter |    |    |      |      |      |      |      |
|--------------|----------------------------|--------|----|----|------|------|------|------|------|
|              |                            | 75     | 72 | 61 | 57   | 53   | 50   | 47   | 43   |
| 1            | 0,02 g                     | —      | —  | —  | —    | 0,04 | 0,06 | 0,05 | 0,01 |
| 2            | 0,06 g                     | —      | —  | —  | —    | 0,06 | 0,09 | 0,06 | 0,02 |
| 3            | 0,10 g                     | —      | —  | —  | —    | 0,07 | 0,10 | 0,07 | 0,03 |
| 4            | 0,20 g                     | —      | —  | —  | —    | 0,10 | 0,13 | 0,10 | 0,05 |
| 5            | 0,40 g                     | —      | —  | —  | 0,03 | 0,11 | 0,18 | 0,14 | 0,09 |
| 6            | 0,60 g                     | —      | —  | —  | 0,04 | 0,16 | 0,21 | 0,16 | 0,11 |

Die ursprünglichen Messungen erfolgten bei einer Schichtdicke von  $s = 3$  cm.

<sup>1)</sup> Wo. Ostwald und R. Walter, Kolloid-Z. 76, 291 (1936).

Tabelle III. Extinktionswerte  $k$  der Reihe 15: Farbsäure +  $n/1000$  KCl.  
(Schichtdicke  $s = 1$  cm.)

| Versuchs-Nr. | Einwaage Farbsäure g/Liter | Filter |    |    |      |      |      |      |      |
|--------------|----------------------------|--------|----|----|------|------|------|------|------|
|              |                            | 75     | 72 | 61 | 57   | 53   | 50   | 47   | 43   |
| 1            | 0,02 g                     | —      | —  | —  | 0,03 | 0,15 | 0,20 | 0,16 | 0,09 |
| 2            | 0,06 g                     | —      | —  | —  | 0,03 | 0,16 | 0,21 | 0,17 | 0,10 |
| 3            | 0,10 g                     | —      | —  | —  | 0,04 | 0,17 | 0,22 | 0,17 | 0,11 |
| 4            | 0,20 g                     | —      | —  | —  | 0,04 | 0,18 | 0,22 | 0,18 | 0,12 |
| 5            | 0,40 g                     | —      | —  | —  | 0,06 | 0,21 | 0,27 | 0,21 | 0,14 |
| 6*)          | 0,60 g                     | —      | —  | —  | 0,07 | 0,24 | 0,33 | 0,24 | 0,15 |

\*) Diese Lösung war bei einer Schichtdicke von  $s = 1$  cm, die übrigen bei  $s = 3$  cm gemessen worden.

Wie aus den Tabellen und Figuren zu ersehen ist, sind quantitativ die Effekte allerdings so klein, daß wir zwecks besserer Herausarbeitung der Neutralsalzwirkung weitere Versuche anstellten, bei denen wir das KCl nicht in neutraler, sondern in schwach alkalischer Lösung auf die Farbsäure einwirken ließen. Ein löslichkeitssteigender Einfluß des Neutralsalzes kann bei dieser Versuchsanordnung natürlich nur beim Vergleich mit der Alkalieinwirkung ohne Neutralsalzzusatz festgestellt werden.

2. Löslichkeitsbestimmungen von Farbsäure +  $n/5000$  NaOH bei Zusatz von KCl. Das Schema der Reihenversuche war das gleiche wie bei den bisherigen Untersuchungen: Einwaage zunehmender Mengen Farbsäure (0,001; 0,003; 0,005; 0,010; 0,020 und 0,030 g), Zugabe von 25 ccm  $n/2500$  NaOH und von 25 ccm KCl ( $n/5000$ ,  $n/2500$  bzw.  $n/500$ ), sodaß im Endvolumen von 50 ccm stets die  $[NaOH]$   $n/5000$  betrug und die Neutralsalzkonzentration die oben angegebenen Werte besaß. Die Ansätze wurden dann in der bereits früher angegebenen Weise (siehe I. Teil, Abschnitt 6) weiterbehandelt, die zentrifugierten Lösungen photometriert.

Die Farbtiefe der erhaltenen Lösungen ist größer als bei den in der Tabelle III (I. Teil)

angeführten Versuchen ohne Neutralsalz. Während die dort resultierenden Lösungen alle mit der 0,25 cm-Küvette gemessen wurden, konnte in den folgenden Reihen 10 bis 12 diese Schichtdicke nur bei den jeweilig ersten beiden Einwaagen benutzt werden; die Ansätze 3 bis 6 jeder Reihe wurden bei einer Schichtdicke von  $s = 0,10$  cm untersucht.

Die folgenden Tabellen IV, V und VI geben die (auf gleiche Schichtdicke  $s = 1$  cm umgerechneten) Extinktionswerte  $k$  der Versuchsreihen 10 bis 12 wieder; auf die graphische Darstellung der Tabellen muß aus Platzgründen verzichtet werden.

Fig. 1a, b und c zeigen eine Zusammenstellung der photometrischen Messungen bei drei verschiedenen Konzentrationen von KCl und variierender Einwaage. Wir finden zunächst in jedem Diagramm das Maximum der Extinktion bei  $\lambda = 490 m\mu$  und bei der mittleren Einwaage von 0,1 bis 0,2 g/Liter. Die Lösungen zeigen also qualitativ alle dieselben Färbungen. Quantitativ ergibt sich aber, daß sämtliche Extinktionskurven um so höher liegen, je größer die  $[KCl]$  ist. Das absolute Extinktionsmaximum (bei  $490 m\mu$ ) beträgt bei  $n/10000$  KCl graphisch interpoliert 5,15, bei  $n/5000$  KCl 5,45 und bei  $n/1000$  KCl 5,95. Die Löslichkeit nimmt

Tabelle IV. Extinktionswerte  $k$  der Reihe 10: Farbsäure +  $n/5000$  NaOH +  $n/10000$  KCl. (Schichtdicke  $s = 1$  cm.)

| Versuchs-Nr. | Einwaage Farbsäure g/Liter | Filter |      |      |      |      |                |      |      |
|--------------|----------------------------|--------|------|------|------|------|----------------|------|------|
|              |                            | 75     | 72   | 61   | 57   | 53   | 50             | 47   | 43   |
| 1            | 0,02 g                     | —      | —    | 0,05 | 0,24 | 0,88 | 1,22           | 0,92 | 0,58 |
| 2            | 0,06 g                     | —      | —    | 0,07 | 0,69 | 2,32 | 3,30           | 2,61 | 1,59 |
| 3            | 0,10 g                     | —      | —    | 0,22 | 1,14 | 3,66 | 4,92<br>(5,15) | 3,95 | 2,37 |
| 4            | 0,20 g                     | 0,13   | 0,13 | 0,22 | 1,16 | 3,68 | 4,97           | 3,96 | 2,38 |
| 5            | 0,40 g                     | 0,22   | 0,27 | 0,27 | 0,92 | 2,72 | 3,47           | 2,90 | 1,74 |
| 6            | 0,60 g                     | 0,18   | 0,22 | 0,22 | 0,61 | 2,08 | 2,76           | 2,16 | 1,41 |

Der in Klammern angegebene  $k_{max}$ -Wert ist graphisch interpoliert.

Tabelle V. Extinktionswerte  $k$  der Reihe 11: Farbsäure +  $n/5000$  NaOH +  $n/5000$  KCl. (Schichtdicke  $s = 1$  cm.)

