

Zeitschrift für angewandte Chemie.

XIX. Jahrgang.

Heft 9.

2. März 1906.

Alleinige Annahme von Inseraten bei den Annoncenexpeditionen von August Scherl G. m. b. H., und Daube & Co., G. m. b. H., Berlin SW. 12, Zimmerstr. 37—41

sowie in deren Filialen: **Breslau**, Schweidnitzerstr. Ecke Karlstr. 1. **Dresden**, Seestr. 1. **Elberfeld**, Herzogstraße 83. **Frankfurt a. M.**, Kaiserstr. 10. **Hamburg**, Alter Wall 76. **Hannover**, Georgstr. 39. **Kassel**, Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.**, Hohestr. 145. **Leipzig**, Petersstr. 19, I. **Magdeburg**, Breitweg 184, I. **München**, Kaufingerstraße 25 (Domfreiheit). **Nürnberg**, Kaiserstraße Ecke Fleischbrücke. **Stuttgart**, Königstr. 11, I. **Wien I**, Graben 28.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 8.— M für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

I N H A L T:

Alfred Lottermoser: Die Kolloide in Wissenschaft und Technik 369.

F. Flury: Jahresbericht über die Neuerungen und Fortschritte der pharmazeutischen Chemie im Jahre 1905 (Schluß) 377.

Chr. Rudolph: Über die Darstellung von Salicylsäure aus Orthokresol und ein neues Verfahren zur Herstellung von Aurin 384.

W. Fahrion: Zur Analyse der Seifen 385.

Referate:

Pharmazeutische Chemie 388; — Stärke und Stärkezucker 397; — Farbenchemie 398; — Gerbstoffe, Leder, Holzkor- servierung 401; — Rechts- und Patentwesen 402.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau: Amerikanische Mineralienproduktion 1905 403; — Washington; — Wien; Prag; — Berlin; — Emden; — Essen; — Hamburg 404; — Kattowitz; — Handelsnotizen 405; — Dividenden; — Aus anderen Vereinen: 54. ordentliche Generalversammlung des Vereins der Spiritusfabrikanten in Deutschland 407; — 1. Generalversammlung des Verwertungsverbandes Deutscher Spiritusfabrikanten; — 24. Generalversammlung des Vereins der Stärkeinteressenten in Deutschland 408; — Begründung einer chemischen Reichsanstalt; — Personalnotizen 409; — Neue Bücher; — Bücherbesprechungen 410; — Patentlisten 412.

Verein deutscher Chemiker:

Bezirksverein Hamburg: Richard Hansa: Strom- und Kanalsysteme in ihrer geographisch-wirtschaftlichen Bedeutung 415; — Württembergischer Bezirksverein: H. Bauer: Henry Cavendish; — Dr. Seel: Milchanalyse nach Bordas und Touplain 416.

Die Kolloide in Wissenschaft und Technik

nach einem Vortrage, gehalten am 13. Januar 1906 in der Ortsgruppe Dresden des V. d. Ch.

Von ALFRED LOTTERMOSER.

(Eingeg. d. 25./1. 1906.)

Die wachsende Bedeutung der Kolloide für Wissenschaft und Technik lassen es wohl berechtigt erscheinen, einmal einen überschauenden Blick auf dieses interessante Gebiet zu werfen, um so mehr, als man zum Teil schon seit langer Zeit Kolloide technisch verwendet hat, ohne freilich wissenschaftlich über die hierbei sich abspielenden Vorgänge unterrichtet zu sein. Daher sind derartige Betriebszweige auch darauf angewiesen gewesen, auf rein erfahrungsmäßigem Wege die besten Methoden für ihre Fabrikation zu finden; jetzt, wo es der Wissenschaft gelungen ist, auch in dieses schwierige Gebiet der Kolloide einige Klarheit zu bringen, hat man begonnen, die gewonnene Erkenntnis für die Technik zu verwerten, und hat hiermit schon bemerkenswerte Erfolge erzielt.

Die v. a. n't Hoff'sche Theorie der Lösungen bringt die Tatsache zum Ausdruck, daß die gelösten Stoffe sich in ihrer Lösung so verhalten, als ob sie in dem gleichen Volumen im Gaszustande vorhanden wären. Hieraus folgt, daß gelöste Stoffe nach denselben Gesetzen wie die Gase nur viel langsamer zu diffundieren vermögen, daß sie einen dem Gasdrucke analogen osmotischen Druck ausüben, welcher sich ähnlich dem Drucke eines Gases auf die dasselbe einschließenden Gefäßwände durch einen Druck auf eine halbdurchlässige Wand, d. h.

eine solche, die nur das Lösungsmittel, nicht den gelösten Stoff durchläßt, bemerkbar macht und durch diesen gemessen werden kann. Daher ist es auch möglich, aus dem osmotischen Drucke, wenn die Konzentration des gelösten Körpers bekannt ist, dessen Molekulargewicht ebenso zu berechnen, wie es bei einem Gase aus dessen Gasdruck, wenn nur Volumen und Gewicht desselben bekannte Größen sind, ermittelt werden kann. Die besprochenen Gesetze gelten für Lösungen, die man mit dem Namen der „wahren Lösungen“ belegt hat.

Nun sind aber Stoffe bekannt, die in ihren Lösungen einen sehr kleinen, oft kaum messbaren osmotischen Druck ausüben und infolgedessen auch ein sehr schwaches, oft kaum bemerkbares Diffusionsvermögen besitzen; und während die Stoffe erster Art unabhängig voneinander, wie es ja die v. a. n't Hoff'sche Theorie verlangt, also auch durcheinander und durch Stoffe der eben genannten Art zu diffundieren vermögen, können diese letzteren durch Stoffe ihrer Gattung nicht diffundieren. Hiernach ist also eine Trennung von Stoffen erster und zweiter Art in Lösung möglich, wenn man zwischen Lösung und reines Lösungsmittel eine Scheidewand einschaltet, welche aus einem Stoffe der zweiten Art besteht: es werden die Stoffe der ersten Art durch diese Scheidewand in das reine Lösungsmittel vermöge ihres osmotischen Druckes diffundieren, während Stoffe der zweiten Art die Scheidewand nicht zu durchdringen vermögen. Eine solche Trennung, die aber, wie später näher ausgeführt werden soll, nie ganz vollständig gelingt, bezeichnet man nach dem Vorgange von Graham mit den Namen Dialyse. Ver-

sucht man, aus dem gemessenen osmotischen Drucke der Stoffe der zweiten Art ihr Molekulargewicht zu berechnen, so erhält man, falls man die Lösungsgesetze für diese Stoffe als gültig ansieht, ungeheuer hohe Zahlen, oder man wird zu der Annahme gezwungen, die Anwendung dieser Gesetze auf die vorliegenden Stoffe nicht für zulässig zu erachten, d. h. man muß annehmen, daß es sich gar nicht um Lösungen, sondern um *Pseudolösungen*, oder nach *Grahams* Bezeichnung um *Sole* (speziell bei Wasser als Lösungsmittel *Hydrosole*) handelt.

Trennt man nun, den gelösten Stoff von seinem Lösungsmittel, was am leichtesten durch Verdampfen des letzteren geschieht, so erhält man, falls es sich um wahre Lösungen handelt, stets einen kristallinischen Rückstand, welcher, falls keine chemische Umwandlung stattgefunden hatte, ohne weiteres bei Zufügung des Lösungsmittels wieder die ursprüngliche Lösung gibt. Man hat es also in diesem Falle mit einem reversiblen Vorgange zu tun. Wegen der Beschaffenheit des Rückstandes nach Entfernung des Lösungsmittels bezeichnete *Graham* an diese Stoffe mit dem Namen *Kristalloide*. Die von ihrem Lösungsmittel getrennten Stoffe zweiter Art sind dagegen stets amorph und bilden nur in verhältnismäßig wenigen Fällen durch Zufügung des Lösungsmittels das Sol zurück. Es handelt sich also hier in den meisten Fällen um einen irreversiblen Vorgang. *Graham* belegte den von seinem Lösungsmittel getrennten Stoff mit dem Namen *Gel* (wenn es sich um Wasser als Lösungsmittel handelt, *Hydrogel*), den Vorgang der Trennung vom Lösungsmittel, welcher außer durch Verdampfung des Lösungsmittels auch oft durch eine Temperaturerhöhung oder starke Abkühlung (Gefrieren des Lösungsmittels) endlich durch Einwirkung gewisser und zwar der salzartigen Kristalloide zustande kommt, mit dem Namen *Gelatination* oder *Pektisierung*, während der gelöste Stoff selbst die Bezeichnung *Kolloid* erhielt, da in dem Leim ein typischer Vertreter dieser Körperklassen gefunden worden war.

