

dagegen bisher keine Giftempfindlichkeit in Roggengänschen feststellen können.

H. Lange und Ellrodt studierten die Möglichkeit einer Vergiftung der Hefe in der Bäckerei. Sie konnten eine solche nicht mit Gewißheit feststellen, kamen aber zu dem interessanten Ergebnis, daß sowohl bei Verwendung von Bäckereihefe wie von Bierhefe eine Verbesserung des Gebäckes erzielt wurde, wenn man dem aus destilliertem Wasser und Weizenmehl hergestellten Teig Kalksalze zusetzte. Es ist danach nicht unwahrscheinlich, daß die Hefe im Teig bei Mangel an Kalksalzen durch unsere Giftstoffe im Weizen an der Ausübung ihrer vollen Kräfte verhindert wird. Von mir im Verein mit Schücking sind die Verhältnisse der untergärigen Brauerei studiert worden. Auch hier ist es uns bisher nicht gelungen, das Hefengift in den Würzen nachzuweisen, aber wir haben wiederum neue interessante Wirkungen der Kalksalze im Brauwasser aufgedeckt, indem wir nachwiesen, daß der allgemein als indifferent oder gar schädlich geltende kohlensaure Kalk im Brauwasser unter Umständen einen äußerst günstigen Einfluß auf Hefe und Gärung in der Würze ausübt. Es gelang uns in Brauereien, die mit ungewöhnlich langer Gärzeit, schlechter Bruchbildung, mangelhaftem Absetzen der Hefe, lockeren Liegen der Hefensätze zu kämpfen hatten, diese Mängel durch Mitvermaischen von kohlensaurem Kalk zu beheben. Ob und wie weit hier die Wirkung des kohlensauren Kalkes auf einer Bindung der aus dem Malz stammenden Hefegifte beruht, werden wir hoffentlich demnächst mitteilen können.

Den Schluß meiner heutigen Ausführungen soll die Mitteilung unserer neuesten Ergebnisse auf dem Gebiete der Hefengiftfrage bilden. Es ist mir nämlich gelungen, aus getrockneter Bier- und Preßhefe wässrige Auszüge zu gewinnen, die bei Gegenwart von Rohrzucker eine intensive Giftwirkung auf Bierhefe ausüben. Es scheint danach, daß die Hefe nicht nur gefährdet ist durch die Eiweißgifte in den Rohstoffen, sondern auch durch Stoffe gleicher Art, die ihrem eigenen Organismus angehören oder sich aus ihm unter gewissen Umständen bilden.

Es wird jetzt unsere Aufgabe sein, den Nachweis zu führen, daß eine Selbstvergiftung der Hefe durch ihre eigenen Eiweißstoffe eintreten kann, und daß auf ihre Wirkung und auf diejenige der gleichgearteten Körper in den Rohstoffen der Gärungsgewerbe zahlreiche Mängel der Gärung zurückzuführen sind, die wir u. a. als stillstehende Gärung und Blasengärung in der Brauerei, als geringe Hefenernte in der Preßhefenfabrik, als niedrige, nicht durch Bakterienwirkung begründete Vergärung und endlich als Schaumgärung in der Brennerei beobachten. Wenn uns dieser Nachweis gelingt, so sind wir auf dem Wege zum Verständnis des Hefelebens im Gärbottich ein gut Stück weiter gekommen und können hoffen, daß wir dann auch Mittel und Wege finden werden, um allen den genannten Mängeln der Gärung, soweit sie auf unsere neuen Hefegifte zurückzuführen sind, nachdrücklich abzuhelpfen.

Über die Erscheinung der „Adsorption“, des „Alterns“ und der „Gewöhnung“ bei Kolloiden.

Von EDUARD JORDIS.

(Eingeg. d. 11./7. 1908.)

