

Der jetzige Stand der Kolloidchemie¹⁾.

Von A. LOTTERMOOSER, Dresden.

(Eingeg. d. 12./10. 1909.)

Das Verhalten der Gase richtet sich nach den höchst einfachen Gesetzen von Boyle-Mariotte-Gay-Lussac, die man bekanntlich so aussprechen kann, daß das Produkt aus Volumen und Druck proportional der absoluten Temperatur ist. Zieht man noch die Gasdichten in die Rechnung ein und beobachtet ein anderes von Gay-Lussac entdecktes Gesetz, daß die Verbindungen der Gase stets nach einfachen rationalen Volumverhältnissen statthaben, so findet man auch die Gewichtsverhältnisse, unter denen die Einzelbestandteile zu Verbindungen zusammentreten. Alle diese Gesetze sind nichts weiter als Ausdrücke experimentell gefundener Tatsachen, denen keine Hypothese zugrunde liegt. Gerade das letzte Gesetz hat aber Anlaß dazu gegeben, eine theoretische Deutung desselben zu suchen, und so stellte Avogadro die Hypothese auf, daß in gleichen Räumen unter denselben Verhältnissen die gleiche Anzahl Moleküle enthalten sei. Es wird also hiernach angenommen, daß die Gase sich aus kleinsten, für sich existenzfähigen Teilchen zusammensetzen, und es folgt, daß die unter gleichen Bedingungen gemessenen Dichten der Gase sich wie ihre Molekulargewichte verhalten. Man blieb aber nicht bei dieser Vorstellung stehen, sondern man suchte sich weiter ein anschauliches Bild davon zu machen, wie es kommt, daß die Gase jeden ihnen dargebotenen Raum gleichmäßig ausfüllen und einen Druck, dessen Größe sich nach dem Gay-Lussac'schen Gesetze berechnen läßt, auf die dasselbe einschließenden Gefäßwände ausüben. Dieses Bild wird durch die kinetische Theorie gegeben, die räumlich getrennte, absolut elastische Körperteilchen, eben die Moleküle der Avogadro'schen Hypothese, annimmt, welche sich in fortdauernder Bewegung befinden.

Es ist ja allgemein bekannt, daß über die Berechtigung dieser Theorien bis vor kurzer Zeit noch keine Einigkeit herrschte, ebenso allgemein bekannt ist aber auch, einen wie großen Nutzen als Arbeits-hypothesen dieselben besessen haben und noch besitzen.

Die Gasgesetze lassen sich in vollem Maße auch für die verdünnten Lösungen anwenden. Nichts ist natürlicher, als daß man auch die genannten Theorien auf diese übertrug und folgerte, daß die gelösten Stoffe in Form getrennter Einzelmoleküle in der Lösung, also gleichmäßig verteilt innerhalb den Molekülen des Lösungsmittels sich befinden.

Man kann sich nun den Fall vorstellen, daß

diese gelösten Moleküle (ich will mich nun auf Lösungen beschränken) sehr groß werden, z. B. bei höchst kompliziert zusammengesetzten organischen Stoffen, oder daß sich Einzelmoleküle zu Molekularkomplexen zusammenlagern, so ist es klar, daß namentlich der letztgenannte Konglomerationsprozeß schließlich zu Teilchen führen muß, wenn man ihn sich immer weiter fortschreitend vorstellt, die als sichtbarer Niederschlag in der Lösung auftreten. Dazwischen liegen alle möglichen Grade der Verteilung, für die Wo. Ostwald sehr zweckmäßige Bezeichnungen eingeführt hat.

Eine Lösung, welche Einzelmoleküle enthält, nennt er molekulardispers, handelt es sich um Elektrolyte, so bezeichnet man dieselbe auch nach The Svedberg als iondispers, dann kommt das Gebiet der eigentlichen kolloiden Lösungen oder Hydrosole mit verschiedenem Dispersitätsgrad, und endlich folgen grobe Dispersionen. Eine Grenze zwischen den einzelnen Gebieten, dies sei hier ausdrücklich hervorgehoben, existiert nicht.

In allen diesen Vorstellungen und Bezeichnungen liegt nun schon die Voraussetzung, daß die Molekularkypothesen Gültigkeit besitzen. Ich könnte Ihnen aber eine Reihe von Beispielen anführen, die zeigen, daß der beschriebene Konglomerationsprozeß sich in allen Einzelheiten verwirklichen läßt. Endlich muß mit Nachdruck darauf hingewiesen werden, daß die den Gasgesetzen folgenden Eigenschaften der gelösten Stoffe, welche stark ausgeprägt den molekulardispersen Systemen eigen sind, wohl auch an gröber dispersen Gebilden nachzuweisen sind; wenn die Größe derselben auch mit zunehmender Teilchengröße gegen Null konvergiert, so daß man schließlich zu Molekulargewichten gelangen müßte, die sich dem Werte ∞ nähern.

Vergleicht man die Eigenschaften gröber disperser mit denen molekular disperser Gebilde, so wird man in allen Fällen, wie ich schon andeutete, stetige Übergänge zwischen beiden finden. Ein Analogieschluß würde uns also von der Berechtigung der Molekularkypothesen überzeugen. Die Kolloidchemie hat uns aber in neuester Zeit Beweise für die körperliche Existenz der Moleküle an die Hand gegeben. Die mit bewaffnetem Auge sichtbaren Einzelteilchen gröber disperser Systeme, z. B. der Hydrosole, besitzen, solange ihre Größe einen bestimmten Wert, der im mikroskopischen Gebiete liegt, nicht überschreitet, eine Bewegung, die mit dem Namen Brownsche Molekularbewegung nach ihrem ersten Beobachter belegt worden ist. An Metallhydrosolen sind die Gesetzmäßigkeiten dieser Bewegung in neuester Zeit von dem schwedischen Forscher The Svedberg eingehend studiert worden, und dabei hat sich die höchst bedeutungsvolle Tatsache ergeben, daß dieselben mit den rein theoretisch errechneten Gesetzmäßigkeiten der kinetischen Theorie bis auf einen konstanten Faktor übereinstimmen. Da ganz sicher nachgewiesen