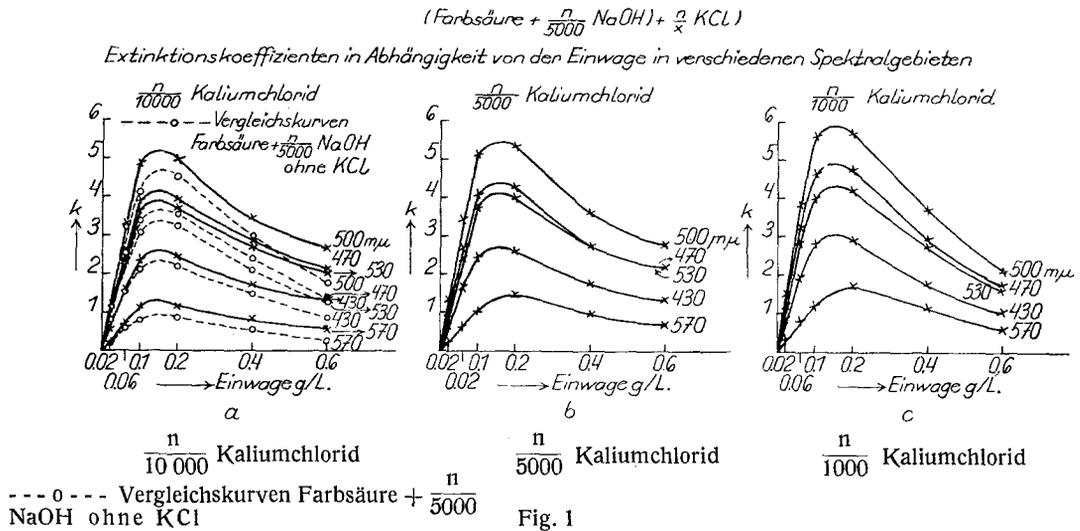
| Versuchs-Nr. | Einwaage Farbsäure g/Liter | Filter |      |      |      |      |                |      |      |
|--------------|----------------------------|--------|------|------|------|------|----------------|------|------|
|              |                            | 75     | 72   | 61   | 57   | 53   | 50             | 47   | 43   |
| 1            | 0,02 g                     | —      | —    | 0,05 | 0,28 | 1,07 | 1,37           | 1,09 | 0,69 |
| 2            | 0,06 g                     | —      | —    | 0,09 | 0,72 | 2,44 | 3,47           | 2,70 | 1,71 |
| 3            | 0,10 g                     | 0,13   | 0,13 | 0,27 | 1,11 | 3,78 | 5,14<br>(5,45) | 4,11 | 2,49 |
| 4            | 0,20 g                     | 0,63   | 0,68 | 0,78 | 1,49 | 4,04 | 5,33           | 4,26 | 2,59 |
| 5            | 0,40 g                     | 0,41   | 0,46 | 0,51 | 0,97 | 2,71 | 3,59           | 2,74 | 1,80 |
| 6            | 0,60 g                     | 0,18   | 0,22 | 0,32 | 0,70 | 2,20 | 2,77           | 2,20 | 1,38 |

Der in Klammern angegebene  $k_{max}$ -Wert ist graphisch interpoliert.

Tabelle VI. Extinktionswerte  $k$  der Reihe 12: Farbsäure +  $n/5000$  NaOH +  $n/1000$  KCl. (Schichtdicke  $s = 1$  cm.)

| Versuchs-Nr. | Einwaage Farbsäure g/Liter | Filter |      |      |      |      |                |      |      |
|--------------|----------------------------|--------|------|------|------|------|----------------|------|------|
|              |                            | 75     | 72   | 61   | 57   | 53   | 50             | 47   | 43   |
| 1            | 0,02 g                     | —      | —    | 0,05 | 0,36 | 1,27 | 1,56           | 1,42 | 0,88 |
| 2            | 0,06 g                     | —      | —    | 0,07 | 0,84 | 2,80 | 3,92           | 3,23 | 1,95 |
| 3            | 0,10 g                     | 0,13   | 0,18 | 0,22 | 1,19 | 4,05 | 5,64<br>(5,95) | 4,69 | 2,84 |
| 4            | 0,20 g                     | 0,71   | 0,76 | 0,83 | 1,68 | 4,21 | 5,69           | 4,71 | 2,86 |
| 5            | 0,40 g                     | 0,60   | 0,68 | 0,71 | 1,13 | 2,73 | 3,68           | 2,90 | 1,73 |
| 6            | 0,60 g                     | 0,18   | 0,22 | 0,32 | 0,58 | 1,61 | 2,08           | 1,71 | 1,07 |

Der in Klammern angegebene  $k_{max}$ -Wert ist graphisch interpoliert.



(Farbsäure +  $\frac{n}{5000}$  NaOH) +  $\frac{n}{x}$  KCl.

Extinktionskoeffizienten  $k$  in Abhängigkeit von der Einwaage in verschiedenen Spektralgebieten.

also in gleicher Reihenfolge deutlich zu. Im Diagramm a sind indessen noch die Extinktionskurven für Farbsäure +  $n/5000$  NaOH ohne KCl gestrichelt eingetragen. Man sieht, wie der Zusatz des Neutralsalzes jede einzelne Extinktionskurve nach oben verschiebt. Die maximale

Extinktion beträgt ohne KCl 4,70 gegenüber 5,15 mit  $n/10000$  KCl.

Also auch gegenüber der Löslichkeit der Farbsäure in Natronlauge allein bewirkt KCl in dieser kleinen Konzentration schon eine deutliche Löslichkeitssteigerung.

3. Diskussion der Ergebnisse. Fig. 2 und Tabelle VII bilden die Grundlage für die stöchiometrische Diskussion dieses Neutralsalzeinflusses. Als Abszissen erscheinen in der Figur wieder die Einwaagen, als Ordinaten die maximalen k-Werte oder Löslichkeiten ganz entsprechend den Figuren 24 und 25 im I. Teil. Die stöchiometrische Grundgerade sowie die stöchiometrische Horizontale sind gestrichelt eingezeichnet; diese Winkelkurve ist also das theoretische Bezugssystem für die experimentell gemessenen Einzelkurven.

Fig. 2  
Extinktionswerte der Versuchsreihen 10—15 bei  $\lambda = 490 \text{ m}\mu$ .  
— Kurven 1, 2, 3; Farbsäure +  $\frac{n}{x}$  KCl ( $x = 10000; 5000; 1000$ )  
— Kurven 4, 5, 6; Farbsäure + 5000 NaOH +  $\frac{n}{x}$  KCl ( $x = 10000; 5000; 1000$ )  
- - o - - o - Kurve 7: Farbsäure + 5000 NaOH ohne KCl (Versuchsreihe 3)

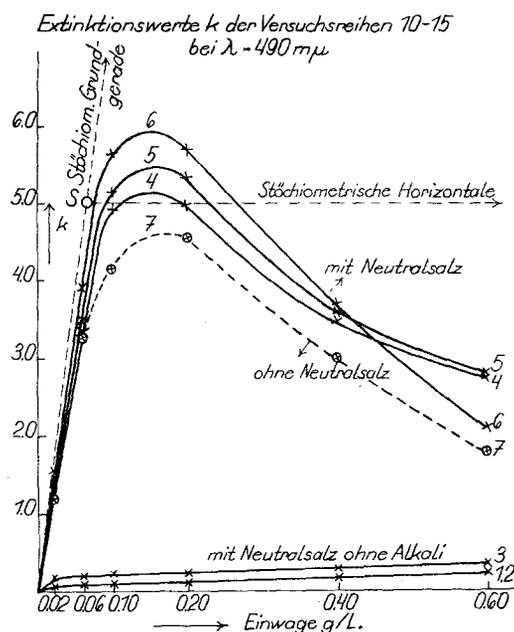


Tabelle VII. Extinktionswerte der Versuchsreihen 10 bis 15 bei  $\lambda = 490 \text{ m}\mu$  (Spalte 7 = Versuchsreihe 3: Farbsäure +  $n/5000$  NaOH ohne Neutralsalz; Spalte 8 = theoretische Werte für die  $[\text{NaOH}] \ n/5000$ ).