Die Kristalloide hat man nun zu trennen in solche, die in Lösung praktisch den elektrischen Strom nicht leiten, die Nichtelektrolyte, und solche, deren Lösung den elektrischen Strom leiten, die Elektrolyte. Nach *Arrhenius* kommt diese Leitung dadurch zustande, daß man sich die Elektrolyte in der Lösung in zwei Bestandteile, die *Ionen*, gespalten denken muß, von denen jeder eine bestimmte Ladung entgegengesetzt und gleich der Ladung des anderen Bestandteils trägt, welche bei der Einwirkung des elektrischen Stromes imstande sind, ihre Ladung an denjenigen Stellen abzugeben, wo der Strom in die Lösung eintritt. Diese Stellen bezeichnet man mit dem Namen *Elektroden*, und zwar die Eintrittsstelle des positiven Stromes als *Anode*, die des negativen als *Kathode*; die mit negativer Ladung behafteten Ionen erhalten den Namen *Anionen*, die positive Ladung tragenden den Namen *Kationen*. Auch die Hydrosole werden von dem elektrischen Strom beeinflußt, wenn sie dem Durchgang des selben auch einen sehr großen Widerstand entgegensetzen, doch kann man an ihnen nicht ohne weiteres

eine Spaltung in Ionen erkennen, vielmehr ist nur eine einseitige Wanderung nach einer Elektrode nachzuweisen. Zum Verständnis dieser Wanderung und des mit derselben im Zusammenhang stehenden Einflusses von Elektrolyten auf die Hydrosole müssen die folgenden Betrachtungen eingeschoben werden.

Wahre Lösungen werden wohl allgemein als homogen angesehen, wenn wir auch hierin, wie wir sehen werden, eine Einschränkung machen müssen. Auch die Hydrosole erscheinen auf den ersten Blick homogen, sie lassen sich meist filtrieren, ohne daß vom Filter feste Bestandteile zurückgehalten werden, und auch unter dem Mikroskop lassen sich auch bei stärkster Vergrößerung keine Unstetigkeiten wahrnehmen. Daß man aber in den Hydrosolen dennoch heterogene, wahrscheinlich aus einer festen und einer flüssigen Phase bestehende Gebilde anzunehmen hat, dafür sprechen folgende Gründe.

An vielen Hydrosolen kann man, wenn man sie in möglichst dicker Schicht sich selbst überläßt, die Wirkung der Schwerkraft auf das Kolloid erkennen, indem die Konzentration der oberen Schichten der Flüssigkeit bald abnimmt, während die der unteren Schichten wächst, ja man kann sogar in einigen Fällen eine teilweise Sedimentation des Kolloids wahrnehmen. Es ist ferner möglich gewesen, durch elektrische Zerstäubung unter Wasser viele Metalle in den Hydrosolzustand überzuführen also auf mechanischem Wege eine äußerst feine Verteilung eines festen Körpers in Wasser zu erzielen. Endlich ist es auch gelungen, durch Anäzung eines Gels dessen Teilchen soweit zu verkleinern, daß mit reinem Wasser ein Hydrosol entsteht.

Es wurde schon einmal darauf hingewiesen, daß Elektrolyte in den meisten Fällen die Hydrosole in Hydrogele umwandeln. Wenn man die Gesetzmäßigkeiten dieses Vorganges studiert, z. B. die gebildende Kraft einer Säure mit ihrer Dissoziationskonstanten vergleicht (die einander proportional sind) oder die Wirkung der Salze zahlenmäßig ermittelt, so erkennt man, daß dieselben in allen Punkten übereinstimmen mit den Gesetzen, die sich bei den gleichen Versuchen mit rein mechanischen Suspensionen fester Teilchen in Wasser, z. B. Kaolin- und Ultramarinaufschlammungen ergeben haben.

Eingehende optische Untersuchungen haben schließlich zur direkten subjektiven Sichtbarmachung der in den Hydrosolen enthaltenen suspendierten Teilchen geführt. Es ist längst bekannt, daß ein durch eine Flüssigkeit dringendes konz. Lichtstrahlenbündel durch heterogene Teilchen in derselben zerstreut wird derart, daß diese zerstreuten Lichtstrahlen und auch das nicht abgelenkte durchgehende Strahlenbündel polarisiert werden. Dieser sogenannte *Tyndall*-effekt tritt nun für gewöhnlich in allen Flüssigkeiten auf, da er auch durch feinsten Staub hervorgerufen wird, der nie fehlt, wenn die zu untersuchende Flüssigkeit nicht einer besonderen Reinigung unterworfen worden war. Diese von *Spring* angegebene Reinigungsmethode besteht darin, daß in der zu reinigenden Flüssigkeit ein amorpher Niederschlag erzeugt wird, welcher sämtliche suspendierten Verunreinigungen mit sich niederreißt. Trotz dieser zur Entfernung von Staub und dergleichen Verunreinigun-

gen unfehlbaren Methode ist es nun aber nicht möglich, alle unzweifelhaft wahren Lösungen optisch leer, d. h. so herzustellen, daß auch bei intensiver Beleuchtung der Tyndalleneffekt ausbleibt. Es gelingt dies vielmehr nur bei den Salzen der Alkali- und Erdalkalimetalle, während alle übrigen Salzlösungen zwar in diffusem Lichte vollkommen klar erscheinen, aber noch deutlich das intensive Licht des einfallenden Strahlenbündels zerstreuen und polarisieren, so zwar daß die Intensität der Einwirkung auf das Licht mit der Verdünnung zunimmt und abnimmt durch Zusatz von Säuren. Aus diesem Verhalten läßt sich schon eine Erklärung des scheinbaren Widerspruches entnehmen: diejenigen Lösungen, welche auch nach der Reinigung nach der Springschen Methode noch den Tyndalleneffekt zeigen, enthalten durch die hydrolytische Wirkung des Wassers gebildetes Hydroxyd oder basisches Salz des betreffenden Metalles als Hydrosol oder, mit anderen Worten, wir haben es schon mit einem Übergange von einer wahren homogenen Lösung zu einem heterogenen Gebilde zu tun.

Aus der Beobachtung des Tyndalleneffektes heraus hat sich nun die sogenannte Ultramikroskopie entwickelt, d. h. eine Methode zur subjektiven Erkennung von Teilchen, die im Mikroskopie auch bei intensiver Beleuchtung resp. sogenannter Dunkelfeldbeleuchtung nicht mehr zu erkennen sind. Die untere Grenze der mikroskopischen Sichtbarkeit heterogener Teilchen liegt bei $\frac{1}{4} \mu$ ($\mu = 0,001$ mm). Daß dem so ist, erhellt aus folgender Betrachtung: Teilchen, deren Größe in allen Richtungen unter einer halben Wellenlänge des Lichtes liegt, und deren Abstände größer als eine halbe Wellenlänge sind, können unserem Auge, falls sie sichtbar gemacht werden, nur als Beugungsscheibchen erscheinen. Nun sind aber selbstredend die beleuchtenden Strahlen bedeutend intensiver als die von den Teilchen abgebeugten Strahlen, es werden also bei direkter Beleuchtung solche Teilchen unmöglich zu erkennen sein. Auch die Dunkelfeldbeleuchtung, welche zwar indirekt ist, so daß die beleuchtenden Strahlen nicht in das beobachtende Auge gelangen können, erstreckt sich nicht nur auf die Ebene, auf welche das Mikroskop eingestellt ist, sondern beleuchtet eine relativ dicke Schicht des Objektes; es werden daher auch aus tieferen Schichten die Teilchen sich durch große und helle Zerstreuungskreise zu erkennen geben, und alle diese Bilder werden sich übereinanderlagern, so daß schließlich nur ein gleichmäßig erhelles Gesichtsfeld zu erkennen ist. Siegentopf und Zsigmondy haben nun diesen Übelstand beseitigt, indem sie die beleuchtenden Strahlen zu einem Kegel konzentrieren, auf dessen Spitze gerade das Mikroskop eingestellt wird, so daß die Achse des Beleuchtungskegels senkrecht steht auf der Achse des für die Sichtbarmachung zur Geltung kommenden Beugungsstrahlenkegels, so zwar, daß die Spitzen der beiden Kegel in einem Punkte zusammenfallen. Es können also die Beleuchtungsstrahlen das Auge nicht treffen, und außerdem ist nur eine ganz dünne Schicht des Objektes im Scheitelpunkte des Beleuchtungskegels überhaupt beleuchtet. Somit ist es möglich gewesen, die Beugungsscheibchen in optisch leeren Medien eingebetteter heterogener Teilchen bei Bogenlichtbeleuchtung bis zu einer Mini-