¹⁾ Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Frankfurt a. M.

werden konnte, daß die Bewegung nicht durch äußere Ursachen, z. B. Wärmeströmungen oder elektrische Einwirkungen, zustande kommt, auch von diesen Einflüssen unabhängig ist, so kann hiernach der molekularkinetischen Theorie und dem Glauben an die körperliche Existenz der Moleküle die Daseinsberechtigung nicht mehr abgestritten werden. Konnte Svedberg ferner durch eine optische Methode nachweisen, daß ein Hydrosol sich mit abnehmender Teilchengröße einem molekulardispersen Gebilde, also einer Lösung, nähert, so hat Perrin vielleicht den einleuchtendsten Beweis dafür geliefert, daß zwischen Gasen, Lösungen und dispersen Gebilden, also auch Hydrosolen, keine prinzipiellen Unterschiede bestehen; denn die Teilchenanordnung in einer wässrigen Gummiguttisuspension folgt demselben exponentiellen Gesetze, nach welchem sich auch die Dichte eines Gases mit der Höhe der Gassäule ändert, und es konnte hiernach die Gaskonstante R höchst genau berechnet werden.

Ohne Zweifel bedeuten die Resultate der geschiederten Untersuchungen die größten Erfolge, welche die Kolloidchemie bisher zu verzeichnen hatte.

Jedoch gibt es noch eine ausgedehnte Reihe von Fragen, welche zum größten Teile noch ihrer endgültigen Lösung harren, die ebenfalls von weittragender Bedeutung sind. Ich möchte mir erlauben, soweit es die Kürze der Zeit gestattet, einige derselben zu behandeln und zu zeigen, wie weit die Fortschritte auf den oft dornenvollen Wegen gediessen sind.

Schon frühzeitig hat man beobachten können, daß bei Anlegung einer Potentialdifferenz an Hydrosolen diese sich meistens gegen das Dispersionsmittel in der einen oder anderen Richtung, welche von der Natur des Hydrosols abhängt, verschieben. Die Teilchen eines Hydrosols besitzen daher eine elektrische Ladung. Daß diese Ladung eine der Bedingungen für die Stabilität eines Soles darbietet, geht daraus hervor, daß ihre Beseitigung in vielen Fällen den Übergang des Soles in ein Gel, Ausfällung des Kolloids in makroskopischen Flocken, also Zusammenballen der kleinen Teilchen zur Folge hat. Daß diese Ladung von einem Elektrolytgehalt herührt, erkennt man dadurch, daß durch Dialyse die Hydrosole nie vollkommen von Elektrolyten zu befreien sind, oder daß, wenn diese Befreiung in einzelnen Fällen über ein bestimmtes Maß hinausgetrieben wird, Gelbildung eintritt, endlich, daß es sehr oft möglich ist, Gele durch Zuführung bestimmter Elektrolyte wieder in Hydrosole zurück zu verwandeln. Wir wissen nun, daß jeder feste Stoff, und zwar entsprechend der Größe seiner Oberfläche, imstande ist, gelöste Stoffe auf seiner Oberfläche festzuhalten, zu adsorbieren. Diese Adsorption vollzieht sich nach einem bestimmten Gesetze, dessen weitgehende Gültigkeit in erster Linie von Freundlich, aber noch von einer ganzen Reihe anderer Forscher immer wieder nachgewiesen werden konnte. Hiernach wird sich zwischen dem festen Stoff und der Lösung ein Adsorptionsgleichgewicht einstellen. Ein solches muß auch im Hydrosol zwischen dessen Teilchen und der Lösung bestehen. Aber da hier ein Elektrolyt in der Lösung sich befindet, ist nicht einzusehen, warum

beide Ionen desselben von den Teilchen gleich stark adsorbiert werden sollten, vielmehr ist das in der Regel nicht der Fall, und das stärker adsorbierte Ion erteilt den Hydrosolteilchen seinen Ladungssinn, es entsteht, wie Freundlich es ausdrückt, eine Adsorptionspotentialdifferenz. Diese Adsorptionspotentialdifferenz muß aber notwendigerweise durch Hinzutritt eines neuen Elektrolyten, also anderer Ionen, ja selbst derselben Ionen in höherer Konzentration beeinflußt werden, das Adsorptionsgleichgewicht muß eine Verschiebung erfahren. In den meisten Fällen ist aber diese Verschiebung, wie die Erfahrung lehrt, von einer Koagulation begleitet, und das entstandene Gel besitzt keine elektrische Ladung mehr, die Ladung des Hydrosols ist durch den Elektrolytzutritt neutralisiert worden. Das Hydrosol muß also eine ganz bestimmte, seiner Ladung entsprechende Menge desjenigen Ions des fällenden Elektrolyten aufgenommen haben, welches eine dem Hydrosol entgegengesetzt gerichtete Ladung besitzt, und es muß von verschiedenen Elektrolyten äquivalente Mengen dieser Ionen adsorbieren. Das Experiment hat alle diese theoretischen Folgerungen bestätigt, oder vielmehr, diese Folgerungen haben sich aus dem Experiment ergeben. Hierdurch wird auch sofort verständlich, daß alle Elektrolyte, wenn ihre Menge unter einem bestimmten Werte bleibt, den man den Schwellenwert der Elektrolytwirkung nennt, keine Gelbildung verursachen; daß trotzdem aber Ladungsänderungen, ja Umkehrung der Ladung eintreten können, ist leicht einzusehen. Es war schon von vielen Forschern erkannt worden, daß dieser Elektrolytschwellenwert wesentlich von dem dem Hydrosol entgegengesetzt geladenen Ion des Elektrolyten bestimmt wird, derart, daß er zu unverhältnismäßig kleineren Werten verschoben wird, je höher die Wertigkeit dieses Ions ist. Auch diese Tatsache konnte von Freundlich mit Hilfe des Adsorptionsgesetzes graphisch als notwendige Folge davon erkannt werden, daß äquivalente Mengen aller dieser Ionen bei der Koagulation adsorbiert werden. Aber auch die dem Hydrosol gleichgeladenen Ionen des neu hinzutretenden Elektrolyten sind nicht ganz bedeutungslos, ihnen wohnt eine stabilisierende Wirkung inne, und es kommt auf diese Weise schließlich eine Resultante der Elektrolytwirkung zustande, die sich nach Maßgabe der Adsorptionswirkung des Hydrosols für die beiden Ionen des Elektrolyten aus zwei entgegengesetzt gerichteten, aber in der Regel verschieden großen Komponenten zusammensetzt. Daher kommt es auch, daß manche Elektrolyte gewisse Hydrosole stabilisieren, doch nimmt diese Stabilisierung meist nur bis zu einem Maximum des Zusatzes dieser Elektrolyte zu, um dann abzunehmen und in eine fällende Wirkung umzuschlagen, eine Erscheinung, die durch mannigfache Beispiele erläutert werden kann.