| Farbsäure<br>Einwaage<br>g/Liter | 1                                    | 2                                   | 3                                   | 4  | 5   | 6   | 7  | 8  |
|----------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--|---|---|--|--|
|                                  | Farbsäure<br>n/10000 KCl<br>Reihe 13 | Farbsäure<br>n/5000 KCl<br>Reihe 14 | Farbsäure<br>n/1000 KCl<br>Reihe 15 | Farbsäure<br>+ n/5000<br>NaOH +<br>n/10000 KCl<br>Reihe 10 | Farbsäure<br>+ n/5000<br>NaOH +<br>n/5000 KCl<br>Reihe 11 | Farbsäure<br>+ n/5000<br>NaOH +<br>n/1000 KCl<br>Reihe 12 | Farbsäure<br>+ n/5000<br>NaOH<br>ohne KCl<br>Reihe 3 | theoret.<br>k-Werte<br>für die<br>[NaOH]<br>n/5000 |
| 0,02 g                           | 0,06                                 | 0,06                                | 0,20                                | 1,22   | 1,38  | 1,56  | 1,20   | 1,47 <sub>0</sub>                                  |
| 0,06 g                           | 0,09                                 | 0,09                                | 0,21                                | 3,30   | 3,47  | 3,92  | 3,27   | 4,43 <sub>7</sub>                                  |
| 0,10 g                           | 0,11                                 | 0,10                                | 0,22                                | 4,92   | 5,14  | 5,64  | 4,15   | 5,03 <sub>2</sub>                                  |
| 0,20 g                           | 0,13                                 | 0,13                                | 0,22                                | 4,97   | 5,33  | 5,69  | 4,55   | 5,03 <sub>2</sub>                                  |
| 0,40 g                           | 0,17                                 | 0,18                                | 0,27                                | 3,47   | 3,59  | 3,68  | 3,01   | 5,03 <sub>2</sub>                                  |
| 0,60 g                           | 0,22                                 | 0,21                                | 0,33                                | 2,76   | 2,77  | 2,08  | 1,80   | 5,03 <sub>2</sub>                                  |

Die untersten Kurven (1 und 2 decken sich) für KCl ohne NaOH in Fig. 2 zeigen, wie nicht anders zu erwarten, daß im reinen Wasser nur eine minimale spontane Löslichkeit der Farbsäure auftritt, verglichen mit der Auflösung in NaOH. Diese in  $n/5000$  NaOH erfolgende Auflösung ohne Neutralsalz zeigt die darüber liegende gestrichelte Kurve 7. Bei dieser  $[\text{NaOH}]$  verläuft, wie schon früher gezeigt, der gesamte Auflösungsprozeß unterhalb der stöchiometrischen Horizontalen. Die nächsten Kurven 4, 5 und 6 demonstrieren nun mit aller wünschenswerten Deutlichkeit den löslichkeitssteigernden Einfluß verdünnter KCl-Lösungen. Selbst die geringste  $[\text{KCl}]$  von  $n/10000$  erweist sich als löslichkeitserhöhend; Kurve 4 erreicht im Maximum die stöchiometrische Horizontale, und bei

weiterer Steigerung der  $[\text{KCl}]$  wird bei den mittleren Bodenkörpermengen die stöchiometrische Horizontale deutlich überschritten (Kurven 5 und 6). Der peptisierende Effekt verdünnter Neutralsalzlösungen, wie er in grober Form etwa bei der Löslichkeit des Globulins beobachtet wird, tritt auch bei der Auflösung der Farbsäure des Benzopurpurins in verdünnter NaOH in Erscheinung.

Daß dieser löslichkeitssteigernde Einfluß von Neutralsalz nur bei großer Verdünnung der Salze auftritt und bei höherer Salzkonzentration in einen koagulierenden Effekt übergeht, gilt natürlich auch für Benzopurpurin.

4. Blaues Farbsäuresol in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Bei ursprünglich in anderer Richtung unternommenen Versuchen über die Löslichkeitsverhält-

nisse von Systemen Farbsäure + Alkali + Neutralsalz erhielten wir unter bestimmten Bedingungen ein tiefblaues Farbsäuresol, welches äußerst stabil ist. Es war eine Versuchsreihe angesetzt worden, bei der die NaOH-Zugabe  $\frac{1}{10}$  Mol bezogen auf die Einwaage Farbsäure betrug<sup>2)</sup>; weiterhin waren jedem Ansatz 50 ccm einer  $10^{-3}$  molaren Natriumsulfatlösung ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ) zugefügt worden.

In Jenaer Ampullen wurden die in der Tabelle VIII angegebenen Mengen Farbsäure eingewogen, die entsprechende Anzahl ccm einer  $n/1000$  NaOH-Lösung (aus Fixanallösung hergestellt) aus einer Mikrobürette zugegeben, auf 25 ccm mit Leitfähigkeitswasser aufgefüllt und

dann 25 ccm der  $2 \cdot 10^{-3}$  molaren  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung<sup>3)</sup> zugefügt, um im Endvolumen  $10^{-3}$  molare Sulfatlösung zu haben. Nach dem Zuschmelzen der Ampullen wurde vier Tage im Thermostaten bei  $25^\circ$  geschüttelt. Danach wurden die Lösungen bei 4000 Touren 10 Minuten zentrifugiert. In Tabelle VII ist das Aussehen der einzelnen Lösungen angegeben. Bei der letzten Einwaage von 0,1200 g auf 50 ccm Sulfatlösung entsprechend einer Einwaage von 2,40 g/Liter Neutral-sulfatlösung resultierte ein sehr schön tiefblau gefärbtes Sol, während die anderen Lösungen rote bis violette Systeme von zunehmend dunklerem Aussehen darstellten.

Tabelle VIII. Versuchsreihe: Farbsäure +  $\frac{1}{10}$  Mol NaOH +  $10^{-3}$  mol  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

| Versuchs-Nr. | Einwaage Farbsäure g/50 ccm $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lsg. | zugegebene ccm NaOH $1/1000$ n | Anzahl ccm $\text{H}_2\text{O}$ | zugegebene ccm $2 \cdot 10^{-3}$ mol. $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung | Endvolumen ccm | Aussehen der Lösungen nach dem Schütteln |
|--------------|--|--------------------------------|---------------------------------|--|----------------|--|
| 1            | 0,0030 g   | 0,441                          | 24,559                          | 25,0   | 50             | rot                                      |
| 2            | 0,0050 g   | 0,735                          | 24,265                          | 25,0   | 50             | rot                                      |
| 3            | 0,0100 g   | 1,470                          | 23,530                          | 25,0   | 50             | rot                                      |
| 4            | 0,0200 g   | 2,94                           | 22,06                           | 25,0   | 50             | rot                                      |
| 5            | 0,0400 g   | 5,88                           | 19,12                           | 25,0   | 50             | rot                                      |
| 6            | 0,0800 g   | 11,76                          | 13,24                           | 25,0   | 50             | blauviolett                              |
| 7            | 0,1200 g   | 17,64                          | 7,36                            | 25,0   | 50             | tiefblaues Sol!                          |

Um die Verschiebung des Absorptionsmaximums nach dem längerwelligen Teil des Spektrums bei dieser Versuchsreihe zu prüfen, wurden die in Fig. 3 wiedergegebenen Kurven mittels des Spektrodensographen von Goldberg bei Schichtdicke  $s = 2$  cm gemessen. Die rote Lösung der Einwaage 1 (0,06 g/Liter) zeigt im lang-

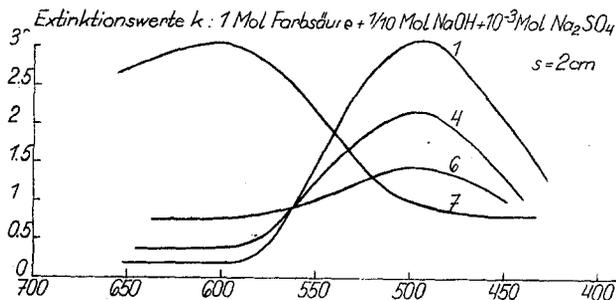


Fig. 3

Extinktionswerte  $k$ : 1 Mol Farbsäure +  $\frac{1}{10}$  Mol NaOH +  $10^{-3}$  mol.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $s = 2$  cm)

<sup>2)</sup> Da stöchiometrisch ein Mol Farbsäure mit 2 Mol NaOH reagiert, war bei jedem dieser Ansätze eine große Menge Farbsäure im Überschuß vorhanden.