malgrößter der letzteren von 15μ ($\mu = 0,000001$ mm) bei intensivster Sonnenlichtbeleuchtung bis zu 5μ zu erkennen. Es leuchtet also ein, daß es wesentlich von der Intensität der Beleuchtung abhängt, bis zu welcher Grenze die Sichtbarmachung kleiner Teilchen getrieben werden kann, doch ist es unwahrscheinlich, daß man dazu gelangen wird, Moleküle mittlerer Größe, deren Lineardimension ca. $0,6 \mu$ beträgt, subjektiv wahrzunehmen, da dann die Intensität der von den Molekülen abgebeugten Strahlen erheblich die Intensität der Sonnenstrahlen übertreffen müßte, es sei denn, daß es gelänge, die Moleküle selbstleuchtend zu machen. Auf die Berechnung der Teilchengröße, ihre Zählung und die Berechnung ihrer Masse, welche mit dem Ultramikroskop, wie der von Siegentopf und Zsigmondy konstruierte Apparat benannt worden ist, ausgeführt werden kann, will ich nicht eingehen, es würde zu sehr in Einzelheiten führen.

Die Untersuchung mit dem Ultramikroskopie hat nun in den meisten dunkel gefärbten Hydrosolen heterogene Teilchen erkennen lassen, die in lebhafter, aber von der sogenannten Brown'schen Molekularbewegung abweichender, zickzackförmiger Bewegung begriffen sind. Diese ultramikroskopischen, aber noch als Einzelindividuen erkennbaren Teilchen hat Zsigmondy, dem wir diese Untersuchungen verdanken, mit dem Namen submikroskopische Teilchen belegt. Andere gefärbte, aber namentlich alle ungefärbten Hydrosole bewirken dagegen nur ein schwach erleuchtetes Gesichtsfeld, ohne Einzelteilchen erkennen zu lassen, sie enthalten also entweder Teilchen, die kleiner als 5μ sind (amikroskopische Teilchen), wir beobachten dann selbst im Ultramikroskop nur eine Erscheinung, die der bei dem höheren Tyndallschen Versuche auftretenden entspricht, (dies gilt für gefärbte Hydrosole und überhaupt für solche, bei denen der Brechungsexponent des suspendierten Stoffes sehr verschieden von dem Medium ist), oder die Methode versagt deshalb, weil der Brechungsexponent des Teilchens dem des Mediums sehr nahe steht. Man erkennt also hier wieder deutlich den kontinuierlichen Übergang von Hydrosol zu wahrer Lösung, und man würde höchst willkürlich verfahren, wenn man eine bestimmte Grenze zwischen beiden aufstellen wollte.

Noch deutlicher treten die gemeinschaftlichen Eigenschaften von Hydrosolen und wahren Lösungen hervor, wenn man die Versuche Lobjoy de Bruyne zur Trennung gelöster Stoffe von ihrem Lösungsmittel mit Hilfe der Zentrifugalkraft verfolgt. Von diesem Forscher wurde in Gemeinschaft mit van Caccar festgestellt, daß sich selbst Lösungen von Alkalosalzen, welche also als optisch leer und demnach homogen zu bezeichnen sind, wenn man sie in eine Zentrifuge mit hoher Umdrehungszahl bringt, an der Peripherie mit dem gelösten Stoff bedeutend anreichern, während die Teile der Lösung, die dem Mittelpunkte der Zentrifuge nahe liegen, an Konzentration entsprechend einbüßen; ja es konnte sogar bei gesättigten Lösungen ein Auskristallisieren des gelösten Stoffes an der peripheren Seite des Gefäßes beobachtet werden.

Nach den für die Beschaffenheit der Hydrosole,

die wir als heterogene Gebilde schlechthin bezeichnen können, gewonnenen Anschauungen tritt das Verhalten derselben zum elektrischen Strom und Elektrolyten unmittelbar dem Verständnis nahe. Wir haben anzunehmen — diese Theorie ist namentlich von Bredig begründet und in neuester Zeit von Billitzer weiter ausgebaut worden — daß die in einem Medium (Wasser) gleichmäßig verteilten Teilchen eines Soles (Hydrosoles) eine bestimmte elektrische Ladung tragen, welche ähnlich der Ladung von Ionen, aber viel geringer als diese ist. Diese Ladung oder elektrische Potentialdifferenz zwischen den einzelnen Teilchen und dem umgebenden Medium steht in innigem Zusammenhange mit der Oberflächenspannung zweier Medien gegen einander und kann durch Zusätze gewisser Ionen bedeutende Änderungen erfahren, wie auch experimentell von Hardy, Billitzer und anderen nachgewiesen worden ist. Je nach ihrer Ladung werden die Hydrosole also entweder nach der Kathode oder nach der Anode wandern, wenn man durch die Lösung einen elektrischen Strom sendet, der naturgemäß wegen der Geringfügigkeit dieser Ladung im Hydrosol einen bedeutenden Widerstand erfährt. Hiermit läßt sich auch, wie Bredig ausgeführt hat, die Fällungswirkung von Elektrolyten auf Hydrosole erklären. Sie bewirken, unter gleichzeitiger Adsorption eines Teiles derselben durch das ausfallende Gel, eine Erhöhung der Oberflächenspannung der Suspension gegen die Umgebung durch Verminderung der Potentialdifferenz bis zum Betrage Null (isoelektrischer Punkt) zwischen beiden und erzeugen damit eine kapillarelektrische Oberflächenverkleinerung, die nur durch Zusammentreten der Teilchen des Hydrosols zu größeren Molekularkomplexen zustande kommen kann. Diese Adsorptionswirkung des ausfallenden Hydrogels einem Ion des fällenden Elektrolyten gegenüber ist zuerst von Linder und Pictor erkannt und später von Whinney und Ober quantitativ untersucht worden. Diese Untersuchung hat beim Arsenulfid, welches als Hydrosol negativ geladen ist, ergeben, daß die Menge des mit dem ausfallenden Gel niedrigeren, dem ursprünglichen Hydrosol entgegengesetzt geladenen Ions, hier also Kations, unabhängig von der Konzentration dieses Ions und der des Hydrosols, der Menge des betreffenden Kolloids aber proportional ist. Außerdem wiesen diese Forscher nach, daß die adsorbierten Ionen durch andere gleichartige Ionen im Verhältnisse ihrer Äquivalentgewichte vertreten werden können, und daß dieselben, wenn es sich wie im vorliegenden Spezialfalle um negativ geladene Hydrosole handelt, als Hydroxyde im Gel enthalten sind, so daß hydrolytische Spaltung des fällenden Elektrolyten eingetreten ist. Wenn aber diese Ansicht richtig ist, muß eine dem adsorbierten Kation äquivalente Menge Säure (H^- -Ionen) in der Lösung zurückbleiben, und das ist in der Tat von Billitzer bestätigt und auch von van Beurmeulen in seinen Untersuchungen über die Adsorptionswirkung von Hydrogelen gegenüber gelösten Salzen nachgewiesen worden. Billitzer hat aber noch die weiteren Konsequenzen dieser Befunde gezogen und zu dem Zwecke das Platinhydrosol verwendet, welches für gewöhnlich negativ geladen ist, diese Ladung durch Wasserstoffbe-