Läßt man eine doppelte Umsetzung nach dem Schema $AB + CD = AD + BC$ vor sich gehen, so enthält der gebildete Körper AD nicht nur die Komponenten A und D, die ihm nach der Formel zu kommen, sondern auch noch Anteile von B und C; ist AD ein Kolloid, so tritt diese Erscheinung regelmäßig ein, doch findet sie sich ebenso bei Krystalloiden. Sie verursacht die großen Schwierigkeiten der Atomgewichtsbestimmungen, weil es nur unter Beobachtung besonderer Versuchsbedingungen gelingt, wirklich der Formel entsprechende reine Präparate darzustellen. Der Vorgang setzt schon bei der Bildung von Salzen einwertiger Basen und Säuren, wenn auch nur schwach, ein; mit der Wertigkeit der Komponenten nimmt er beträchtlich zu und erreicht bei den Kolloiden erhebliche Beträge. Dem Analytiker ist er wohl bekannt und bildet für ihn eine Quelle vieler Schwierigkeiten. Man bezeichnet ihn als „Adsorption“ und nimmt an, daß er rein mechanischer Art sei. Die „Verunreinigung“ werde irgend wie von dem entstehenden Stoff „eingeschlossen, mitgerissen“ bzw. durch eine besondere in der Oberfläche der Körper wirkende Kraft festgehalten, „adsorbiert“. Die Mitwirkung chemischer Verwandtschaft wird ausdrücklich bestritten, namentlich mit der Begründung, daß schon die geringe Menge der „Verunreinigung“ und der Mangel stöchiometrischer Beziehungen die Möglichkeit chemischer Gänge ausschließe.

Die Adsorption wird bei Kolloiden, namentlich bei der Gelbildung, immer beobachtet und erreicht hier so hohe Beträge, daß man von nebensächlichen „Verunreinigungen“ kaum mehr sprechen kann. Auch gelingt es bei diesen nicht mehr, wie bei Krystalloiden doch wenigstens in vielen Fällen, die „Verunreinigungen“ durch Reinigungsverfahren, z. B. Auswaschen, fortzuschaffen. Dennoch wird auch hier der chemische Charakter der Adsorption durchaus geleugnet; auf der Annahme, daß es sich um rein physikalisch-mechanische Vorgänge handle, sind ja weitgehende und scharfsinnige Theorien aufgebaut worden. Der Umstand, daß die Adsorption bei Kolloiden in stärkerem Grade auftritt, als bei den Krystalloiden, gestattet, die Frage nach der Natur der Erscheinungen durch das Experiment aufzuklären. Arbeiten dieser Art sind seit einigen Jahren von verschiedenen Forschern ausgeführt worden und lassen gar keinen Zweifel mehr, daß es sich auch bei der Adsorption um normale chemische Reaktionen handelt. Die gegenteilige Auffassung ist irrig.

Zu derartigen Untersuchungen eignen sich vorzugsweise die Umsetzungen zwischen Salzen mehrwertiger anorganischer Basen und Säuren. Bei ihnen sind die adsorbierten Mengen besonders groß. Auch läßt sich die notwendige fortdauernde analytische Kontrolle der Vorgänge bequem durchführen. Hierzu ist es natürlich wichtig, Stoffe zu wählen, die leicht und scharf analytisch bestimmt

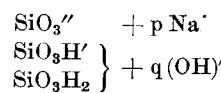
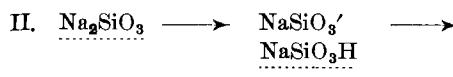
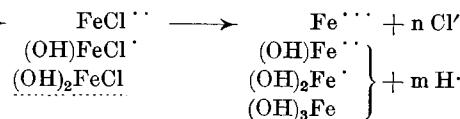
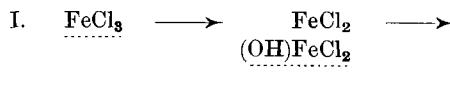
und getrennt werden können. Mit den Herren Henni s und L incke¹⁾ habe ich die doppelten Umsetzungen zwischen Lösungen von Natriumsilicat und Ferrichlorid untersucht, die sich als besonders geeignet erwiesen haben und einen guten Einblick in die ziemlich verwickelten Vorgänge ergeben.

Für eine vollständige Umsetzung zwischen Eisenchlorid und Natriumsilicat kann man die Gleichung aufstellen:



Löst man entsprechende Mengen auf und gießt die Lösungen zusammen, so erfolgt die Umsetzung aber nicht nach dieser Gleichung, wie die Analysen als bald zeigen. Daraus folgt, daß andere Stoffe in Reaktion treten, als in der Gleichung angenommen sind.