Viele Edelmetallsole werden durch geringe Mengen von Hydroxylionen stabilisiert. Kieselsäure- und Zinnsäuregele werden durch Zuführung von Hydroxylionen in Sole verwandelt, peptisiert, wie diesen Vorgang Graham bezeichnete. Durch Salzsäure, also Wasserstoffionen, wird das Eisenoxyd-, das Tonerdesol beständig usw.

Oft stellt sich die Gelbildung als die letzte Etappe derselben Ionenreaktion dar, welche zu-

nächst zur Bildung des Hydrosols Anlaß gab, nur deshalb, weil schließlich die Menge des Ions, welches das Hydrosol bildete, unter die Grenze sank, die zur Aufrechterhaltung des Solzustandes unbedingt notwendig ist. Zum Beispiel, setzt man Natriumsilicatlösung mit Salzsäure um, so erhält man nur dann ein Hydrosol, wenn eine der reagierenden Lösungen im Überschuß bleibt; bringt man äquivalente Mengen zur Reaktion, so entsteht schnell das Gel. Ebenso kann bei langer Dialyse eines mit überschüssiger Salzsäure dargestellten Kieselsäuresols schließlich Gelbildung eintreten, da auch hierdurch die Menge des für die Hydrosolbildung maßgebenden Ions zu stark herabgeht.

Weiter kann man, wenn gewisse Konzentrationsgrenzen der Lösungen nicht überschritten werden, Jodkalium oder Lösungen mit anderen Anionen, die schwer lösliche Silbersalze ergeben, mit Silbernitrat umsetzen, ohne daß eine Flockung eintritt, wenn nur eines der reagierenden Ionen im Überschuß bleibt. Ich habe seinerzeit dieses als das hydrosolbildende Ion bezeichnet. Ist es Silberion, so trägt das Hydrosol positive, ist es Jodion, so trägt es negative Ladung, diese Ionen erteilen also dem Hydrosol die Ladung; werden sie weggenommen, oder besser gesagt, wird ihre Menge unter einen bestimmten Betrag herabgedrückt, z. B. durch Zuführung von neuen Mengen Silberion zum negativ geladenen oder von Jodion zum positiv geladenen Hydrosol, so tritt Gelbildung ein. Nur wenn plötzlich von diesen dem Hydrosol entgegengesetzt geladenen Ionen ein großer Überschuß zugeführt wird, so bildet sich, da die Gelatinierung Zeit erfordert, kein Gel, vielmehr nimmt nun das Hydrosol die dem im Überschuß zutretenden Ion entsprechende Ladung an, die seiner ursprünglichen Ladung entgegengesetzt ist.

Diese Betrachtungen gelten im wesentlichen nur für die eine Art Hydrosole, die man als Suspensionen bezeichnen muß, bei denen die disperse Phase ohne Zusammenhang der einzelnen Teilchen im Dispersionsmittel verteilt ist. Wir kennen aber noch eine andere Art, von Wo. Ostwald Emulsionskolloide bezeichnet, in denen die disperse Phase wahrscheinlich nach Art eines Wabengewebes, als Schaum durch das Dispersionsmittel sich erstreckt, die sich von den Hydrosolen erster Art hauptsächlich durch ihre größere Beständigkeit Elektrolyten gegenüber auszeichnet, so zwar, daß meist keine Gelbildung durch dieselben eintritt. Dabei muß wieder ausdrücklich betont werden, daß eine scharfe Grenze zwischen beiden nicht gezogen werden kann, da es mannigfache Übergänge gibt, ja, ein und dasselbe chemische Individuum kann je nach den Umständen in der einen oder anderen Form auftreten. Als typische Beispiele hierfür möchte ich die gewöhnlichen und Metaformen der Oxyde Fe_2O_3 , Al_2O_3 , ThO_2 , ZnO , endlich WO_3 anführen. Aber auch bei ausgesprochenen Emulsionskolloiden kann meist eine elektrische Ladung konstatiert werden, und ein Einfluß von Elektrolyten ist in der Regel unverkennbar. So wird der Erstarrungspunkt der Gelatine durch Elektrolyte beeinflusst, es wird der Punkt der Hitzekoagulation des Eiweißes verschoben, und zwar ordnen sich in beiden Fällen die Elektrolyte nach derselben Reihenfolge, die höchst bemerkenswerter Weise auch bei der Lös-

lichkeitsbeeinflussung gewisser organischer Verbindungen durch die genannten Elektrolyte wieder auftritt. Diese elektrolytbeständigen Hydrosole besitzen nun die Eigenschaft, Suspensions-, also elektrolytempfindliche Hydrosole gegen die Elektrolytfällung entsprechend ihrer Beständigkeit zu schützen, offenbar dadurch, daß sie diese mit ihrem Wabengerüst einhüllen und auf diese Weise den Zusammentritt der einzelnen Teilchen zu größeren Komplexen verhindern. Ja, die Schutzwirkung kann so weit gehen, daß solche Emulsionskolloide selbst den Suspensionen mit entgegengesetzt gerichtetem Ladungssinn ihre Ladung mitteilen und auf diese Weise gegen Gelbildung schützen, vorausgesetzt, daß sie im Überschuß zugesetzt wurden.