ladung erhöht, dagegen durch Sauerstoff- oder Ozonbeladung bis zum isoelektrischen Punkte vermindert, ja sogar über diesen hinaus schließlich positive Ladung annimmt. Es stellte sich heraus, daß durch Entfernung vom isoelektrischen Punkte nach der negativen Seite bei der Gelbildung immer mehr Säure in Lösung nachzuweisen ist, je weiter diese Entfernung getrieben wird, daß im isoelektrischen Punkte keinerlei Titeränderung der Lösung bei der Fällung eintritt, während bei der Gelbildung eines positiv geladenen Hydrosols Alkali in Freiheit gesetzt wird. Derselbe Forscher hat ferner bewiesen, daß die besprochenen Reaktionsänderungen eine Folge der Gelbildung sind und erst im Momente derselben eintreten; denn, wenn die Gelbildung verhindert wird, etwa durch Zusatz eines gegen Elektrolyteinwirkung sehr beständigen (organischen) Hydrosoles, so bleiben sie aus. Auch Bredig hatte sich demgemäß bei seiner Formulierung der Theorie der Hydrosol- und Gelbildung ausgesprochen. Billitzer hat nun die Bredig'sche Theorie noch weiter ausgebaut, insbesondere sich sehr eingehend über die Bildung der Potentialdifferenz zwischen suspendierten Teilchen des Hydrosols und dem diese umgebenden Medium geäußert. Er nimmt an, daß sie durch Aussendung von Ionen durch diese Teilchen in die Lösung z. B. beim Platin, wenn es negativ geladen ist, durch Entsendung von Wasserstoffionen, dagegen wenn es durch Behandlung mit Sauerstoff oder Ozon positiv geladen ist, durch Bildung von Sauerstoff resp. Hydroxylionen oder bei nicht elementaren Hydrosolen auch durch Entsendung zweier Gattungen von Ionen, deren Ladung dann natürlich nicht entgegengesetzt gleich sein kann, zustande kommt, also gewissermaßen durch Dissoziation der elektrischen Doppelschicht, welche sich zwischen Teilchen und Lösung ausbildet. Dann würde durch Hinzutreten von einer Elektrolytlösung zu diesem Hydrosol die Ionenkonzentration in der Lösung vermehrt werden, die Teilchen des Hydrosols würden sich um eine Menge desjenigen Ions des Elektrolyten als Kondensationskern sammeln, welche gleiche, entgegengesetzte Ladung besitzt, und mit dieser als elektrisch neutraler Komplex (Niederschlag) ausfallen. Die entsendeten Ionen blieben dann in Lösung und lassen sich nebst dem anderen, nicht adsorbierten Ion des fällenden Elektrolyten in der Lösung nachweisen. Dabei ist es gleichgültig, ob der zugesetzte Elektrolyt die Potentialdifferenz zwischen Hydrosol und Lösung erhöht, sie erniedrigt etwa bis zum isoelektrischen Punkte, oder sie gar nicht verändert, stets tritt Gelbildung ein, und erst das Gel ist durch Adsorption des fällenden Ions elektrisch neutral geworden. Auf einige Besonderheiten soll hier nicht näher eingegangen werden. Billitzer gibt nun an, daß es nach einer ganzen Reihe von Untersuchungen höchst wahrscheinlich geworden sei, daß auch die Ladung des Hydrosols durch Ionen verursacht werde. In einigen Fällen, in denen es sich um die Entstehung von Hydrosolen durch Ionenreaktionen handelt, läßt sich dies nun geradezu beweisen. Jordis hat die Zersetzung von Alkalisilikaten mit Salzsäure studiert und hat hierbei festgestellt, daß man sowohl die Säure langsam zur überschüssigen Salzlösung als umgekehrt die Salzlösung zur Säure geben kann, daß man aber die

Umsetzung nicht bis zu einem gewissen Punkt treiben kann, der allerdings aus naheliegenden Gründen, da die Kieselsäure selbst sauer gegen Lackmusfarbstoff reagiert, nicht beim Neutralpunkt liegt, sondern nach der sauren Seite zu verschoben ist, ohne daß das zunächst gebildete Hydrosol ins Gel überginge. Es ist ferner nicht möglich, durch Dialyse in diesem Falle alle Ionen z. B. Cl⁻ aus dem Hydrosol zu entfernen, ohne den Hydrosolzustand der Kieselsäure zu vernichten, es müssen also diese Ionen für denselben verantwortlich gemacht werden. Jordis hat nun leider keine weiteren namentlich quantitativen Versuche angestellt, um hier Klarheit zu schaffen, daher will er auch die vorhandenen und nachweisbaren Ionen als konstitutionell zu Verbindungen gehörig angesehen wissen und sieht in dem Übergange des Hydrosoles in das Gel eine chemische Reaktion. Dieser Übergang hängt allerdings mit einer Ionenreaktion zusammen, der Irrtum Jordis liegt aber darin, daß er die ganze Verbindung in gewisse Ionen gespalten ansieht, während nur diejenigen Ionen, die den Hydrosolzustand der Kieselsäure bedingen und in irgend einer Weise, aber sicher nicht durch chemische Bindung mit dieser verbunden sind, die Reaktion herbeiführen.

Ich habe nun andere Ionenreaktion eingehend studiert, durch welche neutrale Verbindungen entstehen: so lassen sich die meisten amorphen Silberverbindungen auf diese Weise als Hydrosole gewinnen, wenn man dafür sorgt, daß die reagierenden Ionenlösungen eine bestimmte Konzentration (die von der Natur der Ionenreaktion abhängt und mit derselben sich ändert) nicht übersteigen. Ferner hängt aber das Bestehen des Hydrosoles engstens zusammen mit der Anwesenheit einer offenbar ganz bestimmten Menge eines der reagierenden Ionen (die absolute Menge derselben, die proportional der absoluten Menge des Hydrosoles sein muß, konnte bisher noch nicht ermittelt werden): denn die Gelbildung beginnt kurz vor Beendigung der Reaktion und erreicht ihr Ende mit derselben. Z. B. entsteht das Hydrosol des Jodsilbers einmal, wenn man eine $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitratlösung zu einer $\frac{1}{10}$ -n. Jodkaliumlösung bringt, das andere Mal, wenn man $\frac{1}{20}$ -n. Jodkaliumlösung in $\frac{1}{20}$ -n. Silbernitratlösung einfließen läßt, solange als zur Erhaltung des Hydrosolzustandes im ersten Fall noch genügend Jodanionen, im zweiten Falle Silberkationen in Lösung vorhanden sind, und das Hydrosol ist vollständig in das Gel umgewandelt, wenn alle diese Ionen in den undissozierten Zustand übergegangen sind, d. h. gerade am Ende der Reaktion. Es ist somit auch nicht verwunderlich, daß bei großer Verdünnung der reagierenden Ionenlösungen ($\frac{1}{200}$ -n.) gar keine Gelbildung eintritt, da man annehmen muß, daß dann wegen der in dieser Konzentration verhältnismäßig erheblichen elektrolytischen Dissoziation des Hydrosoles noch genügend hydrosolbildende Ionen in Lösung verbleiben. In dem angeführten Beispiele werden also im ersten Falle Anionen die hydrosolbildenden und Kationen die gelbildenden sein, während im zweiten Falle sich die Rolle der Ionen umkehrt. Nach dem Gesagten muß daher das erste Sol negativ geladen sein und nach der Anode bei Einwirkung des elektrischen Stromes wandern, das andere dagegen positive La-