Um eine Vorstellung über die ablaufenden Reaktionen zu gewinnen, muß man sich über die Reagenzien klar werden, die man in die Reaktion einführt. Dazu muß man überlegen, welche Veränderungen FeCl_3 und Na_2SiO_3 beim Lösen in Wasser erleiden. Die Salze werden dabei dissoziiert,



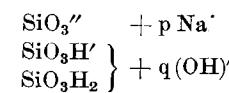
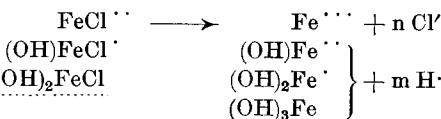
Durch die Stufendissoziation werden die Körper der ersten Reihe gebildet; ihre Menge nimmt von Stufe zu Stufe stark ab, so daß die letzte Stufe ($\text{Fe}^{\cdot\cdot\cdot}$, SiO_3'') nur in geringer Konzentration vorhanden ist. Die Hydrolyse verändert, ebenfalls stufenweise, jeden der so gebildeten Zwischenkörper; die Konzentration der entsprechenden Stoffe nimmt natürlich ebenfalls nach rechts und unten stark ab. Wie beträchtlich diese Abnahme ist, geht daraus hervor, daß in einer Lösung von FeCl_3 erst nach erheblichem Zusatz von Alkali ein dauernder Niederschlag entsteht; bei der so geringen Löslichkeit von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ müßte dies viel früher der Fall sein, wenn das Hydroxyd überhaupt in nennenswerter Menge vorhanden wäre.

Schon diese Aufstellung zeigt, daß Lösungen von Eisenchlorid und Natriumsilicat eine Mehrzahl von Stoffen enthalten, teils als komplexe Ionen, teils als undissozierte Stoffe (in der Tabelle unterstrichen), teils als Elementarionen. In der Tat sind noch mehr da, wie die eben erwähnten Erscheinungen zeigen, doch kennt man sie nicht. Jedes Reagens, das in eine der Lösungen gelangt, findet demnach eine Reihe von reaktionsfähigen Stoffen vor, mit denen es sich umsetzen kann, am reichlichsten die komplexen Ionen der ersten Stufen, in geringster Menge $\text{Fe}^{\cdot\cdot\cdot}$ und SiO_3'' .

Fügt man tropfenweise z. B. Kalilauge, also $\text{K}^{\cdot} + \text{OH}'$ zur Lösung des FeCl_3 , so bildet anfangs OH' mit den vorhandenen H^{\cdot} -Ionen Wasser, wäh-

dann hydrolysiert. Weiterhin erfolgen aber noch besondere, vorerst ungeklärte Vorgänge! Läßt man nämlich eine wässrige Lösung von krystallisiertem Na_2SiO_3 längere Zeit stehen oder erhitzt sie kurze Zeit, so erfolgt mit Eiweiß darin eine Fällung, die vorher nicht eintrat (M y l i u s²⁾). Hinreichend verd. ($> 0,01$ Mol.) Lösungen von FeCl_3 zeigen nach längerem Stehen oder bei genügender Verdünnung schon sehr bald die Reaktionen des Cl und Fe nicht mehr oder doch nur schwach³⁾. Man darf wohl vermuten, daß dabei Aquosalze entstanden sind. Ob das Eisenchlorid überhaupt der Formel FeCl_3 entspricht, erscheint fraglich. Denn da an sich $\text{Fe}^{\cdot\cdot\cdot}$ und Cl' farblos sind, sollte es auch FeCl_3 sein, ebenso wie $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Die Tönungen von Gelb bis Rot und Braun weisen wohl sicher auf tiefgehende konstitutive Veränderungen hin; bemerkt man sie ja doch auch an den analogen komplexen Chromsalzen, die Werner, Pfeiffer u. a. in den letzten Jahren eingehend studiert haben.

Für die bei der Auflösung genannter Salze vorgehenden Veränderungen kann man folgendes Schema aufstellen:



rend K^{\cdot} an die Stelle von H^{\cdot} tritt. Dabei wird nichts wesentliches geändert. Bei weiterem Zusatz von $\text{K}^{\cdot}\text{OH}'$ tritt OH' an die eisenhaltigen Radikale, während Cl' frei wird, so daß der Vorgang in der Richtung der Pfeile von links nach rechts und nach unten vorschreitet. Die Menge der unterstrichenen undissozierten Anteile der 2., 3. und 4. Spalte nimmt also zu. Trotzdem erfolgt, wie bekannt, lange Zeit keine dauernde Fällung, folglich müssen Zwischenstufen löslich sein, besonders die ersten. Erst nach reichlichem Zusatz von KOH löst sich die Fällung nicht mehr. Dieser dauernde Niederschlag ist aber nicht $\text{Fe}(\text{OH})_3$, sondern ein Cl-haltiges Produkt von wechselnder Zusammensetzung. Dies kann auch nicht anders sein, denn es ist ja ein Gemisch, in dem die verschiedenen undissozierten Anteile in wechselnder Menge entsprechend ihrer Entstehung und Löslichkeit enthalten sind. Das Cl ist also nicht durch Adsorption aufgenommen worden, sondern vielmehr der Rest aus dem FeCl_3 , der nicht abgegeben worden ist. Der Cl-haltige Niederschlag ist ein ganz normales Reaktionsprodukt, das gar nicht anders konstituiert sein kann.