<sup>3)</sup> Kahlbaum'sches Präparat  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , rein pro Analyse.

welligen Gebiet wenig Absorption, bei  $\lambda = 550 \text{m}\mu$  einen steilen Anstieg und bei  $490 \text{m}\mu$  das Maximum. Die Kurve 4 gibt die Extinktionswerte der Einwaage 4 (0,4 g/Liter) wieder; diese sind jetzt im langwelligen Teil des Spektrums bereits doppelt so groß als im vorhergehenden Falle. Das Maximum liegt noch an derselben Stelle, ist jedoch wesentlich geringer als bei 1 (2,18 gegen erst 3,10). Die Kurve 6, die der Einwaage 6 (1,6 g/Liter) angehört, zeigt bei  $\lambda = 490 \text{m}\mu$  ein sehr flaches Maximum, oberhalb  $550 \text{m}\mu$  eine weitere Erhöhung der Absorptionswerte. Bei der letzten Einwaage 7 (2,4 g/Liter) finden wir das Maximum der Absorption nicht mehr an der ursprünglichen Stelle ( $490 \text{m}\mu$ ), sondern bei der größeren Wellenlänge  $\lambda = 600 \text{m}\mu$ . Die Farbe der Lösung ist tiefblau. Die gemessenen Extinktionswerte der untersuchten Lösungen sind in der folgenden Tabelle IX zusammengestellt.

Eine weitere Versuchsreihe mit den gleichen wie in Tabelle VIII angegebenen Einwaagen unter Zugabe von je 50 ccm  $10^{-3}$  molarer Sulfatlösung aber ohne Alkali ergab schwach gefärbte rote Lösungen, die bei den höchsten Einwaagen (1,6 und 2,4 g/Liter) blautichig und sehr farbschwach waren. Auch viele andere Versuche mit diesen hohen Bodenkörpermengen, um unter anderen

Tabelle IX. Extinktionswerte E der Lösungen 1, 4, 6, 7 der Tabelle VIII bei verschiedenen Wellenlängen (bei Schichtdicke  $s = 2$  cm mit dem Densographen von Goldberg gemessen).

| Lösung 1:0,06 g/Liter |             | Lösung 4:0,4 g/Liter |             | Lösung 6:1,6 g/Liter |             | Lösung 7:2,4 g/Liter |             |
|-----------------------|-------------|----------------------|-------------|----------------------|-------------|----------------------|-------------|
| $\lambda$             | E           | $\lambda$            | E           | $\lambda$            | E           | $\lambda$            | E           |
| 655                   | 0,20        | 644                  | 0,39        | 638                  | 0,76        | 658                  | 2,62        |
| 632                   | 0,20        | 638                  | 0,39        | 620                  | 0,77        | 650                  | 2,70        |
| 615                   | 0,20        | 627                  | 0,40        | 604                  | 0,79        | 643                  | 2,79        |
| 600                   | 0,21        | 612                  | 0,40        | 594                  | 0,80        | 632                  | 2,87        |
| 587                   | 0,24        | 596                  | 0,41        | 579                  | 0,80        | 623                  | 2,93        |
| 574                   | 0,48        | 583                  | 0,49        | 576                  | 0,81        | 612                  | 2,99        |
| 571                   | 0,59        | 578                  | 0,57        | 565                  | 0,92        | <b>603</b>           | <b>3,02</b> |
| 567                   | 0,76        | 572                  | 0,69        | 553                  | 0,99        | 594                  | 3,00        |
| 564                   | 0,90        | 561                  | 0,99        | 542                  | 1,08        | 585                  | 2,92        |
| 558                   | 1,10        | 558                  | 1,05        | 535                  | 1,15        | 578                  | 2,81        |
| 551                   | 1,42        | 553                  | 1,18        | 530                  | 1,20        | 572                  | 2,70        |
| 546                   | 1,66        | 550                  | 1,26        | 518                  | 1,31        | 566                  | 2,61        |
| 537                   | 2,00        | 545                  | 1,39        | 512                  | 1,40        | 557                  | 2,40        |
| 532                   | 2,22        | 539                  | 1,50        | 507                  | 1,41        | 550                  | 2,20        |
| 528                   | 2,51        | 523                  | 1,82        | 502                  | 1,42        | 541                  | 1,92        |
| 520                   | 2,70        | 515                  | 2,00        | 494                  | 1,46        | 534                  | 1,70        |
| 512                   | 2,91        | 508                  | 2,05        | <b>489</b>           | <b>1,48</b> | 530                  | 1,60        |
| 503                   | 3,03        | 500                  | 2,10        | 482                  | 1,39        | 522                  | 1,39        |
| <b>490</b>            | <b>3,10</b> | <b>492</b>           | <b>2,18</b> | 475                  | 1,34        | 518                  | 1,28        |
| 480                   | 3,00        | 485                  | 2,11        | 464                  | 1,25        | 507                  | 1,09        |
| 466                   | 2,54        | 474                  | 1,90        | 460                  | 1,20        | 497                  | 0,98        |
| 445                   | 1,92        | 468                  | 1,76        | 453                  | 1,09        | 490                  | 0,92        |
| 427                   | 1,27        | 461                  | 1,55        | 450                  | 1,01        | 481                  | 0,89        |
| —                     | —           | 451                  | 1,29        | —                    | —           | 470                  | 0,87        |
| —                     | —           | 440                  | 1,06        | —                    | —           | 458                  | 0,84        |
| —                     | —           | —                    | —           | —                    | —           | 447                  | 0,80        |
| —                     | —           | —                    | —           | —                    | —           | 432                  | 0,80        |

Maxima fett gedruckt.

Bedingungen zu dem tiefblauen Sol zu gelangen, führten zu keinem Ergebnis. So resultierten z. B. bei der Versuchsreihe: Farbsäure +  $\frac{1}{10}$  Mol NaOH (Ansätze wie in Tabelle VIII aufgeführt) mit einer schwächer molaren ( $10^{-4}$ )  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung bei diesen hohen Einwaagen violettrot gefärbte dunkle Systeme. Auch bei Anwendung stärkerer  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Konzentrationen ergaben sich nur dunkle rot gefärbte Lösungen.

5. Löslichkeit der Farbsäure +  $n/5000$  NaOH bei 0,1; 5; 25; 50 und 75 Proz. Alkohol. Als Ausgangssystem wurde wiederum die Versuchsreihe 3 benutzt. Zunehmende Mengen Bodenkörper mit konstanter Menge  $n/5000$  NaOH wurden in Gegenwart folgender Alkoholkonzentrationen untersucht: 0,1 Proz. (Reihe 16), 5 Proz. (Reihe 17), 25 Proz. (Reihe 18), 50 Proz. (Reihe 19) und 75 Proz. (Reihe 20). Der experimentelle Gang war der gleiche wie bei den bisherigen Versuchsreihen. Aus 99proz. Alkohol wurden durch entsprechendes Verdünnen mit Leitfähigkeitswasser niederprozentige Lösungsgemische hergestellt und in solchen Mengen zu jeder Ampulle zugegeben, daß im Endvolumen von 50 ccm die gewünschte Alkoholkonzentration vorhanden war. In Reihe 20 wurden z. B.

die Ansätze so durchgeführt, daß zur Einwaage des Bodenkörpers 12,5 ccm  $n/1250$  NaOH und danach 37,5 ccm absol. Alkohol gegeben wurden. Das Endvolumen war somit (wie bisher bei allen Ansätzen jeder Versuchsreihe) 50 ccm; die [NaOH] betrug demnach  $n/5000$  und die [Alkohol] 75 Proz. Um den Einfluß von 50proz. Alkohol auf Farbsäure ohne Alkali zu prüfen, war schließlich noch die Reihe 21 angesetzt worden.

Reihe 16: Farbsäure +  $n/5000$  NaOH + 0,1 Proz. Alkohol.