dung besitzen. Der Versuch bestätigt diese Voraussetzung vollkommen. Wenn man nun das Verhalten des Arsensulfid- und das Platinhydrosoles Elektrolyten gegenüber mit dem des durch Ionenreaktion entstandenen Hydrosoles bei seinem Übergang ins Gel vergleicht, so erkennt man keinen prinzipiellen Unterschied. Die beiden erstgenannten Hydrosole nehmen einen Teil der Kationen des fällenden Elektrolyten bei dem Übergange ins Gel auf, das Gewicht des Kolloids wird hierdurch erhöht, ganz genau so ist der Vorgang in unserem Falle zu deuten: das Hydrosol des Silbersalzes vermehrt sein Gewicht im Moment der Gelbildung auch um den Betrag der Ionen, die diese hervorrufen; da der adsorbierte Körper aber der gleiche ist als das Hydrosol selbst, so ist diese Menge nicht nachzuweisen, mit anderen Worten hier ist die Gelbildung die letzte Etappe derselben Ionenreaktion, durch welche die Hydrosolbildung zustande kam. Sollten nicht auch das Arsensulfid- und das Platinhydrosol als negativ geladen durch einen Gehalt an Hydroxylionen, die dann einer äquivalenten Menge Wasserstoffionen in der Lösung entsprechen, die beschriebene Wirkung auf die fällenden Elektrolyten ausüben? Dann könnte man auch leicht verstehen, warum eine geringe Konzentrationserhöhung der Hydroxylionen (geringer Alkalizusatz) in dem verwendeten Wasser, wie Bredig gefunden hat, die Bildung der Metallhydrosole bei der Zerstäubung der Kathode erleichtert.

In engster Beziehung zu diesem Ionengehalt würde dann die Leitfähigkeit der verschiedenen in dieser Beziehung untersuchten Hydrosole stehen. So stellte Billitzer fest, daß ein frisch durch elektrische Zerstäubung dargestelltes Hydrosol des Platin eine Leitfähigkeit, die 1,5—3 mal so groß ist wie die des verwendeten Leitfähigkeitswassers, besitzt. Ich habe nun die Leitfähigkeit eines durch Ionenreaktion (z. B. durch Mischung von 20 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KJ-Lösung mit 15 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO₃-Lösung) gewonnenen Silbersalzhydrosols mit der Leitfähigkeit einer Lösung, die nur die gleiche Ionenkonzentration ohne Hydrosol (z. B. mit einer Mischung von 15 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KNO₃-Lösung, 5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KJ-Lösung und 15 ccm Wasser) enthielt, verglichen und habe innerhalb der Fehlergrenzen Übereinstimmung der Leitfähigkeitswerte gefunden. Aus diesem Befunde geht hervor, daß das Hydrosol selbst, wenn man es sich von allen Ionen getrennt denkt, keine Leitfähigkeit besitzt. Man muß sich aber immer bewußt bleiben, daß eine solche Abtrennung in der Praxis unmöglich ist, ohne das Hydrosol in das Gel zu verwandeln, daß für den Hydrosolzustand die Anwesenheit bestimmter Ionen Lebensbedingung ist.

Aus demselben Grunde gelingt es, durch Zuführung gewisser Ionen in geringer Konzentration Hydrogelle wieder in Hydrosole zu verwandeln. So hat schon Graham gefunden, daß man durch 1 T. NaOH in 10 000 T. Wasser 200 T. Kieselsäure gel in 60 Minuten beim Erhitzen auf 100° in das Hydrosol verwandeln, oder wie Graham diesen Vorgang, um an den Übergang des Eiweißes in Pepton zu erinnern, nennt, peptisieren kann. Das Zinnsäurehydrogel wird durch geringe Mengen Ammoniak, Natronlauge oder auch Salzsäure, Ferri-, Aluminiumhydroxyd und Titansäure

durch Spuren Salzsäure peptisiert. Von einer Salzbildung kann wohl wegen der im Vergleiche zur Menge des verwendeten Hydrogels äußerst geringen Ionenmenge nach dem Gesagten schlechterdings nicht die Rede sein, es genügt auch darauf hinzuweisen, daß einige Forscher, die den gleichen Vorgang an verschiedenen Handelspräparaten des Silberhydrosols als Salzbildung aufgefaßt wissen wollten, auf falscher Fährte sind.

Von der Ladung eines Hydrosols hängt weiter sein Verhalten anderen Hydrosolen gegenüber ab: entgegengesetzt geladene Hydrosole fallen einander gegenseitig aus, wie von Linde und Pictor, mir und W. Biltz festgestellt worden ist. Daß die Hydrosole aber einen bestimmten Größenwert der Ladung, welcher proportional ihrer absoluten Menge ist, besitzen, geht aus quantitativen Versuchen von Biltz hervor, welcher, als er verschiedene Mengen entgegengesetzt geladener Hydrosole mischte, ein Fällungsmaximum bei ganz bestimmten Mengenverhältnissen der Komponenten fand, so zwar, daß bei starker Verschiebung dieser Mengenverhältnisse in der einen oder anderen Richtung schließlich überhaupt keine Fällung mehr zu erkennen war. Man hat also wohl anzunehmen, daß das Fällungsmaximum an der Stelle zu suchen ist, wo die Größe der Ladung des einen Hydrosoles genau gleich und entgegengesetzt der der Ladung des anderen Hydrosoles ist. Hiernach wird nun auch verständlich, warum Salze mit mehrwertigem Kation negativ geladenen Hydrosolen gegenüber eine so viel größere gelbildende Kraft besitzen oder mit anderen Worten in so viel geringerer Menge schon Gelbildung herbeiführen, als die Salze mit einwertigem Kation. Es addiert sich wegen der mit der Wertigkeit des Kations immer mehr zunehmende Neigung zur hydrolytischen Spaltung der betreffenden Salze die Wirkung der Ionen zu der des im Salze schon gebildeten Hydroxyhydrosoles hinzu. In der Technik wird nicht selten von diesem Umstande Gebrauch gemacht, wie noch näher ausgeführt werden soll.

Hydrosole mit gleichwertiger Ladung lassen sich nun, wie aus dem Gesagten ohne weiteres hervorgeht, miteinander mischen, scheinbar ohne daß eine Veränderung mit ihnen vor sich geht. Es macht sich aber wohl eine Verschiedenheit der Eigenschaften der Mischung mit denen der Einzelhydrosole geltend, wenn man die Elektrolyteinwirkung in Betracht zieht, so zwar daß die Eigenschaften des gegen Elektrolyte beständigeren Hydrosoles in der Mischung vorherrschen. So wird die rote Farbe des Goldhydrosoles durch Elektrolyteinwirkung sofort in Blau verwandelt, ist dagegen Zinnsäure als Hydrosol zugegen, so tritt wohl Gelbildung ein, aber die rote Farbe des Goldes bleibt erhalten. Ja durch Zusatz eines sogenannten *unechten Kolloides*, eines Hydrosoles, welches durch Elektrolyte nicht gelatiniert wird (es gehören hauptsächlich organische Kolloide, wie Gelatine und andere in diese Klasse) kann sogar die Gelbildung von *typischen Kolloiden*, die ja, wie oft schon erwähnt, durch Elektrolyte ins Gel verwandelt werden, ganz hintangehalten werden. Derartige Hydrosole sind also imstande, eine ausgesprochene Schutzwirkung auf andere allerdings natürlich nur gleichartig geladene Hydrosole auszuüben, und man hat sie deshalb geradezu als *Schutzkolloide*

bezeichnet. Auf diese Eigenschaft hat nun Zsigmondy ein Verfahren gegründet, die Schutzwirkung von den verschiedensten Hydrosolen zahlenmäßig festzulegen, und er bezeichnet mit dem Namen *Goldzahl* diejenige Anzahl Milligramme eines Kolloids, welche gerade nicht mehr imstande ist, um 10 ccm eines hochroten nach seinem Verfahren dargestellten Goldhydrosoles vor dem durch 1 ccm einer 10%igen Chlornatriumlösung eintretenden Farbenschlag in Violett oder Blau zu bewahren. Andererseits ist gerade neuerdings die Eigenschaft der organischen Schutzkolloide ausgiebig benutzt worden, um technisch dargestellte anorganische Hydrosole aus irreversiblen in reversible Kolloide zu verwandeln und durch ihre Beständigkeit einer allgemeinen Anwendung fähig zu machen. Ich erinnere hier nur an die *Paralschen* mit Hilfe von Eiweißabbauprodukten hergestellten Hydrosole des Goldes, des Silbers und der Salze des letzteren, welche zum Teil ebenso wie auch das auf ähnlichem Wege gewonnene sogenannte Collargol in der Medizin ausgedehnte Verwendung finden. Ich erinnere ferner an den Quecksilberzinksäurepurpur, ein Analogon des *Cassis usschen* Goldpurpurs, welcher das einzige Präparat ist, welches das braune Hydrosol des Quecksilbers enthält. Es ist bis jetzt Billitzer nur in homöopathischer Verdünnung möglich gewesen, dasselbe durch elektrische Zerstäubung zu gewinnen, während in dieser Hinsicht Bredigs Versuche nicht zum gewünschten Ziele, sondern nur zu einer grauen Aufschlämmung fein verteilten gewöhnlichen Quecksilbers, welches sich binnen kurzer Zeit absetzt, geführt haben.