Ähnliche Körper lassen sich „aussalzen“, wenn man eine 0,1-mol. FeCl_3 -Lösung auf etwa 90° erhitzt, wobei sie dunkelrot wird, und dann Salzsäure oder eine starke Chloridlösung zusetzt; es fällt ein

²⁾ Berl. Berichte 39, 116—125 (1906); VI. intern. Kongreß Rom, Ber. II. Sekt., 677—686.

³⁾ P. Niclardot, Dissertation Paris 1905, 7 ff.

bräunlicher Körper aus, der Cl enthält. Diese Körper sind noch nicht hinreichend untersucht.

Setzt man die Kalilauge nicht in Tropfen, sondern in einem Gusse zu, so spielen sich die genannten Reaktionen nebeneinander ab. Das Ergebnis ist wesentlich dasselbe, doch sind die Komponentenverhältnisse in dem Niederschlage etwas andere.

Ganz ähnliche Überlegungen zeigen, daß bei der Neutralisation von Natriumsilicat der natriumhaltige Zwischenkörper entsteht und ausfällt.

Sowohl Kieselsäure als auch Eisenhydroxyd gehören aber ferner zu den Stoffen, die amphotер sind, d. h. mit Basen und Säuren Verbindungen eingehen können. Daher sind in den Niederschlägen der Eisenlösung auch alkalihaltige, in denen der Kieselsäure auch chlorhaltige Stoffe vorhanden. Doch muß man noch eine andere Möglichkeit ihrer Entstehung im Auge behalten. Beim Eisenchlorid darf man wohl ähnliche Verbindungen mit Wasser vermuten, wie sie Hittorf für Gold und Platinchlorid nachgewiesen hat, die als komplexe Säuren Salze bilden, oder solche, wie sie Pfeiffer⁴⁾ u. a. annehmen.

Viel verwickelter wird die Umsetzung, wenn man die beiden Lösungen vom FeCl_3 und Na_2SiO_3 gemäß der oben genannten Gleichung in einem Zuge in ein drittes Gefäß⁵⁾ zusammengießt und so zur Reaktion bringt. Dann können alle vorhandenen Kationen mit allen vorhandenen Anionen reagieren. Das Ergebnis ist abhängig von der Masse der Ionen und den Reaktionsgeschwindigkeiten. Diese zeigt bei Ionen meistens keinen bedeutenden Unterschied, auch wenn sie komplex sind, so daß es wesentlich auf die Konzentration ankommt. Die der Elementarionen ist nur sehr gering, zunehmend größer die der komplexen, also werden auch vor allem diese reagieren. Da die äquivalenten Lösungen in einem Zuge so zusammengegossen wurden, daß niemals eine dauernd im Überschuß ist, besteht kein Grund, daß Dissoziation und Hydrolyse bis zu den Elementarionen fortschreiten, ehe Reaktionen ablaufen. Vielmehr reagiert jede einzelne Stufe so, wie sie vorhanden ist. Die Unlöslichkeit der gebildeten Produkte bestimmt die Zusammensetzung des Niederschlages. Verbindungen wie $\text{NaSiO}_3 \cdot \text{FeCl}_2$, $\text{NaSiO}_3 \cdot \text{FeCl}(\text{OH})$, $\text{FeCl} \cdot \text{SiO}_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot \text{NaSiO}_3$ u. dgl. entstehen dabei, die alle Komponenten enthalten und in den Niederschlag einführen. Das Reaktionsprodukt ist also kein einheitlicher Stoff, sondern ein Gemisch vieler verschiedener Verbindungen.

Daraus erklärt sich auch die Erscheinung, daß derartige Niederschläge, selbst wenn sie unter scheinbar gleichen Bedingungen entstanden sind, in der Zusammensetzung erheblich schwanken. Denn schon kleine Verschiedenheiten in der Konzentration, Temperatur, Art der Mischung, erzeugen große Unterschiede in den Ergebnissen. Der Niederschlag in der Lösung befindet sich nämlich nicht im Gleichgewichtszustand, sondern erleidet langsame Veränderungen. Dieser Einfluß der Zeit ist bei Kolloiden wohlbekannt. Dennoch hat man Sole wie Gele, bisher praktisch als definiert behandelt,

d. h. als im Gleichgewicht in sich und mit der Lösung. Dies ist mehr unbewußt geschehen. Jedenfalls sind mir ausdrückliche Erörterungen über diesen Punkt oder besondere Versuche darüber nicht erinnerlich. Hier ist die Quelle vieler Irrtümer zu suchen. Die Änderungen verlaufen in manchen Kolloiden so langsam, daß sie der Beobachtung leicht entgehen. Dadurch erlangen Systeme, wie das vorliegende, in denen die Veränderungen in Tagen ablaufen und daher feststellbar sind, erhöhte Wichtigkeit.