In der Tabelle X sind die bei der photometrischen Messung gefundenen Werte (auf die Schichtdicke  $s = 1$  cm umgerechnet) angegeben<sup>4)</sup>. Das Absorptionsmaximum liegt wieder bei der Wellenlänge  $\lambda = 490 \text{ m}\mu$ . Die k-Werte zeigen in Abhängigkeit von der Bodenkörpermenge ebenfalls ein Maximum, wie dies bereits bei der Ausgangsreihe ohne Alkohol gefunden worden war.

Reihe 17: Farbsäure +  $n/5000$  NaOH + 5 Proz. Alkohol.

Bei der in dieser Reihe angewandten Alkohol-

<sup>4)</sup> Auf die graphische Darstellung sei wieder wegen Platzersparnis verzichtet.

konzentration wurde beim Schütteln der zuge-schmolzenen Ampullen ein längere Zeit beständiger Schaum wahrgenommen. Diese Schaumbildung war bei der vorhergehenden Reihe nicht in dem Maße vorhanden; die nächste Reihe mit 25 Proz. Alkohol zeigte noch geringere Schaumbildung. Bei 50 Proz. Alkohol, nach dessen Zugabe zu neutralen Nachtblau- und Kristallviolettlösungen Wo. Ostwald und Quast (loc. cit.) ein Maximum der Schaumfähigkeit festgestellt hatten, konnte bei den vorliegenden Versuchen nur eine sehr schwache Schaumbildung gefunden werden.

Die gemessenen Extinktionskoeffizienten, die in der Tabelle XI wiedergegeben sind, liegen etwas höher als bei der vorigen Reihe 16.

Reihe 18: Farbsäure + n/5000 NaOH + 25 Proz. Alkohol.

Auch bei Zugabe von 25proz. Alkohol wurden gleichartige Extinktionskurven wie bei den Reihen 16 und 17 gefunden. Das Maximum der Extinktion liegt wieder bei  $\lambda = 490 \mu$ . Der größte k-Wert wird ebenfalls bei der Einwaage von 0,2 g/Liter gemessen. Die Tabelle XII läßt erkennen, daß die absoluten Werte der Extinktionskoeffizienten durch die Konzentrationserhöhung des Alkohols weiterhin gewachsen sind.

Reihe 19: Farbsäure + n/5000 NaOH + 50 Proz. Alkohol.

Bei dieser Reihe (und den folgenden 20 u. 21)

ergaben sich bei höheren Einwaagen (0,4; 0,6; 1,6 g/Liter) so stark dunkelrot gefärbte Lösungen, daß die Schichtdicke der 0,10 cm-Küvette noch zu groß war; es mußten deshalb Verdünnungen vorgenommen werden. Die Lösungen der Versuche 5, 6 und 7 dieser Reihe wurden zur Photometrie auf die Hälfte verdünnt. Lösung 7 (1,6 g/Liter Einwaage) wurde nach vier Tagen nochmals in dem verdünnten Zustand gemessen; die Zahlen sind in der Tabelle mit angegeben und zeigen praktisch Übereinstimmung mit den ursprünglich erhaltenen Werten. Durch die Verdünnung ändert sich also k auch beim Stehen nicht. Das wesentlichste Merkmal dieser Reihe ist das Verschwinden des bei den vorhergehenden Alkoholkonzentrationen gefundenen maximalen k-Wertes bei der Einwaage von 0,2 g/Liter. In dieser Reihe nehmen die k-Werte stets mit steigender Einwaage zu. Die absoluten Werte von k sind außerordentlich gewachsen. Tabelle XIII gibt die photometrischen Zahlenwerte der Reihe 19 wieder.

Reihe 20: Farbsäure + n/5000 NaOH + 75 Proz. Alkohol.

In dieser Reihe wurden die Lösungen der Ansätze 4, 5 und 6 für die Photometrie auf die Hälfte verdünnt. Die Lösung der Einwaage 1,6 g/Liter mußte zur Messung auf ein Sechstel verdünnt werden. Es ergeben sich noch größere

Tabelle X. Extinktionswerte k der Reihe 16: Farbsäure + n/5000 NaOH + 0,1 Proz. Alkohol. (Schichtdicke  $s = 1 \text{ cm.}$ )

| Versuchs-Nr. | Einwaage Farbsäure g/Liter | Filter |      |                   |                   |      |      |                   |      |
|--------------|----------------------------|--------|------|-------------------|-------------------|------|------|-------------------|------|
|              |                            | 75     | 72   | 61                | 57                | 53   | 50   | 47                | 43   |
| 1            | 0,02 g                     | 0,05   | 0,07 | 0,08 <sub>8</sub> | 0,28              | 0,88 | 1,20 | 0,95 <sub>6</sub> | 0,47 |
| 2            | 0,06 g                     | 0,07   | 0,08 | 0,10 <sub>8</sub> | 0,66 <sub>8</sub> | 2,29 | 3,18 | 2,54              | 1,57 |
| 3            | 0,10 g                     | 0,13   | 0,13 | 0,18              | 1,03              | 3,72 | 5,06 | 4,07              | 2,41 |
| 4            | 0,20 g                     | 0,27   | 0,32 | 0,41              | 1,25              | 3,97 | 5,39 | 4,35              | 2,70 |
| 5            | 0,40 g                     | 0,46   | 0,48 | 0,53              | 1,02              | 2,90 | 3,86 | 2,98              | 1,92 |
| 6            | 0,60 g                     | 0,36   | 0,41 | 0,46              | 0,76              | 1,91 | 2,53 | 2,00              | 1,25 |

Tabelle XI. Extinktionswerte k der Reihe 17: Farbsäure + n/5000 NaOH + 5 Proz. Alkohol. (Schichtdicke  $s = 1 \text{ cm.}$ )

| Versuchs-Nr. | Einwaage Farbsäure g/Liter | Filter |      |                   |                   |      |                   |      |      |
|--------------|----------------------------|--------|------|-------------------|-------------------|------|-------------------|------|------|
|              |                            | 75     | 72   | 61                | 57                | 53   | 50                | 47   | 43   |
| 1            | 0,02 g                     | —      | —    | 0,07              | 0,31 <sub>6</sub> | 1,16 | 1,54 <sub>8</sub> | 1,24 | 0,77 |
| 2            | 0,06 g                     | —      | —    | 0,08 <sub>8</sub> | 0,70              | 2,63 | 3,55 <sub>6</sub> | 2,80 | 1,70 |
| 3            | 0,10 g                     | —      | —    | 0,22              | 1,14              | 3,98 | 5,38              | 4,31 | 2,60 |
| 4            | 0,20 g                     | 0,34   | 0,41 | 0,55              | 1,50              | 4,75 | 6,16              | 4,90 | 2,97 |
| 5            | 0,40 g                     | 0,46   | 0,51 | 0,60              | 1,14              | 3,28 | 4,40              | 3,51 | 2,14 |
| 6            | 0,60 g                     | 0,18   | 0,22 | 0,27              | 0,63              | 1,88 | 2,66              | 2,01 | 1,17 |

Tabelle XII. Extinktionswerte  $k$  der Reihe 18: Farbsäure +  $n/5000$  NaOH + 25 Proz. Alkohol. (Schichtdicke  $s = 1$  cm.)

| Versuchs-Nr. | Einwaage Farbsäure g/Liter | Filter |      |                   |      |      |      |      |      |
|--------------|----------------------------|--------|------|-------------------|------|------|------|------|------|
|              |                            | 75     | 72   | 61                | 57   | 53   | 50   | 47   | 43   |
| 1            | 0,02 g                     | —      | —    | 0,03 <sub>6</sub> | 0,28 | 1,50 | 1,64 | 1,50 | 0,92 |
| 2            | 0,06 g                     | —      | —    | 0,09              | 0,80 | 4,20 | 5,50 | 4,35 | 2,64 |
| 3            | 0,10 g                     | —      | —    | 0,18              | 0,99 | 4,99 | 6,48 | 5,04 | 3,28 |
| 4            | 0,20 g                     | —      | —    | 0,18              | 1,08 | 5,54 | 7,40 | 5,86 | 3,65 |
| 5            | 0,40 g                     | —      | 0,13 | 0,27              | 0,92 | 4,32 | 5,51 | 4,38 | 2,67 |
| 6            | 0,60 g                     | 0,09   | 0,13 | 0,32              | 0,88 | 3,90 | 5,16 | 4,01 | 2,54 |
| 7            | 1,60 g                     | 0,22   | 0,27 | 0,32              | 0,88 | 3,77 | 4,90 | 3,82 | 2,35 |