Wir können nun auch allgemein die günstigsten Bedingungen im voraus bezeichnen, welche wir einhalten müssen, um Hydrosole herzustellen. Die Bedingungen sind auch schon bei älteren Untersuchungen unbewußt und zufällig, in neuerer und neuester Zeit aber systematisch ausgenutzt worden. Die erste Forderung, welche gestellt werden muß, ist die, daß in der betreffenden Lösung, welche zur Darstellung eines Hydrosoles benutzt werden soll, mehrwertige, dem Hydrosole entgegengesetzt geladene Ionen ganz abwesend sind, und die Konzentration der vorhandenen einwertigen Ionen nie den Schwellenwert, d.h. die Konzentration, von welcher an sie ihre gelbildende Wirkung äußern, übersteigt, mit anderen Worten, man hat in sehr starker Verdünnung zu arbeiten, oder aber man wendet solche Elektrolyte an, welche eine reversible Fällung erzeugen, also einen Niederschlag, der mit Wasser das betreffende Hydrosol gibt. In starker Verdünnung sind z.B. sämtliche Metallsulfidhydrosole und auf chemischem Wege auch eine Reihe von Metallhydrosolen, wie die des Goldes und der Platinmetalle dargestellt worden. In verhältnismäßig konz. Elektrolytlösung aber bei Gegenwart eines einer reversibile Fällung herbeiführenden Elektrolyten hat Carey Lea sein Silberhydrosol gewonnen. Die Anwesenheit von Schutzkolloiden erlaubt natürlich einen bedeutend größeren Spielraum in der anzuwendenden Konzentration; auf einzelne so hergestellte Hydrosole ist schon hingewiesen worden.

Sämtliche bisher gewonnenen Hydroxyhydrosole sind durch hydrolytische Spaltung einiger

Chloride, hauptsächlich aber der Nitrate und Acetate dargestellt worden, doch beschränkt sich die Gewinnbarkeit nur auf solche, welche sich von Salzen mit drei- und mehrwertigen Kationen ableiten, die also, wie die optische Untersuchung gelehrt hat, in Lösung schon eine merkliche hydrolytische Spaltung in Hydroxyd und Säure aufweisen. G r a h a m hat für die Darstellung der Hydroxydhydrosole des Eisens, Aluminiums und Chroins sofern die Hydrolyse noch unterstützt, daß er die Eigenschaft der Chloride dieser Metalle, beträchtliche Mengen der Hydroxyde aufzulösen, benutzte und diese Lösungen der Dialyse unterwarf.

Durch sorgfältiges Zerreiben und schließlich durch Schlämmen mit Wasser kann man recht hydrosolähnliche Suspensionen vieler Stoffe gewinnen. Die Tone und das Ultramarin sind hierfür typische Beispiele. Es handelt sich also in diesen Fällen um eine mechanische Zerkleinerung der sehr großen Molekularkomplexe zu kleineren. Wir kennen aber Energiearten, die diese Zerkleinerung der Materie noch viel weiter zu treiben vermögen, das ist die elektrische und die chemische Energie. Durch elektrische Zerstäubung von Elementen haben Bredig und später Billitzer eine ganze Reihe von Metallhydrosolen darstellen können, ja The Svedberg ist es sogar gelungen sehr unedle Metalle allerdings nicht als Hydrosole (die Metalle würden sofort das Wasser zersetzen), sondern als Sole in indifferenten organischen Flüssigkeiten zu gewinnen. Weiter hat E. Müller die Elemente der Schwefelgruppe auf diesem Wege als Hydrosole dargestellt. Ebenso kann man auch die chemische Energie dadurch zur Verkleinerung größerer Molekularkomplexe benutzen, daß man auf Hydrogele Elektrolyte, welche imstande sind, diese Verbindungen vollkommen in Kristalloide umzuwandeln, also in wahre Lösung zu bringen, einwirken läßt, aber in solcher Menge, daß der größte Teil des Geles ungelöst bleibt, so daß also daselbe gewissermaßen eine Anäzung erfahren hat, und diese ungelöst gebliebene Menge mit Wasser behandelt. Es tritt dann bald ein Punkt ein, wenn die Konzentration der Ionen genügend klein geworden ist, wo das Gel ins Hydrosol übergeht. So hat E. A. Schneider das Péan de Saint-Gillesche Ferrihydroxysol und das des Auraurisulfids, Wright die Hydrosole von Ferrosulfid und Kupfersulfid erhalten. Vielleicht kann man für die Solbildung in diesen Fällen außer der Molekülverkleinerung auch noch das Hinzutreten der diesem Übergange günstigen Ionen verantwortlich machen.

Der Solzustand ist nun durchaus nicht, wie ich auch schon einige Male hervorgehoben habe, auf das Wasser allein beschränkt, man kennt auch eine ganze Reihe von Solen in organischen Flüssigkeiten, sogenannte Organosole, z. B. Alkosole, Glycerosole, ich will aber auf diese nicht näher eingehen, weil sie in theoretischer Beziehung noch so gut wie keine Untersuchung erfahren haben. Dagegen möchte ich auf einige Sole, die auch eine hohe technische Bedeutung besitzen, hinweisen, weil sie obgleich sie scheinbar verschieden von den besprochenen Hydrosolen, doch durchaus wesengleich mit diesen sind, es sind die Sole im Glasflusse, z. B. das Goldrubinglas. Der scheinbare Widerspruch

löst sich sofort, wenn man das Glas als Flüssigkeit mit unendlich großer innerer Reibung auffaßt; diese Auffassung ist auch berechtigt, wenn man sich bewußt bleibt, daß ja der Schmelzfluß des Glases so abgekühlt wird, daß man den Punkt seiner größten Kristallisierungsgeschwindigkeit, die im allgemeinen ja stets sehr klein ist, rasch überschreitet und auf diese Weise in Temperaturgebiete gelangt, in denen diese Geschwindigkeit immer kleiner wird, bis sie bei gewöhnlicher Temperatur schon praktisch Null geworden ist. Wenn man nun in diesen Glasfluß ein wenig eines Goldsalzes bringt, so wird zwar metallisches Gold gebildet, die Teilchen bleiben aber so klein, daß der Fluß auch nach der Abkühlung einer homogenen Lösung gleicht, es sind nur amikroskopische Teilchen vorhanden. Dieser Zustand ändert sich aber sofort, wenn das Glas bis zum Erweichen erwärmt, „angelassen“ wird. Auf diese Weise wird die innere Reibung des Glases bedeutend herabgemindert, die amikroskopischen Teilchen des Goldes erlangen soweit Bewegungsfreiheit, daß sie zu submikroskopischen Komplexen zusammenentreten können, und erteilen dem Glase dann die bekannte Purpurfarbe. Bekannt ist auch bei fehlerhafter Ausführung dieses Anlassens das „Lebrigwerden“ des Goldglases, welches sich durch einen starken goldglänzenden Reflex bemerkbar macht; es ist dann den Teilchen des Goldes Gelegenheit geworden, zu noch größeren Molekularkomplexen zusammenzutreten, welche sich schon dem unbewaffneten Auge des Beobachters durch das von ihnen reflektierte Licht bemerkbar machen. So kennt man je nach den Bedingungen der Fabrikation, je nach der Größe der im Glase enthaltenen Goldteilchen, rosarote, rote, violette, blaue teils im auffallenden Lichte klare, teils stark getrübte Gläser. Man kennt aber auch im auffallenden wie im durchfallenden Lichte genau ebenso erscheinende Goldhydrosole, und es ist Zsigmondy's Verdienst, durch optische Untersuchungen die vollkommene Gleichartigkeit beider Präparate, auch was die Korngröße der Goldteilchen betrifft, erwiesen zu haben. Ebenso wie das Gold im Rubinglase hat man auch im Milchglase, welches im durchfallenden Lichte klar gelblich erscheint, das Fluorcalcium als im Solzustande vorhanden anzusehen. Ganz in gleicher Weise sind die durch Metalle entstandenen Färbungen der Glasuren zu erklären.