Das führt mich zur Behandlung einer neuen Erscheinung, die zu der eben besprochenen in enger Beziehung steht: ich meine das Verhalten entgegengesetzt geladener Hydrosole zueinander. Hier darf man auch den Begriff Hydrosol sehr weit fassen, da sowohl Suspensionskolloide, als die meisten Emulsionskolloide sich ganz gleich verhalten. Man kann ganz allgemein sagen: „In diesem Falle tritt das Vorzonenphänomen auf“; d. h. nur in ganz bestimmten Mengenverhältnissen kann Gelbildung beobachtet werden; ist das eine oder das andere Hydrosol im Überschuß vorhanden, so erfolgt keine Fällung, ja, oft kann ein nachträglich zugesetzter Überschuß eines der beiden Hydrosole eine schon eingetretene Fällung wieder zum Verschwinden bringen. Schon Biltz, der diese Verhältnisse wohl zuerst quantitativ erforschte, wies darauf hin, daß eine gewisse Äquivalenz zwischen den zusammentreffenden Hydrosolen herrschen muß, wenn vollständige Fällung eintreten soll. Teague und Buxton konnten das vollauf bestätigen, hochmolekulare saure und basische Farbstoffe (denn auch diese kann man als Hydrosole auffassen) fällen einander dann vollkommen, wenn sie in äquivalenten Mengen zueinander gebracht werden. Dabei wird die Fällungszone um so schmaler, je ausgeprägter die kolloiden Eigenschaften dieser Farbstoffe sind, sie breitet sich dagegen aus nach der Seite des Überschusses eines weniger kolloiden Farbstoffes, also nach beiden Seiten, wenn beide Farbstoffe wenig kolloide Eigenschaften besitzen. Man kann sich nun berechtigter Weise die Frage vorlegen, wie sich die Farbstoffgemische verhalten, wenn keine Fällung eintritt, wenn sie sich also im Stadium der Vorzone befinden. Die Erfahrung hat gelehrt, daß in diesem Falle der im Überschuß vorhandene Farbstoff dem anderen seine Eigenschaften, also auch seinen Ladungssinn, mitteilt, und zwar um so mehr, je höher ausgeprägt die kolloiden Eigenschaften des überschüssigen Farbstoffes sind; er übt also eine Schutzwirkung mit gleichzeitiger Umladung auf jenen aus.

Für diesen Fall der gegenseitigen Ausfällung entgegengesetzt geladener Hydrosole bieten die schon einmal erwähnten Jodsilberhydrosole höchst einfache Beispiele deshalb dar, weil ihre Zusammensetzung genau in allen Einzelheiten bekannt ist. Ich habe neuerdings nachweisen können, daß beim Zusammenbringen positiv und negativ geladener Jodsilberhydrosole immer dann das Optimum der Fällung eintritt, wenn äquivalente Mengen der hydrosolbildenden Ionen, das sind J' und Ag' un-

abhängig von dem Jodsilbergehalt der Hydrosol zueinander kommen. Der letztere hat nur insofern einen Einfluß, als die Fällungszone sich nach der Seite hin verbreitert, wo das Hydrosol die geringste Menge des hydrosolbildenden Ions im Vergleiche zum Jodsilbergehalte besitzt.

Diese Einwirkung entgegengesetzt geladener Hydrosol aufeinander spielt nun offenbar eine wichtige Rolle bei einer Erscheinung, welche man bis vor kurzer Zeit als allen bisherigen Erfahrungen über die Fällung von Hydrosolen durch Elektrolyte widersprechend ansehen mußte. Die meisten Elektrolyte fällen ja bekanntlich von ihrem Schwellenwerte an in allen höheren Konzentrationen. Gewisse Elektrolyte aber, und zwar sind es in der Hauptsache solche, die durch Hydrolyse kolloide Oxide und Wasserstoffionen geben [wie FeCl_3 , AlCl_3 oder $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$] bewirken nämlich zunächst, wie die anderen Elektrolyte negativ geladenen Hydrosolen gegenüber in sehr kleiner Konzentration keine Fällung (wir haben die Nachzone vor uns), von einem Schwellenwerte der Konzentration ab schließt sich eine Fällungszone an, dann aber fällen sie mit weiter steigender Konzentration nicht mehr, und endlich tritt von noch höherer Konzentration wieder Fällung ein. Es ist dies die Erscheinung der unregelmäßigen Reihen, wie sie von Neißer und Friedemann, Bechhold, Bredig an ganz verschiedenen Kolloiden beobachtet worden ist. Oft dehnt sich auch die zweite Nichtfällungszone bis zu den höchsten untersuchten Konzentrationen aus, man hat es dann mit einer Vorzone zu tun. Beide Anomalien sind in neuerer Zeit von Teague und Buxton an Mastixemulsion, aber namentlich auch an Bakterien und Agglutininbakterien (welche sämtlich negative Ladung tragen) studiert worden. Es hat sich da gezeigt, daß in der Vorzone oder zweiten Nichtflockungszone stets Umladung des ursprünglich negativ geladenen Hydrosols eintritt, es ist also positiv geladen.