Tabelle XIII. Extinktionswerte  $k$  der Reihe 19: Farbsäure +  $n/5000$  NaOH + 50 Proz. Alkohol. (Schichtdicke  $s = 1$  cm.)

| Versuchs-Nr.                                     | Einwaage Farbsäure g/Liter | Filter |      |                   |      |       |                   |                   |       |
|--|----------------------------|--------|------|-------------------|------|-------|-------------------|-------------------|-------|
|  |                            | 75     | 72   | 61                | 57   | 53    | 50                | 47                | 43    |
| 1  | 0,02 g                     | —      | —    | 0,03 <sub>6</sub> | 0,14 | 1,36  | 1,65 <sub>8</sub> | 1,26              | 0,73  |
| 2  | 0,06 g                     | —      | —    | 0,09              | 0,51 | 4,37  | 5,47              | 4,14 <sub>5</sub> | 2,50  |
| 3  | 0,10 g                     | —      | —    | 0,13              | 0,76 | 6,58  | 8,45              | 6,56              | 3,93  |
| 4  | 0,20 g                     | 0,36   | 0,36 | 0,46              | 1,34 | 9,21  | 12,22             | 9,43              | 6,08  |
| 5  | 0,40 g                     | 0,36   | 0,36 | 0,54              | 2,74 | 11,64 | 15,82             | 12,58             | 7,92  |
| 6  | 0,60 g                     | 0,44   | 0,82 | 1,17              | 3,28 | 13,64 | 18,42             | 14,06             | 9,12  |
| 7  | 1,60 g                     | 1,22   | 1,42 | 2,24              | 4,94 | 18,50 | 24,30             | 19,26             | 12,46 |
| Versuch Nr. 7 nach vier Tagen nochmals gemessen: |                            |        |      |                   |      |       |                   |                   |       |
| 7  | 1,60 g                     | 1,22   | 1,42 | 2,24              | 5,04 | 18,42 | 24,44             | 19,18             | 12,43 |

Tabelle XIV. Extinktionswerte  $k$  der Reihe 20: Farbsäure +  $n/5000$  NaOH + 75 Proz. Alkohol. (Schichtdicke  $s = 1$  cm.)

| Versuchs-Nr.                                     | Einwaage Farbsäure g/Liter | Filter |      |                   |       |       |                   |                   |       |
|--|----------------------------|--------|------|-------------------|-------|-------|-------------------|-------------------|-------|
|  |                            | 75     | 72   | 61                | 57    | 53    | 50                | 47                | 43    |
| 1  | 0,02 g                     | —      | —    | 0,03 <sub>6</sub> | 0,14  | 1,52  | 1,82              | 1,38 <sub>8</sub> | 0,82  |
| 2  | 0,06 g                     | —      | —    | 0,09              | 0,51  | 4,70  | 5,73 <sub>5</sub> | 4,23              | 2,57  |
| 3  | 0,10 g                     | —      | —    | 0,13              | 0,76  | 7,31  | 9,03              | 6,90              | 4,18  |
| 4  | 0,20 g                     | 0,36   | 0,44 | 0,54              | 1,94  | 11,38 | 14,40             | 11,70             | 7,54  |
| 5  | 0,40 g                     | 0,72   | 0,82 | 1,02              | 2,94  | 16,72 | 21,84             | 17,02             | 10,82 |
| 6  | 0,60 g                     | 0,72   | 0,82 | 1,26              | 3,74  | 19,42 | 25,84             | 20,26             | 13,16 |
| 7  | 1,60 g                     | 4,41   | 5,01 | 6,66              | 10,44 | 27,36 | 35,82             | 28,86             | 19,14 |
| Versuch Nr. 7 nach vier Tagen nochmals gemessen: |                            |        |      |                   |       |       |                   |                   |       |
| 7  | 1,60 g                     | 4,44   | 5,04 | 6,72              | 10,50 | 27,42 | 35,61             | 28,92             | 19,14 |

Tabelle XV. Extinktionswerte  $k$  der Reihe 21: Farbsäure + 50 Proz. Alkohol ohne NaOH. (Schichtdicke  $s = 1$  cm.)

| Versuchs-Nr.                                     | Einwaage Farbsäure g/Liter | Filter |      |      |      |                   |       |       |                   |
|--|----------------------------|--------|------|------|------|-------------------|-------|-------|-------------------|
|  |                            | 75     | 72   | 61   | 57   | 53                | 50    | 47    | 43                |
| 1  | 0,02 g                     | —      | —    | 0,05 | 0,14 | 1,20 <sub>8</sub> | 1,52  | 1,15  | 0,67 <sub>6</sub> |
| 2  | 0,06 g                     | —      | —    | 0,13 | 0,36 | 2,93              | 3,57  | 3,06  | 1,83              |
| 3  | 0,10 g                     | 0,13   | 0,18 | 0,27 | 0,41 | 3,23              | 4,61  | 3,85  | 2,60              |
| 4  | 0,20 g                     | 0,32   | 0,32 | 0,14 | 0,76 | 4,32              | 6,95  | 5,38  | 3,47              |
| 5  | 0,40 g                     | 0,36   | 0,46 | 0,55 | 1,25 | 7,75              | 10,56 | 8,27  | 5,23              |
| 6  | 0,60 g                     | 0,64   | 0,72 | 1,06 | 2,10 | 8,54              | 13,00 | 9,68  | 6,28              |
| 7  | 1,60 g                     | 1,20   | 1,37 | 2,04 | 4,16 | 14,34             | 19,02 | 16,26 | 10,46             |
| Versuch Nr. 7 nach vier Tagen nochmals gemessen: |                            |        |      |      |      |                   |       |       |                   |
| 7  | 1,60 g                     | 1,18   | 1,38 | 2,04 | 4,18 | 14,42             | 19,02 | 16,20 | 10,43             |

k-Werte als bisher, wie die Tabelle XIV zeigt. Auch in dieser Reihe wurde die aus der höchsten Einwaage erhaltene Lösung nach vier Tagen nochmals gemessen und übereinstimmende Werte gefunden.

Reihe 21: Farbsäure + 50 Proz. Alkohol ohne NaOH.

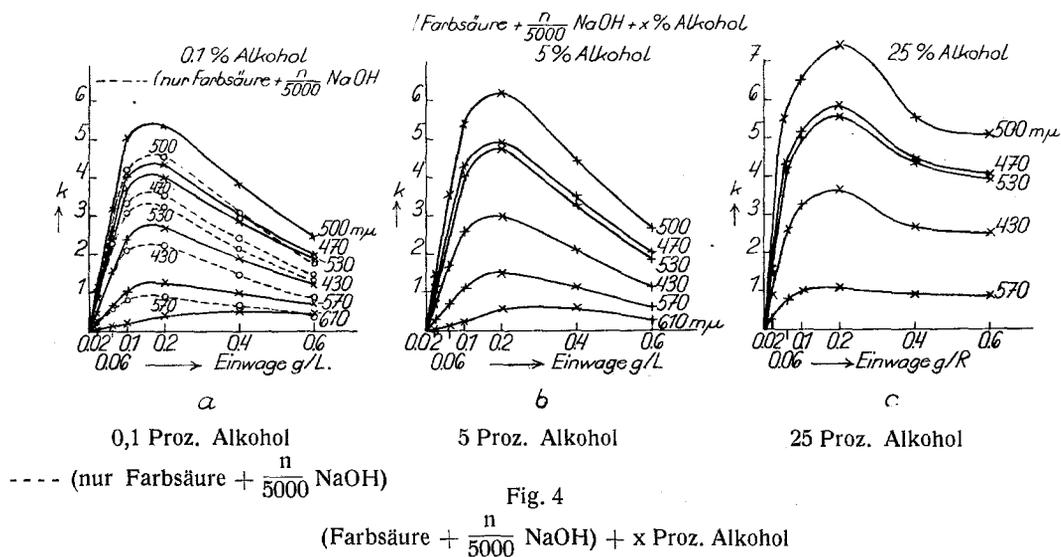
Diese letzte Reihe war zu Vergleichszwecken angesetzt worden. Die erhaltenen Zahlen zeigt die Tabelle XV.