Erkennt man hier schon eine bemerkenswerte Abhängigkeit der physikalischen Beschaffenheit der Präparate von der Korngröße der in ihnen enthaltenen Kolloidteilchen, so hat sich auch die photographische Technik diesen Umstand, zunächst wohl ohne sich der eigentlichen Ursache bewußt zu sein, zu Nutze gemacht, bis Loby de Bruyn eine höchst einleuchtende Erklärung der Erscheinung gab. Eine frisch bereitete Bromsilberplatte besitzt nur eine äußerst geringe Lichtempfindlichkeit und erlangt dieselbe erst durch längeres Lagern oder Behandlung mit Ammoniakdämpfen; man nennt diesen Vorgang das Reifen der Platten. Loby de Bruyn hat dann ermittelt, daß dieser Reifungsvorgang Hand in Hand geht mit einer immer stärker werdenden Undurchsichtigkeit der Platte, während eine frisch bereitete noch gelblichrötlich durchscheinend ist, und hat denselben daher mit

einer sich langsam (infolge der hohen inneren Reibung der getrockneten Gelatine) vollziehenden Aneinanderlagerung der kleinsten Bromsilberteilchen erklärt. In der Tat wird der Reifungsprozeß auch durch Vermehrung der Gelatine, die ihre Schutzwirkung proportional ihrer Menge ausübt, verlangsamt, so daß die Erklärung Luthers, welcher die Reifung auf eine Reduktionswirkung der Gelatine schob, hierdurch hinfällig wird.

In der Keramik benutzt man die peptisierende Wirkung von Ionen, um plastische Tone in eine dünnflüssige Masse, welche zum Gießen in poröse Formen geeignet ist, überzuführen. Offenbar sind es hier Hydroxylionen, die die besagte Wirkung hervorbringen.

Weiter hat Graf Schwerin die Eigenschaft der Kolloide und suspendierten Partikel, unter dem Einfluß des elektrischen Stromes gegen das Lösungsmittel sich zu verschieben, nutzbar gemacht, um Torfe von pflaumenmußartiger Beschaffenheit, welche durch Filterpressen nicht zu trocknen sind, auf elektrischem Wege von einem großen Teile ihres Wassergehaltes zu befreien. Zu dem Zwecke bringt man den Torf zwischen ein Sieb und die Anode, welche beschwert auf demselben liegt, und ordnet dieser gegenüber eine zweite Elektrode an. Da nun der Torf von der ersten Elektrode festgehalten wird, strebt das Wasser nach der anderen hin und tritt durch das zwischen den Elektroden liegende Sieb hindurch.

Die ausgedehnteste Anwendung aber findet das Verhalten entgegengesetzt geladener Hydrosole gegeneinander in der Technik. So ist dasselbe von größter Bedeutung für die Abwasserreinigungsfrage. W. Biltz hat verschiedene Abwässer auf ihr Verhalten im elektrischen Potentialgefälle geprüft und hat eine Wanderung der suspendierten organischen Stoffe nach der Anode festgestellt, indem er den Reduktionswert des Abwassers Kaliumpermanganat gegenüber vor Durchgang des Stromes mit dem Reduktionswerte der Flüssigkeit an den beiden Elektroden nach dem Stromdurchgang verglich. Demgemäß üben auch positiv geladene Hydrosole oder Lösungen, die solche enthalten, wie Lösungen der Salze mit drei- und mehrwertigen Kationen, eine ausgesprochene Fällungswirkung und damit Reinigung von oxydierbaren Bestandteilen aus. Ein Verfahren zur Abwasserreinigung mit Ferrisalzen, von Hoffmann an ausgearbeitet, ist in der Stadt Leipzig in Anwendung. Auch das Kohlebreiverfahren, bei welchem nach Zumischung eines feinen Braunkohlenbreies die Fällung durch Eisen- oder Aluminiumsalze erzielt wird, beruht auf demselben Prinzip. Das letztere Verfahren ist aber insofern dem ersten überlegen, als die abgepreßten Niederschläge direkt zu Feuerungszwecken Verwendung finden können, wodurch wenigstens der Heizwert der im Abwasser enthaltenen organischen Bestandteile ausgenutzt wird, während die nach dem Hoffmannschen Verfahren entstehenden festen Rückstände wohl kaum eine Verwertung finden werden. Auch beim biologischen Wasserreinigungsverfahren sorgt man durch Ansiedelung von Pilzen resp. Bakterien, sei es nun auf porösem Untergrunde (Schlacken) in den Rieselfeldern, durch die Bildung eines „Racons“ oder in den sogenannten Faulkammern für

die Bildung von Kolloiden, welche entgegengesetzten Ladungssinn als die im Abwasser enthaltenen organischen Suspensionen tragen, wodurch ebenso wie in den Reinigungsverfahren mit Salzlösungen gegenseitige Ausfällung und somit gleichzeitig Ansammlung dieser Teile erreicht wird. In zweiter Linie erfolgt dann noch ein rein chemischer Prozeß, der oxydative Abbau dieser organischen Stoffe durch den Luftsauerstoff unter Mitwirkung der ansiedelten niedrigen Lebewesen.

Mit den Erscheinungen bei dem biologischen Abwasserreinigungsverfahren gleichbedeutend ist das Auftreten von Schimmelpilzen in vielen anorganischen z. B. dem Zsigmondy'schen Goldhydrosole, welche imstande sind, nach und nach die gesamten Teilchen des Hydrosoles auf ihrem Mycelium abzulagern und der Flüssigkeit zu entziehen.

Auch die Gerberei beruht ohne Zweifel auf der Aufnahme anderer Kolloide durch das Hautkolloid und dem dadurch bewirkten Übergange in ein hartes, aber doch elastisches Gebilde, das Leder. Die von der Haut nach geeigneter Vorbereitung aufgenommenen Kolloide können nun einmal organischer Natur sein, so erzeugen Gerbsäuren verschiedener Herkunft das lohgare Leder, während hochmolekulare ungesättigte Fettsäuren bei der Öl- oder Sämischerberei Verwendung finden. Ein anderes Mal üben ähnlich wie beim anorganischen Abwasserreinigungsverfahren Salze mit mehrwertigen Kationen diese gerbende Wirkung aus, man verwendet bekanntlich in der Weißgerberei Tonerdesalze, in der sogenannten Mineralgerberei Eisen- und Chromsalze zur Erzeugung von Leder.

Bei dieser Gelegenheit muß auch der Verwendung chromsaurer Salze in der photographischen Technik Erwähnung getan werden, welche zum Zwecke hat, die belichteten Stellen einer ev. gefärbten Gelatine-(also Leim-)schicht in heißem Wasser unlöslich zu machen. Diese Wirkung der Chromate hat ohne Zweifel keinen anderen Grund, als daß im Lichte Reduktion des chromsauren Salzes zu Chromoxydsalz eintritt, welches gerbend auf den Leim einwirkt. Desgleichen wird auch Kali- und Chromalaun zum Härtzen der Gelatine zu den verschiedensten technischen Zwecken verwendet.