Filtriert man die Niederschläge, die man bei Mischung der Lösungen von FeCl_3 und Na_2SiO_3 im Sinne der Gleichung erhalten hat, alsbald ab, so enthält das meist schwach saure Filtrat noch Eisen und Kieselsäure neben Cl und Na; alle vier stehen nicht in stöchiometrischen Verhältnissen. Mit der Zeit verschwindet die saure Reaktion und, zuweilen fällt noch nach und nach ein amorpher Körper aus. Kocht man das klare Filtrat, so bildet sich ein Niederschlag; ebenso wenn man Elektrolyte, z. B. Na_2SO_4 zusetzt. Versucht man mit Lauge zu neutralisieren, so entsteht unter Abscheidung eines amorphen Silicats neutrale Reaktion; die alkalische Reaktion tritt aber, gleichgültig, ob man filtrierte oder nicht, erst ein, nachdem man eine große Menge Alkali zusetzte, das inzwischen einfach verschluckt, „adsorbiert“ worden ist. Hat man eben alkalische Reaktion erreicht, so ist sie nach Stunden wieder verschwunden, um erst nach weiterem mehrfachen Zusatz von Alkali bestehen zu bleiben. Setzt man das Alkali auf einmal zu, so braucht man weniger davon bis zur Erreichung des Ziels, als wenn man es langsam und portionsweise hinzufügt. Diese bei Kolloiden häufige Erscheinung bezeichnet man als „Gewöhnung“.

Wenn man nicht bald nach der Mischung vom entstandenen Niederschlag abfiltriert, sondern längere Zeit stehen läßt, so verändert sich Lösung und Niederschlag. Die geschilderten Erscheinungen zeigen sich noch, doch in schwächerem Maße. Die Ergebnisse sind „abhängig von Alter und Vorgeschichte des Kolloids.“ Diese Ausdrucksweise, welche so oft angewandt wird, gibt keinerlei Deutung für die Erscheinung selber.

Hierfür hat ein Versuch die nötigen Gesichtspunkte gegeben, bei dem das Reaktionsgemisch lange Zeit unter häufigem Schütteln stehen geblieben war. Danach enthielt die Lösung nur noch sehr wenig Eisen und Kieselsäure, dagegen waren Na und Cl reichlich und annähernd äquivalent vorhanden. Dieses deutete darauf hin, daß die Gleichung $2\text{FeCl}_3 + 3\text{Na}_2\text{SiO}_3 = \text{Fe}_2(\text{SiO}_3)_3 + 6\text{NaCl}$ einen Endzustand bezeichnet, der über eine Reihe von Zwischenstufen hinweg erst nach längerer Zeit erreicht wird. Besondere Versuche haben dies bestätigt.

Bei der Mischung der Lösungen entsteht überhaupt kein Niederschlag, nur ein trübes Hydrosol, das durch jedes Filter läuft. Nach ca. 7 Min. bildet sich ein feines Gel, das nach ca. 10—12 Min. auf dem Filter bleibt, während eine klare gefärbte Flüssigkeit abläuft. Diese enthält viel Eisen und Natrium, wenig Chlor und Kieselsäure, die also in den Bodenkörper gehen. Z. B. wurden angewandt: $2\text{Na} : 1\text{SiO}_2 : 0,66\text{ Fe} : 2\text{Cl}$ und im Filtrat gefunden nach:

⁴⁾ C. C. 1907 II (2) 1894.

⁵⁾ Dieser Umstand ist sehr wesentlich.

13 Min.	2,55 Na : 1SiO ₂ : 3,86 Fe : 0,95 Cl
23 „	8,08 Na : 1SiO ₂ : 0,78 Fe : 7,70 Cl
83 „	10,80 Na : 1SiO ₂ : 0,23 Fe : 9,43 Cl
5 Sdn.	13,00 Na : 1SiO ₂ : 0,54 Fe : 12,50 Cl
24 „	19,15 Na : 1SiO ₂ : 0,50 Fe : 19,50 Cl
5 Tagen	21,2 Na : 1SiO ₂ : 0,60 Fe : 23,50 Cl

Zuerst fällt also die Kieselsäure mit viel Cl und wenig Fe; innerhalb weiterer 10 Min. ist das Eisen aus der Flüssigkeit ausgefallen, dafür aber Cl hineingelangt; mit fortschreitender Zeit fallen Kieselsäure und Eisen mehr und mehr, doch verschieden schnell, aus, Na und Cl nähern sich äquivalenten Verhältnissen.