Die genannten Forscher fanden nun, daß Bakterien und Agglutininbakterien gegen Salzsäure sowohl als gegen Eisenchlorid Vorzonen aufweisen, während Salzsäure das Platinhydrosol von einem bei sehr kleiner Konzentration liegenden Schwellenwerte an in allen Konzentrationen fällen, Eisenchlorid aber mit diesem unregelmäßige Reihen gibt. Dieses auf den ersten Blick befremdende Resultat erklärt sich daraus, daß Bakterien und Agglutininbakterien Eiweiß enthalten, welches imstande ist, sowohl in alkalischer als saurer Lösung Schutzwirkungen auszuüben. Salzsäure wird also nur dann fällend auf Bakterien und Agglutininbakterien wirken, wenn ihre ursprüngliche, negative Ladung durch Zutritt der positiven Wasserstoffionen gerade neutralisiert wird. Eisenchlorid bringt aber, da es hydrolytisch gespalten ist, ein positiv geladenes Emulsionskolloid, das Eisenoxyd, in die Lösung, bei Bakterien und Agglutininbakterien kombiniert sich sonach Elektrolyt- und Schutzkolloidwirkung. Ebenso kann dem Platinhydrosol gegenüber dieses Eisenoxyd als Schutzkolloid fungieren, wenn es im Überschusse zutritt und ladet dann das negative Suspensionskolloid positiv, allerdings hier nur bis zu einer Konzentrationsgrenze. In höheren Konzentrationen wird ja aber die Hydrolyse des Eisenchlorids immer

geringer, so daß dann offenbar die Schutzwirkung des Eisenoxysols nicht mehr hervortreten kann.

Teague und Buxton konnten aber weiter feststellen, daß bei Eintritt unregelmäßiger Reihen die erste Fällungszone (von der Konzentration 0 an gerechnet) sich stets mit Veränderung der Konzentration des Hydrosols verschiebt, derart, daß deutlich zum Ausdruck kommt, daß hier ganz bestimmte Mengenverhältnisse der Komponenten notwendig sind, um ein Fällungsoptimum zu geben, die Grenze der zweiten Fällungszone dagegen bleibt unabhängig von der Konzentration des Hydrosols bei einer ganz bestimmten Konzentration des einwirkenden Elektrolyten stehen. Das erscheint zwar auf den ersten Blick befremdlich, findet aber doch eine gewisse Analogie im Verhalten des Jodsilberhydrosols, dessen Zusammensetzung naturgemäß vollkommen bekannt ist. Man denke sich ein positiv geladenes Jodsilbersol, dargestellt durch allmähliches Eintropfen von 48 ccm $1/20$ -n. KJ-Lösung in 50 ccm $1/20$ -n. AgNO_3 -Lösung. In diesem sind 2 ccm $1/20$ -n. AgNO_3 -Lösung im Überschuß, die die Beständigkeit des Hydrosols bedingen und ihm die Ladung geben. Fügt man beispielsweise zu diesem 0,5 ccm $1/20$ -n. KJ-Lösung, so wird noch keine Fällung eintreten, weil noch genug Ag-Ion vorhanden ist, um das AgJ im Hydrosolzustand zu erhalten. Bringe ich aber anstatt 0,5 ccm genau 2 ccm $1/20$ -n. KJ-Lösung hinzu, so ist die Gelbildung gerade vollständig, diese Menge bewirkt Fällungsoptimum. Man erkennt aber sofort, daß es hier nicht auf die Konzentration sowohl des Hydrosols als des Elektrolyten ankommt, sondern nur auf die Mengenverhältnisse des die Ladung des Hydrosols und seine Beständigkeit bedingenden Ions und des mit diesem reagierenden und ihm entgegengesetzt geladenen Ions des Elektrolyten: sie müssen einander äquivalent sein. Setze ich dem erwähnten Hydrosol von vornherein auf einmal 3 oder 4 ccm oder eine ganz beliebig große Menge $1/20$ -n. KJ-Lösung zu, so erhalte ich keine Fällung, aber das Hydrosol wird umgeladen: es besitzt nun negative Ladung. Nur von einer bestimmten höheren Konzentration der Jodkaliumlösung an erfolgt, wenn die darin enthaltene Menge KJ wesentlich 0,5 ccm $1/20$ -n. gleich 2,5 Millimol übersteigt, in allen Konzentrationen Fällung. In diesem Falle kommt es also wesentlich auf die Konzentration und nicht auf die Menge des fällenden Elektrolyten an.

Es soll aber nicht unerwähnt bleiben, daß nicht immer in solchen Fällen unregelmäßige Reihen aufzutreten brauchen, vielmehr ist auch der Fall bekannt, daß die erste Fällungszone ganz ausfällt, und sich gewissermaßen an die Nachzone direkt die Vorzone anschließt. Der Vorgang ist demnach so, daß das Hydrosol mit steigendem Elektrolytzusatz seine ursprüngliche Ladung immer mehr verliert, bis dieselbe auf Null herabgegangen ist (das Hydrosol hat den isoelektrischen Punkt erreicht), und daß dann demselben eine steigende der ursprünglichen entgegengesetzt gerichtete Ladung erteilt wird. Dabei ist in keinem Stadium eine Abnahme der Brown'schen Bewegung zu bemerken, es findet also auch im isoelektrischen Punkte keine Teilchenvergrößerung und keine Fällung statt.