Beim Färbeprzeß werden die Farbstoffe von der Faser fixiert und ihrer Lösung entzogen; man hat sich darüber gestritten, ob dieser Prozeß ein physikalischer oder chemischer Vorgang ist. Wenn auch gewiß oft chemische Reaktionen mit im Spiele sein werden, so ist doch ohne Zweifel die Fixierung substantiver Farbstoffe auf der Faser vollkommen der gegenseitigen Ausfällung zweier entgegengesetzten geladenen Hydrosole an die Seite zu stellen. Erstens konnte W. Biltz an einigen Immedialfarbstoffen zeigen, daß sie im elektrischen Strome nach der Anode wandern und infolgedessen mit Salzen, welche ein mehrwertiges Kation besitzen, und mit positiv geladenen Hydrosolen ausflocken, er fand auch weiter, daß die Aufnahme der Farbstoffe durch die Faser nach denselben Gesetzmäßigkeiten erfolgt, wie die Fixierung anorganischer negativ gelader Hydrosole auf der Faser, vorausgesetzt, daß sie unter den obwaltenden Verhältnissen reversibel sind, und die Aufnahme von Farbstoffen organischer oder anor-

ganischer Natur durch anorganische Hydrogele, daß also vollkommene Wesensgleichheit dieser Vorgänge anzunehmen ist. Man findet für die Verteilung des gelösten Stoffes (Hydrosol oder Farbstoff) zwischen Lösungsmittel und Substrat (Faser oder Hydrogel) das konstante Verhältnis

$$K = \frac{C_1^n}{C_2}$$

wo C_1 die Konzentration des gelösten Stoffes im Substrat, C_2 die Konzentration desselben in der Lösung und n einen Exponenten bedeutet, der größer als 1 und meist eine ganze Zahl ist. Es geht also aus diesem Gesetze hervor, daß aus einer verdünnten Lösung verhältnismäßig mehr des gelösten Stoffes von dem Substrat aufgenommen wird, als aus einer konz. Lösung.

Auch der Agglutinationsvorgang ist nach den gleichen Gesichtspunkten zu betrachten. Es werden die Bakteriensuspensionen durch das ihnen entsprechende Serum, vorausgesetzt daß Elektrolyte zugegen sind, ausgeflockt, jedoch läßt sich meist auch hier ein Fällungsoptimum finden, und die Konzentration des Agglutinins in der Fällung und die in der zurückbleibenden Lösung sind durch dasselbe Verteilungsgesetz bestimmt, welches auch für die gegenseitige Ausfällung von entgegengesetzt geladenen Hydrosolen gilt. Der Gedanke dürfte wohl nicht ohne weiteres von der Hand zu weisen sein, daß man unter Umständen das im Serum enthaltene wirksame Kolloid durch ein anorganisches Kolloid zwecks Fällung der Bakterienemulsion ersetzen kann. Ob die Wirksamkeit der Metallhydrosole gerade bakteriellen Erkrankungen gegenüber auf Rechnung eines ähnlichen Verhaltens zu setzen ist, darüber liegen noch keine experimentellen Untersuchungen vor, ist aber sehr wahrscheinlich.

Endlich beruhen sämtliche Vorgänge im tierischen und pflanzlichen Leben auf der Wechselwirkung zwischen Kolloiden und Kristalloiden. Es werden organische Kristalloide aufgenommen, diffundieren durch die Zellwände und werden schließlich selbst als Zelle aufgebaut, also in Kolloide umgewandelt. Es spielen sich eine ganze Reihe von chemischen Reaktionen im Körper ab, deren Geschwindigkeiten durch Katalysatoren, die sogenannten Fermente, erhöht werden. Um nur ein Beispiel herauszugreifen: Im tierischen Blute ist ein Ferment die sogenannte Katalase enthalten, welches derartige katalytische Wirkung in ausgesprochenen Weise äußerst, indem es die Sauerstoffabgabe des Oxyhämaglobins an die Gewebe vermittelt. Dieselbe Wirkung übt diese Katalase auf das Wasserstoffsperoxyd aus, indem dessen Zerfall in Wasser und Sauerstoff bedeutend beschleunigt wird. In dieser Reaktion besitzt man ein ausgezeichnetes Mittel, den Katalasegehalt des Blutes und die Einwirkung krankhafter Zustände des Organismus und auch willkürlich zugesetzter Stoffe namentlich sogenannter Blutgifte zu messen. Es ist nun von Adolf Jolles festgestellt worden, daß sowohl gewisse Krankheiten als namentlich derartige Gifte den Katalasegehalt des Blutes vermindern, resp. vernichten oder wenigstens die Wirkung dieses Katalysators beeinträchtigen resp. ganz aufheben, und es sind von ihm diese Einwirkungen zum Teil zahlenmäßig verfolgt worden.

Wenn man nun die katalytischen Wirkungen der Katalase vergleicht mit der Platinenkatalyse des Wasserstoffsperoxydes, welche Bredig durch Verwendung seines Platinhydrosols messen konnte, so findet man auch hier wieder die gleichen Verhältnisse vor: Dieselben Gifte, welche man als Blutgifte kennt, vermindern resp. heben die katalytische Wirkung des Platins ganz auf. In dieselbe Kategorie gehören noch eine ganze Reihe von anderen organischen Stoffen, die man mit dem Sammelbegriffe Fermente umfaßt, es sind dies hydrolytische Fermente wie die Diastase, das Invertin, das Emulsin, autolytische Fermente wie die Zymase in dem Hefepreßsaft, die Gerinnungsenzyme und die Oxydasen, z. B. die Lakkase. Mit größter Berechtigung hat daher Bredig seine kolloidalen Metalle als anorganische Fermente bezeichnet.

Aus dieser gedrängten Übersicht wird wohl dies eine hervor gehen, daß das große und wichtige Gebiet schon von den verschiedensten Gesichtspunkten aus in Angriff genommen worden ist, daß die Arbeit, die an demselben geleistet wurde, von entschiedenem Erfolge für die Wissenschaft und auch die Technik begleitet gewesen ist, daß aber noch gar viele Fragen und namentlich praktische Probleme ihrer entgültigen Lösung harren.

Jahresbericht über die Neuerungen und Fortschritte der pharmazeutischen Chemie im Jahre

1905.

Von F. Flury.

(Schluß von S. 327.)

Die Chemie des Aconitins hat auch in diesem Jahre durch Heinrich Schulze²⁷⁾ einige Bereicherungen erfahren. Derselbe nahm zur Feststellung der Aconitinformel, für welche man zwischen $C_{34}H_{47}NO_{11}$ und $C_{34}H_{45}NO_{11}$ schwankt, die Untersuchung des Aconins zum Ausgang, welches unschwer durch Spaltung des Aconitins zu erhalten ist. Nach Schulzes Erfahrungen ergibt die hydrolytische Zersetzung des Aconitinmoleküls die beste Ausbeute bei Zersetzung von 1 T. Aconitin mit der 20fachen Menge Wasser im Dampftopf bei 6—7 Atmosphären Druck. Auf diese Weise erhält man nämlich je ein Mol. Aconin ($C_{25}H_{40}NO_9$, bzw. $C_{25}H_{42}NO_9$), Benzoesäure und Essigsäure. Das Aconin wurde von Schulze einer näheren Untersuchung unterzogen, desgleichen wurden mehrere Salze hergestellt. Beziiglich der Konstitution konnte er die Versuche von Freud und Beck bestätigen, indem er durch 7stündigem Kochen mit Jodwasserstoff ebenfalls nur 4 Methylgruppen abzuspalten vermochte, jedoch wurde bezüglich einer Methylgruppe, die nach dem Verfahren von Herzog und Meyer eliminiert werden konnte, festgestellt, daß diese an Stickstoff gebunden ist. Da ein Nitrosamin der Base nicht erhalten werden konnte, so muß das Aconitin als eine tertiäre Base aufgefaßt werden, welche eine Methylgruppe am Stickstoff enthält. Beim Behandeln von Aconin-

²⁷⁾ Apothekerztg. 1905, 368.