6. Ergebnisse der optischen Untersuchung. In den folgenden Fig. 4 und 5 wurde wieder die graphische Darstellung so gewählt, daß die k-Werte auf der Ordinate, auf der Abszisse hingegen die Einwaagen Farbsäure aufgetragen wurden. Es ergeben sich dann Kurven für die einzelnen Wellenlängen, welche den Einfluß der verschiedenen Alkoholgemische auf die k-Werte vor allem bei höheren Einwaagen deutlich machen. In Fig. 4a sind zum Vergleich die Extinktionskoeffizienten der Ausgangsreihe (Farbsäure +  $n/5000$  NaOH) gestrichelt einge-

zeichnet. Die Fig. 4a, b und c haben den gleichen Maßstab, während in Fig. 5a und b die k-Werte im halben Maßstab der vorhergehenden Diagramme bezeichnet sind.

Bei Betrachtung der Kurven in den Fig. 4 und 5 ergibt sich folgendes:

Bei 0,1 Proz. Alkohol (Fig. 4a) finden wir den gleichen Kurventypus wie bei der gestrichelt eingezeichneten Vergleichsreihe ohne Alkohol. Jedoch liegen die gemessenen k-Werte im ganzen dargestellten Spektralgebiet höher als die der Vergleichskurven. Die Kurvenschar der Fig. 4b ergibt dasselbe allgemeine Bild wie das vorhergehende Diagramm; der löslichkeitssteigernde Einfluß der stärkeren Alkoholkonzentration zeigt sich in dem Größerwerden der Extinktionskoeffizienten. Bei 25proz. Alkohol (Fig. 4c) finden wir eine Änderung des Kurventypus neben weiterem Wachsen der k-Werte. Die Maxima bei mittleren Einwaagen sind zwar noch eindeutig vorhanden, dagegen nähern sich die rechten Äste der Kurven einer Horizontalen und spreizen sich gleichzeitig.



Weitere Steigerung der Alkoholkonzentration ergibt eine radikalere Umwandlung der Kurvenform, wie Fig. 5a und b zeigen. Das bisher bei der Einwaage 0,2 g/Liter auftretende Maximum ist bei 50 Proz. Alkohol verschwunden, die Kurve zeigt einen stetig gekrümmten Verlauf. Die absoluten Werte der Extinktion sind außer bei den beiden kleinsten Einwaagen außerordentlich gestiegen. Bei 75 Proz. Alkohol (Fig. 5b) nehmen die ebenfalls stetig gekrümmten Kurven einen steileren Verlauf; die k-Werte

steigen bis auf die der Wellenlänge 570  $m\mu$  weiterhin stark.

Es sei noch bemerkt, daß die bei den Ansätzen mit 25, 50 und 75 Proz. Alkohol angewandte höchste Einwaage von 1,6 g/Liter in den vorstehenden Fig. 4 und 5 nicht berücksichtigt wurde, um die Figuren nicht allzu groß werden zu lassen und damit die Übersichtlichkeit zu beeinträchtigen. Die für diese Bodenkörpermenge gefundenen Werte ändern den jeweiligen Kurventypus in keiner Weise, wie die zusammenfassende

Darstellung der Fig. 6 zeigt, in der alle bei den Alkoholreihen experimentell gefundenen Extinktionswerte im Maximum der Absorption ( $\lambda = 490 \text{ m}\mu$ ) dargestellt sind.

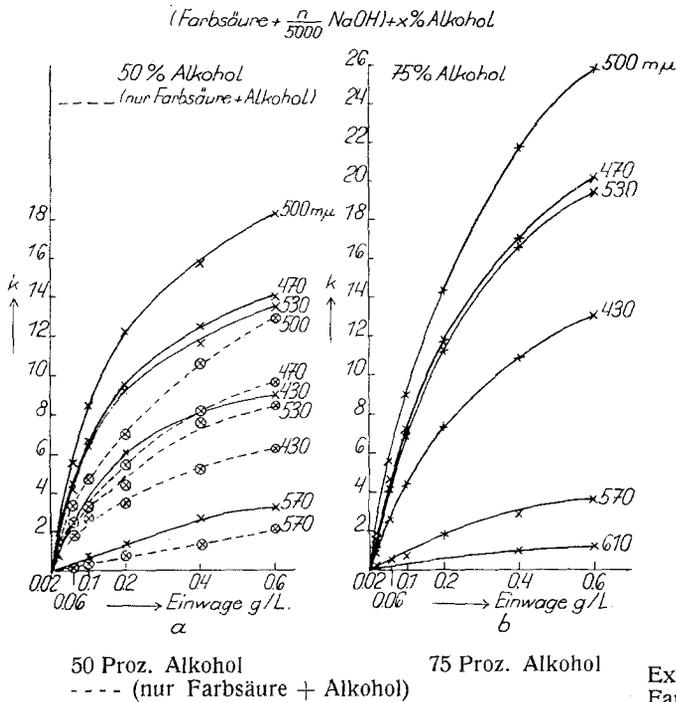


Fig. 5

(Farbsäure +  $\frac{n}{5000}$  NaOH) + x Proz. Alkohol

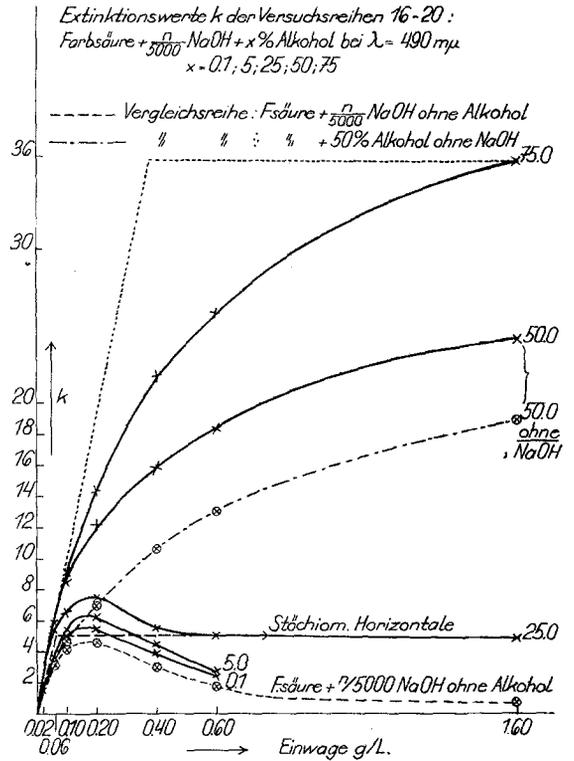


Fig. 6

Extinktionswerte k der Versuchsreihen 16-20: Farbsäure +  $\frac{n}{5000}$  NaOH + x Proz. Alkohol bei  $\lambda = 490 \text{ m}\mu$ . x = 0,1; 5; 25; 50; 75.  
---- Vergleichsreihe: Farbsäure +  $\frac{n}{5000}$  NaOH ohne Alkohol  
----- Vergleichsreihe: Farbsäure + 50 Proz. Alkohol ohne NaOH

7. Diskussion der Ergebnisse mit Alkoholgemischen. In der folgenden Tabelle XVI sind die Extinktionskoeffizienten k bei den Versuchsreihen mit Alkoholgemischen zusammengestellt. Und zwar enthält sie die k-Werte bei

der Wellenlänge  $\lambda = 490 \text{ m}\mu$ . In der letzten Spalte der Tabelle sind zum Vergleich die k-Werte der Ausgangsreihe (Farbsäure +  $\frac{n}{5000}$  NaOH) aufgeführt.