Man erkennt ohne weiteres, wie wesentlich es für das Verhalten des entstehenden Produkts ist, in welchem Augenblick man Lösung und Niederschlag trennt und damit den Ablauf der langsamem Umsetzungen unterbricht. Zugleich sieht man hier, was die Worte „Alter und Vorgeschichte“ für eine Bedeutung haben.

Die Umsetzungen waren nach fünf Tagen noch nicht beendet, doch geht aus den Zahlen hervor, und weitere Versuche bestätigten es, daß durch die Gleichung ein Endzustand bezeichnet wird, dem das System über labile Zwischenstufen hinweg zu strebt. Über die Konstitution des Silicats ist damit aber nichts ausgesagt.

Das Studium der Vorgänge ist dadurch erschwert, daß selbst sehr geringe Überschüsse eines der Komponenten die Löslichkeit von Fe und Cl stark steigern, „Peptisation“. Nur wenn alle Bestandteile genau äquivalent eingestellt sind, erhält man schließlich Fe- und SiO₃-freie Lösungen.

Diese Einstellung ist keineswegs einfach, weil durch Hydrolyse schon in den Lösungen von Eisenchlorid und Natriumsilicat das Komponentenverhältnis verschoben wurde. Es bedarf daher sehr genauer Analysen der Ausgangslösungen und einer danach berechneten Korrektur mit Lauge oder Säure. Dabei erwies es sich als zweckmäßig, alle Flüssigkeiten abzuwägen, da schon die Temperaturschwankungen im Arbeitsraum bei Volummessungen sehr merkbare Fehler verursachen.

Die Untersuchung hat also ergeben, daß bei solchen doppelten Umsetzungen ein Gemisch verschiedener Körper entsteht, welches ganz gesetzmäßig alle Komponenten enthält. Die Bestandteile des Gemisches kennzeichnen sich als labile Zwischenstufen, die einem durch die einfache chemische Gleichung darstellbaren Endzustand in langsamer Umwandlung zustreben. Unterbricht man diesen Vorgang, der sich zwischen den Bestandteilen des Niederschlags und der Lösung abspielt, sei es, indem man beide trennt oder weitere Stoffe hinzufügt, so muß das Ergebnis abhängig sein von dem Zeitpunkt, in dem man den Eingriff vornimmt. Das ist der „Einfluß des Alters.“ Gibt man einen weiteren Stoff hinzu, so wird sowohl der Ablauf der schon begonnenen langsamem Umsetzungen beeinflußt, als auch andere solche eingeleitet. Für deren Verlauf ist es natürlich nicht gleichgültig, ob man sofort große Mengen des neuen Stoffs zusetzt oder in Pausen kleinere. Die „Gewöhnung“ ist also nichts anderes als der wohlbekannte Einfluß, den die Masse auf jede Reaktion, namentlich auf langsam ablaufende, besitzt. Die Erscheinungen

deuten darauf hin, daß in solchen Reaktionsgemischen tatsächlich Gleichgewichtszustände ein treten, über die allerdings vorerst noch nichts bestimmtes ausgesagt werden kann. Da der erhaltene Niederschlag ein Gemisch verschiedener Stoffe ist, so klärt sich auch alsbald die Frage nach den stöchiometrischen Verhältnissen seiner Bestandteile. Bisher hat man lediglich die Menge einzelner Anteile analytisch bestimmt, z. B. im Falle einer Fällung von Eisenchlorid mit Kalilauge Fe und Cl, von Aluminiumsulfat mit Kalilauge Al und K, und dann das Verhältnis von FeCl₃ : Fe(OH)₃, KOH : Al(OH)₃ usw. berechnet. Zwischen diesen Anteilen läßt sich eine einfache stöchiometrische Beziehung natürlich nicht aufstellen, zumal ihr Verhältnis mit den Versuchsbedingungen wechselt. Eine solche Berechnung macht die Annahme, daß 1. der Niederschlag einheitlich sei und 2. Cl. bzw K in Form einer bestimmten V e r b i n d u n g absorbiert werde. Den Beweis für die Richtigkeit dieser Annahmen hat noch niemand erbracht. Man betrachtet sie offenbar als „selbstverständlich“ richtig, trotzdem die Eigenschaften von FeCl₃ und KOH bei der Adsorption so vollkommen andere geworden sind, und dies doch sonst als ein Kennzeichen weitgehender Veränderungen gilt.