Bisher wurden stets Hydrosole betrachtet, in

denen Wasser Dispersionsmittel ist, es fragt sich nun, wie sich Sole, in denen andere Flüssigkeiten, z. B. organischer Natur, enthalten sind, verhalten. In der Hauptsache kommen hier nur Suspensionskolloide in Betracht, wenn auch einige Emulsionskolloide, z. B. mit Alkohol oder Glycerin wohl dargestellt, aber bisher nicht systematisch untersucht worden sind. Durch seine Zerstäubungsmethoden, auf deren Besprechung ich leider verzichten muß, ist *Thesvedberg* in den Stand gesetzt worden, alle Metalle in Organosole zu verwandeln. Am Ätherosol des Platins hat er Stabilitätsbestimmungen vorgenommen. Dabei zeigte es sich zunächst, daß bei gewöhnlicher Temperatur in möglichst wasser-, alkohol- und superoxydfreiem Äther durch Zerstäubung kein Platinsol zu erhalten ist, daß dieses vielmehr erst bei ziemlich tiefer Temperatur beständig wird; dagegen kann durch geregelten Zusatz von Wasser, Alkohol, Benzoesäure und einiger anderer Stoffe die Grenztemperatur der Beständigkeit heraufgesetzt werden, derart, daß die Kurve der Temperaturzusatzmenge eine gekrümmte Linie ergibt, die der Temperaturachse mit fallender Temperatur sich asymptotisch nähert. Ja, in einem Falle weist dieselbe ein Maximum auf, indem bei Mehrzusatz die Beständigkeitsgrenze wieder nach tieferen Temperaturen herabrückt. Das bedeutet also nicht sanderes, als daß im theoretisch reinen Dispersionsmittel auch bei noch so tiefen Temperaturen kein Platinsol durch Zerstäubung dargestellt werden kann. Man wird kaum fehlgehen, wenn man auch hierfür wieder Ionenwirkung zur Erklärung heranzieht. Äther hat eine kleine Dielektrizitätskonstante, in reinem Zustande wird er auch theoretisch kaum nennenswerte Spuren von Ionen zu bilden vermögen, sobald aber Zusätze, wie die erwähnten gemacht werden, ist Gelegenheit zur Bildung von Ionen gegeben. Diese können den Platin-Teilchen eine Ladung erteilen, welche dieselben an dem Zusammentreten zu größeren Komplexen hindert. Ich möchte indessen dabei nicht verschweigen, daß dieser Gedanke durchaus nicht alle Schwierigkeiten der Erklärung behebt.

Es kann nun die Frage aufgeworfen werden, ob den Hydrosolen, wenn keine fällenden Elektrolyte auf sie einwirken, eine unbegrenzte Stabilität eigen ist oder nicht. Es ist das im allgemeinen nicht der Fall, und zwar um so weniger, je größer die Teilchen desselben sind. Weil aber die Neigung zur Teilchenvergrößerung in diesen Gebilden, in denen sich kleinere neben größeren Komplexen befinden, immer vorhanden ist, da die größeren auf Kosten der kleineren wachsen, so wird mit der Zeit, wenn dieselbe auch sehr groß sein kann, das Hydrosol verschwinden und einem makroskopisch heterogenen Gebilde Platz machen. Im Laufe dieser langsamen Umwandlung tritt aber auch sichtbar eine Trennung der größeren von den kleineren Teilchen ein, namentlich dann, wenn das Hydrosol, und zwar möchte ich diese Betrachtung für ein Suspensionskolloid anstellen, in hohen Gefäßen aufbewahrt wird. Ist dasselbe schon in auffallendem Lichte getrübt, so bemerkt man bald eine deutliche Schichtenbildung, und an der Dichte der Trübung ist zu erkennen, daß die größten Teilchen sich am stärksten abgesetzt haben, während die höheren Schichten schrittweise kleinere Teilchen enthalten. Die

Erscheinung hat einfacherweise darin ihren Grund, daß mit Zunahme der Teilchengröße die Gesamtoberfläche und damit die Reibung an dem Dispersionsmittel schrittweise abnimmt.

Dieser Absetzungsprozeß kann naturgemäß sehr beschleunigt werden, wenn man größere Kräfte als die der Schwere zu Hilfe nimmt. Die Zentrifuge bietet in diesem Falle ein ausgezeichnetes Hilfsmittel dar und ist auch zu diesem Zwecke schon verwendet worden. Ich bin überzeugt, daß ihre zweckmäßige Verwendung dem Kolloidchemiker noch manchen guten Dienst erweisen wird, besonders deshalb, weil man durch Regelung der Umdrehungsgeschwindigkeit die Größe dieser Kraft beliebig variieren kann. Dabei darf nicht unerwähnt bleiben, daß es sogar mit diesem Hilfsmittel gelungen ist, gelöste Krystalloide gegen das Lösungsmittel zu verschieben, also abermals zu beweisen, daß zwischen molekulardispersen Gebilden und Hydrosolen kein wesentlicher Unterschied besteht. Zwar sind diese Versuche bisher nicht wiederholt worden, aber die Person des für die Wissenschaft leider zu früh verstorbenen *Lobry de Bruyn* birgt genügend für ihre Vertrauenswürdigkeit. Ob anderweit Versuche angestellt wurden, durch Einwirkung der Schwer- oder der Zentrifugalkraft auch Emulsionskolloide in gleichem Sinne zu beeinflussen, entzieht sich meiner Kenntnis. Diese werden sich ebenso wie gegen Elektrolyteinwirkung infolge ihrer Struktur auch in dieser Hinsicht als viel stabiler erweisen. Vorversuche, die ich in dieser Richtung unternommen habe, konnten diese Vermutung vollkommen bestätigen.