Tabelle XVI. Extinktionskoeffizienten k der Reihen 16 bis 20: Farbsäure +  $\frac{n}{5000}$  NaOH + x Proz. Alkohol (x = 0,1; 5; 25; 50; 75) und der Reihe 21: Farbsäure + 50 Proz. Alkohol ohne NaOH bei der Wellenlänge der maximalen Absorption  $\lambda = 490 \text{ m}\mu$  (Filter S 50).

Der Tabelle XVI entspricht die Fig. 6. Zur

| Einwaage Farbsäure g/Liter | Farbsäure + $\frac{n}{5000}$ NaOH + x Proz. Alkohol: |             |             |                   |        | Farbsäure + 50 Proz. Alkohol ohne NaOH | Farbsäure + $\frac{n}{5000}$ NaOH |
|----------------------------|--|-------------|-------------|-------------------|--------|--|-----------------------------------|
|                            | x = 0,1  | x = 5       | x = 25      | x = 50            | x = 75 |  |                                   |
| 0,02 g                     | 1,20   | 1,55        | 1,64        | 1,65 <sub>8</sub> | 1,82   | 1,52                                   | 1,20                              |
| 0,06 g                     | 3,18   | 3,56        | 5,50        | 5,47              | 5,74   | 3,57                                   | 3,27                              |
| 0,10 g                     | 5,06   | 5,38        | 6,48        | 8,45              | 9,03   | 4,61                                   | 4,14                              |
| 0,20 g                     | <b>5,39</b>  | <b>6,16</b> | <b>7,40</b> | 12,22             | 14,40  | 6,95                                   | 4,55                              |
| 0,40 g                     | 3,89   | 4,40        | 5,51        | 15,82             | 21,84  | 10,56                                  | 3,00                              |
| 0,60 g                     | 2,53   | 2,66        | 5,10        | 18,42             | 25,84  | 13,00                                  | 1,80                              |
| 1,60 g                     | —  | —           | 4,90        | 24,30             | 35,82  | 19,02                                  | 0,76                              |

Maxima fett gedruckt.

stöchiometrischen Diskussion der Einwirkung der verschiedenen Alkoholgemische ist in der Figur die „stöchiometrische Winkelkurve“ gestrichelt eingezeichnet, desgleichen die Löslichkeitskurve der Farbsäure +  $n/5000$  NaOH ohne Alkohol. Ebenfalls als Bezugskurve ist in — · — · — Darstellung die Löslichkeitskurve der Farbsäure in 50 Proz. Alkohol ohne NaOH wiedergegeben. Abszissen sind wiederum die Einwaagen und Ordinaten die  $k$ -Werte. Die rechts an den Kurven stehenden Zahlen geben die jeweilige Alkoholkonzentration an.

Wir sehen, daß Zusatz von Alkohol bis 75 Proz. prinzipiell löslichkeitserhöhend wirkt. Bei kleinen Alkoholkonzentrationen bis 25 Proz. bleibt die für kolloiddisperse Auflösung charakteristische Maximumkurve erhalten. Nur die Höhe des Maximums nimmt zu. Bis zu 25 Proz. wirkt ein Alkoholzusatz ganz ähnlich dem Zusatz eines Neutralsalzes in großer Verdünnung.

Bei höherer [Alkohol] tritt aber die spezifisch löslichkeitssteigernde Wirkung des Alkohols auf die Farbsäure und auf das Farbsalz in den Vordergrund. Die Farbsäure löst sich reichlich und hochdispers. Es ist ja bekannt, daß blaue Farbsäuresole insbesondere von Kongorot und Kongorubin bei Alkoholzusatz glatt nach rot umschlagen, wie Wo. Ostwald<sup>5)</sup> vor langer Zeit fand und wie von A. Hantzsch<sup>6)</sup> nach anfänglichem Zweifel bestätigt wurde. Auch bei blauen Benzopurpurinsolen ist dieser Umschlag, wie wir fanden, vorhanden.

Trotzdem zeigt Fig. 6, daß bei der Auflösung von Benzopurpurinfarbsäure in NaOH auch in Gegenwart von Alkohol der stöchiometrische Salzbildungsvorgang nicht allein maßgebend ist und daß der Einfluß des Alkohols nicht nur als eine Löslichkeitserhöhung im üblichen molekularchemischen Sinne gedeutet werden kann. Bei den kleinen Alkoholkonzentrationen haben wir, wie schon erwähnt, die typische Maximumkurve kolloider Auflösung. Nun muß beachtet werden, daß in allen Systemen, deren Löslichkeit in Fig. 6 dargestellt ist, eine maximale und dann konstante Menge Farbsalz vorhanden ist, die durch die stöchiometrische Horizontale gekennzeichnet ist. Eine Vermehrung der [Alkohol] kann die Menge dieses Farbsalzes offenbar nicht ändern. Wenn wir trotzdem so gewaltige Löslichkeitssteigerungen erhalten, so kann dies nur darauf beruhen, daß neben der konstanten Menge Farbsalz zunehmend größere Mengen

Farbsäure rot in Lösung gehen. Wir haben also stets Gemische von Farbsalz + Farbsäure vor uns mit konstantem Anteil Farbsalz und zunehmendem Anteil gelöster Farbsäure bei Steigerung der [Alkohol]. Indessen entspricht auch diese zusätzliche Auflösung von Farbsäure nicht einem gewöhnlichen molekularen Auflösungsvorgang. Auch bei der höchsten Alkoholkonzentration finden wir keine Gay-Lussac'sche Winkelkurve. Im Gegenteil:

Die Löslichkeitskurven verlaufen in einer ungewöhnlich stetigen Krümmung, wie der Vergleich mit einer (punktiert eingezeichneten) Gay-Lussac'schen Winkelkurve z. B. für die höchste [Alkohol] zeigt. Auch die Auflösung von Farbsäure in Alkohol ist also noch immer kolloidchemischen Variablen unterworfen und ähnelt übrigens der Auflösung z. B. von Azetylzellulose in manchen organischen Lösungsmitteln<sup>7)</sup>.

#### Zusammenfassung.

1. Messungen der Löslichkeit von Benzopurpurin-Farbsäure in NaOH in Gegenwart von KCl zeigen quantitativ (in Übereinstimmung mit früheren Versuchen von Wo. Ostwald, Tanaka u. a.), daß kleine Konzentrationen Neutralsalz löslichkeitserhöhend wirken im Gegensatz zu großen Neutralsalzkonzentrationen, die bekanntlich flocken. Auch hier zeigt der Vergleich mit den stöchiometrischen theoretischen Kurven die Rolle kolloidchemischer Variablen bei der Auflösung.

2. Äthylalkohol wirkt in kleinen Konzentrationen ganz ähnlich löslichkeitserhöhend wie Neutralsalz. In Alkohol zeigt aber auch die reine Farbsäure eine erhebliche eigene Löslichkeit, zunehmend mit steigender [Alkohol]. Die Farbsäure geht dabei mit roter Farbe in Lösung, wobei diese Löslichkeitskurven ebenfalls keine stöchiometrischen Winkelkurven ergeben. Bei der Auflösung von Farbsäure in alkoholischer NaOH findet also außer Salzbildung und Peptisation stets noch eine kolloide Auflösung der Farbsäure selbst statt.

3. Allgemein zeigt sich, daß es nicht möglich ist, die Auflösung der Benzopurpurin-Farbsäure in NaOH als einfachen Salzbildungsprozeß aufzufassen, es sei denn bei Alkaliüberschuß. In allen anderen Fällen und auch in Gegenwart von Neutralsalz oder Alkohol überlagern kolloidchemische Vorgänge den einfachen rein chemischen Vorgang und beherrschen ihn in quantitativer Hinsicht.

<sup>5)</sup> Wo. Ostwald, Kolloid-Beih. 10, 179 (1919).

<sup>6)</sup> Vgl. die Anmerkungen bei Wo. Ostwald, Kolloid-Beih. 10, 180 (1919).

<sup>7)</sup> Wo. Ostwald und H. Ortloff, Kolloid-Z. 58, 215 (1932).