Beachtet man aber, daß solche Niederschläge Gemische sind, in denen basische und komplexe Stoffe, wie sie vorstehend beispielsweise formuliert wurden, in wechselnden Mengen vorkommen, so treten bei der richtigen Berechnung auf diese bestimmten Anteile des Gemenges die stöchiometrischen Beziehungen klar zutage. Auch kann man nunmehr voraussehen, welche Gleichgewichtszustände bei Zugabe weiterer Elektrolyte etwa zu erwarten sind. Dadurch sind die Untersuchungen aus dem Gebiete der Empirie und Phantasie auf den sehr sicheren Boden bekannter Forschungsmethoden überführt.

Die Ergebnisse der geschilderten Versuche sind wertvoll für die Erkenntnis der Natur der Kolloide, denn sie verknüpfen wieder eine Reihe von Erscheinungen, die bisher lediglich durch Schlagworte bezeichnet wurden mit wohlbekannten Tatsachen und bieten so die Möglichkeit und die Gesichtspunkte zur Aufklärung durch das Experiment. Natürlich sind damit nicht mit einem Schlag alle Fragen gelöst und alle Fälle erledigt, die hierher gehören. Denn nicht immer ist der Sachverhalt so verhältnismäßig klar, wie in dem besprochenen Falle. Aber unter allen Umständen ist man nun in der Lage, Forschungsmethoden anzuwenden, die die grundlegenden Gleichgewichtszustände aufzuklären gestatten. Dies verspricht besonders wertvolle Ergebnisse bei den einfachen einwertigen Salzen, die Adsorption zeigen. In ihren Lösungen müssen noch andere Stoffe vorliegen, als man bisher annahm, wahrscheinlich komplexer Art, welche die Adsorptionsverbindungen bilden. Bei vielen dieser Stoffe hat man auch in anderen Fällen Beobachtungen gemacht, die auf ähnliches deuten, z. B. die sog. „Sub“-salze, wie die Subhaloide u. dgl., auf deren Wesen durch derartige Forschungen zweifellos auch Licht fallen wird.

Alle Erfahrungen bei Kolloiden deuten darauf hin, daß auch in der anorganischen Chemie der stufenweise Abbau bei den Reaktionen eine weit

wichtigere Rolle spielt, als man gewöhnlich glaubt, und daß keineswegs Ionenreaktionen sofort bis zum letzten Zustande zu führen brauchen. Daher ist es notwendig, auch die Fälle, in denen bei Reaktionen keine reinen Stoffe, sondern Gemische entstehen, sorgfältig zu untersuchen und dabei namentlich nach dem Ablauf zeitlicher Vorgänge zu forschen. Man muß sich gewöhnen, einerseits den Begriff des reinen Stoffs enger auf das zu beschränken, was auch als rein nachgewiesen ist, und andererseits nicht alle Gemenge als willkürliche und zufällige Produkte von der chemischen Untersuchung auszuschalten^{6).} Denn dabei werden zugleich wesentliche Teile der Chemie ausgeschaltet!

Über Studien in der Kohlensäurereihe.¹⁾

Von Dr. FRITZ HOFMANN, Elberfeld.

(Eingeg. d. 11.7. 1908.)

Der Chemiker aus der Technik, der es unternimmt, vor Ihnen, m. H., über ein wissenschaftliches Thema einen Experimentalvortrag zu halten, begibt sich in eine schwierige Situation. Es fehlt ihm die völlige Freiheit des Wissenschaftlers, er muß gleichsam mit gebundener Marschroute vorgehen und darf nie das Wort des Mephisto an Faust vergessen:

„Das Beste, was du wissen kannst,
Darfst du den Buben doch nicht sagen.“

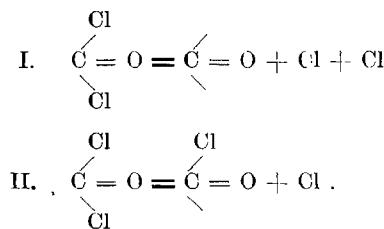
Dann gestattet ihm die Eigenart seiner Tätigkeit auch nur ausnahmsweise, ein ganzes Gebiet systematisch zu erforschen und so seinen Studien die erwünschte Abrundung zu geben.