Makroheterogene Gebilde, die aus einer dispersen festen und einer flüssigen Phase bestehen, kann man sehr einfach durch Filtration trennen. Bei Hydrosolen versagt dieses einfache analytische Hilfsmittel, es sei denn, daß das Filter, beispielsweise Papier, eine stark adsorbierende Wirkung auf das Kolloid ausübt. Indessen ist der Forschungsgeist auch vor dieser Schranke nicht stehen geblieben, sondern hat sie glücklich überwunden. Dabei sind naturgemäß neue interessante Probleme zutage getreten, deren Behandlung wohl erfolgreich begonnen worden ist, welche aber noch ihrer endgültigen Lösung harren. Die Bestrebungen knüpfen sich in erster Linie an den Namen *Bechhold*, dem wir die Methode der Ultrafiltration verdanken. Die Anregung zur Ausarbeitung derselben ist von dem Bestreben ausgegangen, Filter zu schaffen, welche so kleine Poren besitzen, daß selbst die in den Hydrosolen enthaltenen ultramikroskopischen Teilchen von ihnen zurückgehalten werden. Zu demselben Zwecke wurde früher schon, z. B. von *Linder* und *Picton* poröser Ton verwendet, mit dessen Hilfe diese Forscher Arsen-sulfidhydrosole unterscheiden konnten, von denen einige bei der Filtration ihres Sulfidgehaltes beraubt wurden, andere dagegen fast unverändert das Filter passierten. Es wurde mit Recht auf verschiedene Teilchengröße in diesen auf verschiedenem Wege dargestellten Hydrosolen geschlossen. *Bechhold* dagegen benutzt Filter, die aus organischen Gallerten, also dem Gel eines Emulsionskolloids, Eisessigkollodium, durch Wasser zum Erstarren gebracht, oder gehärteter Gelatine bestehen. Mit Hilfe dieser Filter, durch welche das Hydrosol

unter Druck gepreßt wird, und die in beliebiger Dichte, also mit beliebiger durchschnittlicher Porengröße hergestellt werden können, trennte er ein Silberhydrosol in dieselben Fraktionen, die auch beim Zentrifugieren entstehen. Ferner konnten Albumosen durch Ultrafiltration in dieselben Bestandteile zerlegt werden, die durch fraktionierte Fällung mit Ammoniumsulfat erhalten werden. Endlich ergab die Bestimmung der Luft- und Wasserdurchlässigkeit der Filter ein Mittel, um die Teilchengrößen in verschiedenen Hydrosolen miteinander zu vergleichen und ihre relativen Größen festzustellen. Dabei konnte aber Bechhold auch in vielen Fällen nachweisen, daß das Filter selbst eine starke Adsorptionswirkung auf das zu filtrierende Hydrosol, z. B. auf Lab und Lysine, ausübt, ein Umstand, der selbstverständlich bei allen diesen Filtrationen stets besondere Beachtung erheischt, (dessen Wichtigkeit auch von Bechhold voll gewürdigt wurde), wenn nicht Veranlassung zu gewaltigen Fehlschlüssen gegeben werden soll.

In diesem Zusammenhang möchte ich ausge dehnte Untersuchungen der Franzosen Duclaux und Malfitano nicht unerwähnt lassen, welche aus den Resultaten von Filtrationen des Graham'schen Eisenoxydhydrosols durch Kolloidmembranen weitgehende theoretische Schlüsse über die Beschaffenheit dieser Hydrosole, in Sonderheit über die Rolle ihres Elektrolytgehaltes zogen. Ich möchte hier nicht auf die Einzelheiten der einander zum Teil widersprechenden Versuchsergebnisse eingehen, ich möchte bloß hervorheben, daß Duclaux der Ansicht ist, daß man durch Filtration durch Kolloidum die Micellen, d. h. das Wabengerüst des Eisenoxydsols (eines Emulsionskolloids) samt den von ihm adsorbierten Elektrolyten, trennen kann von der innerhalb desselben befindlichen intermicellaren Flüssigkeit, und daß er weiter durch Vergleich der Eigenschaften des Filtrates mit denen des Filtrerrückstandes Schlüsse zog auf den osmotischen Druck und die spezifische Leitfähigkeit, die den Micellen eigen sein sollen. Meiner Ansicht über diese Angelegenheit möchte ich dahin Ausdruck verleihen, daß, wie schon wiederholt erwähnt, in jedem Hydrosol ein Adsorptionsgleichgewicht besteht zwischen den Kolloidteilchen und der Lösung. Dieses würde, wenn ich instände bin, einen beliebigen großen Teil der Lösung zu entfernen, keine Verschiebung erfahren. Es ist dasselbe, als wenn ich von einer Lösung, die über einem Bodenkörper sich befindet, einen Teil entferne. Demnach könnte auch zwischen der abfiltrierten Flüssigkeit und dem Filtrerrückstand keine osmotische Druckdifferenz, kein Unterschied in der Leitfähigkeit bestehen, vorausgesetzt, daß durch die Filtration selbst keine Konzentrationsverschiebung stattfindet. Wenn Duclaux dennoch derartige Differenzen findet, so kann ich die Ursache hierfür nur in einer Verschiebung des Gleichgewichts durch die Filtration suchen, selbst wenn das Filtrat in allen Stadien der Filtration die gleiche Zusammensetzung zeigt. Dabei möchte ich ausdrücklich betonen, daß ich die Versuche selbst für durchaus vertrauenswürdig und hochinteressant halte, nur die theoretischen Schlußfolgerungen kann ich nicht zu den meinigen machen.