Trotzdem will ich den Versuch wagen, Ihnen einen kurzen Überblick über Arbeiten zu geben, die mich seit Jahren beschäftigt haben. Manches freilich von dem, was ich vorzubringen habe, wird für sie nicht mehr ganz neu sein, es ist durch die Publikationen anderer Autoren überholt. Ich werde das auch nur so weit streifen, als nötig ist, um den Zusammenhang aufrecht zu erhalten.

Die Berechtigung in der Fachgruppe für pharmazeutisch-medizinische Chemie über Kohlensäurerivate zu sprechen, wird wohl besser durch den Hinweis auf diese kleine Sammlung erbracht, als durch lange Auseinandersetzungen. Sie finden hier Namen, die in der modernen Therapie einen guten Klang haben und teilweise zu den populärsten Medikamenten gehören, die die Medizin der Chemie verdankt. Manche schon ein halbes Menschenalter im Gebrauch und in Millionen von Malen am Krankenbett erprobt, Lebensretter in sonst verzweifelten Fällen, andere wieder erst seit kurzem der Praxis übergeben, aber ausnahmslos als wertvolle Hilfsmittel vom Arzte geschätzt und verwandt. Stellen diese Produkte den praktischen Niederschlag zahlloser Synthesen in der Kohlensäurereihe dar und interessieren durch ihre wissenschaftliche und

kommerzielle Bedeutung, so müssen die Wege, die zu ihnen geführt, die Irrwege, die ihre Gewinnung erschwert, die Zwischenphasen, über welche hinweg sie entstanden, uns Chemiker besonders fesseln. Ich möchte nun im folgenden zunächst kurz über echte Kohlensäurederivate reden, wie sie durch Substitution, Addition oder Verdrängung entstehen; darauf von Verbindungen, welche selbst keine Kohlensäureabkömmlinge sind, ihre Entstehung aber der eigenartigen Einwirkung von Kohlensäurederivaten verdanken, und endlich möchte ich einige Spaltungen in dieser Reihe erörtern.

Die aktive Form, in welcher bei den uns heute interessierenden Synthesen die Kohlensäure in Reaktion gebracht wird, ist das Phosgen, nun fast hundert Jahre bekannt und noch immer eine Substanz, die auch der modernsten Forschung ihre Überraschungen bereitet. Die Reaktionsweise des Phosgens wird durch die beiden wichtigen Gleichungen I und II illustriert, Gleichung I zeigt die Bildung der Carbonate, der Harnstoffe, der Harnstoffdicarbonsäureester, die wasserabspaltende und eine besondere Form der chlorierenden Phosgenwirkung, Gleichung II gibt ein Bild von der Entstehung der Chlorcarbonate oder Chlorameisenester und der Harnstoffchloride. Zugleich zeigt sie die wichtigste Form der Phosgenchlorierung, wobei intermedior gebildete Chlorocarbonate mehr oder weniger leicht in Kohlensäure und Chloride zerfallen



Wurden früher diese Prozesse durch Erhitzen unter Druck oder unter Anwendung von Natronlauge ausgeführt, wobei meist beide Umsetzungen nebeneinander hergingen, so ließ sich durch Ersatz der wässrigen Alkalien bei der Schotten-Baumannschen Reaktion durch wasserfreie tertiäre Basen ein erheblicher Fortschritt erzielen, d. h. also durch Übertragung der Minutischen Reaktion auf dieses Gebiet. Um die Einführung dieser Reaktion in Deutschland haben sich besonders Lüdwig Claisen, Erdmann und Einhorn verdient gemacht. Es gelingt jetzt durch Wahl der geeigneten Base nach Belieben die Umsetzung ausschließlich gemäß Gleichung I oder II durchzuführen. Pyridin und seine Homologen beeinflussen die Reaktion im Sinne von Schema I, Chinolin und sein Homologen, Dialkylaniline und Pyrazolonderivate vom Typus des Antipyrins im Sinne von Schema II. Gearbeitet wird ohne äußere Zufuhr von Wärme meist sogar unter Kühlung und in einfacher offener Apparatur. Normal verlaufen diese Umsetzungen bei der Mehrzahl der primären und sekundären Alkohole, der Phenole, der Oxsäureester, der Urethane. Anomalien zeigen sich bei den tertiären Alkoholen, welche nicht Glykole sind. Hier werden durch das Phosgen dem Carbinol die Elemente des

⁶⁾ Ostwald, Werdegang S. 41.

¹⁾ Vortrag, gehalten in der Fachgruppe für pharmazeutisch-medizinische Chemie des Vereins deutscher Chemiker.