Eine weitere interessante Frage ist die: „Wie

verhalten sich die Hydrosole gegen starke Temperaturveränderungen?“ Viele Hydrosole vertragen Kochhitze, ohne Veränderung zu erleiden. Ich brauche hier nur die Goldhydrosole Zsigmondy's, das Graham'sche Eisenoxydsol zu erwähnen, ohne daß diese etwa vereinzelt dastünden. Andere werden hierdurch gefällt. Ich möchte aber nicht unerwähnt lassen, daß Temperaturerhöhung geeignet ist, den Zusammenlagerungsprozeß der kleinen Teilchen zu beschleunigen. Auch Abkühlung ist ohne Einfluß, sobald hierdurch nicht ein vollkommenes Erstarren, Ausfrieren des Hydrosols stattfindet. Wird aber ein vollkommenes Ausfrieren herbeigeführt, so werden sehr viele, namentlich Suspensionskolloide, irreversibel gefällt. Auch das Graham'sche Eisenoxydsol erleidet, wenn es nicht noch sehr viel Elektrolyte enthält, diese Zustandsänderung, und es ist sicher bemerkenswert, daß in mancher Hinsicht die gleichen Gesetzmäßigkeiten auftreten, wie bei den Duclaux'schen Filtrationsversuchen. Vielleicht sind auch diese Ausfrierversuche dazu berufen, Beiträge zur Lösung der Frage über den Zustand der Hydrosole zu liefern.

Das letzte Kapitel meines Vortrages soll noch in aller Kürze die Frage berühren, in welchem Zustande sich das Kolloid, gleichgültig, ob es als Gel oder Sol vorliegt, befindet. Am meisten verbreitet wird die Ansicht sein, daß ein Kolloid stets ein amorpher Stoff ist. Dem entgegen steht die höchst radikale Anschauung des russischen Forschers von Weimarn, der als den einzigen Zustand der Materie, ganz gleichgültig, in welcher Formart sie vorliegt, den krystallinischen annimmt. Er meint, daß kein Stoff nach allen Richtungen im Raum dieselben Eigenschaftswerte aufzuweisen hat. Wenn man auch nicht gerade so weit zu gehen braucht, so muß doch gesagt werden, daß eine ganze Reihe von Tatsachen dafür spricht, daß in den Kolloiden Kryställchen oder Konglomerate derselben vorliegen. So hat von Weimarn an über 200 verschiedenen Stoffen nachzuweisen vermocht, daß sie bei mittleren Konzentrationen in deutlich makroskopischen Krystallen, bei extrem hohen und niedrigen Konzentrationen aber schließlich als Gallerte oder in ultramikroskopisch kleinen Teilchen entstehen. Unter den zuletzt genannten Versuchsbedingungen resultiert nichts anderes als ein Hydrosol, ein Suspensionskolloid. Ein Beweis für die krystallinische Beschaffenheit dieser kleinen Teilchen ist das nun zwar nicht, in anderen Fällen hat man aber sicherere Anhaltspunkte für die Richtigkeit dieser Annahme.

Siedentopf ist es gelungen, trockenem Steinsalz durch Natrium die mannigfachsten Färbungen zu erteilen. Er hat es auch sehr wahrscheinlich machen können, daß die Färbung des natürlichen blauen Steinsalzes von einem Gehalt an Natrium herrührt. Die optischen Eigenschaften dieser gefärbten Salzpräparate, die ultramikroskopische Natriumteilchen enthalten, namentlich der anomale Polarisationszustand des von den Teilchen abgebeugten Lichtes deuten darauf hin, daß ultramikroskopische Natriumkryställchen die Ursache der Färbung sind. Optische Gründe führten auch Cotton und Mouton zu der Ansicht, daß das Graham'sche Eisenoxydsol Teilchen krystalli-

nischer Natur enthalte. Dieses Sol dreht, in ein starkes Magnetfeld gebracht, die Polarisationssebene des Lichtes, dessen Strahlen in der Richtung der Kraftlinien des Magnetfeldes liegen, und zeigt magnetischen Dichroismus. Die Erscheinung tritt nur in heterogenen Gebilden auf und ist durch die Orientierung der kleinen Teilchen bedingt. Hieraus folgt aber, daß die Teilchen nicht nach allen Dimensionen gleich beschaffen sind, und es ist auf eine krystallinische Struktur derselben zu schließen.

Vielleicht die stärkste Stütze der Krystallinitätstheorie der Hydrosolteilchen liefern aber Zsigmondy'sche Untersuchungen. Dieser Forscher konnte nachweisen, daß in einer Lösung, welche in sehr starker Verdünnung ein schwach alkalisches Gold- oder Silbersalz und ein Reduktionsmittel, z. B. Formaldehyd, enthält, in der aber innerhalb längerer Zeit keine Metallhydrosolbildung erfolgt, sofort der Reduktionsprozeß eingeleitet wird, wenn schon fertig gebildetes Goldhydrosol zugefügt wird. Dabei wird das entstehende Sol um so stärker getrübt, es entstehen mithin um so größere Teilchen, je geringere Mengen Goldsol zum Reduktionsgemisch zugefügt wurden. Es wirken also die zugebrachten Goldteilchen als Keime und nur an ihnen scheidet sich das entstehende metallische Gold ab. In dem Vorgang muß man demnach ein vollkommenes Analogon zu der Erscheinung der Einleitung der Krystallisation in einer übersättigten Lösung oder überkalteten Schmelze durch eingebrachte Krystallkeime erblicken.

In der Kürze der mir zu Gebote stehenden Zeit konnte von einer erschöpfenden Behandlung des im Laufe von kaum einem Jahrzehnt geradezu lawinenhaft angewachsenen Gebietes der Kolloidchemie keine Rede sein. Ich habe mich deshalb darauf beschränkt, einige Kapitel, namentlich das der Elektrolytwirkung herauszuheben, die schon eine einigermaßen sichere theoretische Grundlage gewonnen haben. Es wird aber vielleicht aus meinem Vortrage hervorgegangen sein, ein wie weites Arbeitsfeld in fast jeder Richtung die Kolloidchemie noch darbietet, und sollte einer oder der andere von Ihnen durch meine Worte eine Anregung zur Weiterarbeit empfangen haben, so würde ich reichlich belohnt sein. [A. 181.]

Über Anwendungen der arsenigen Säure in der Maßanalyse.

I. Mitteilung.

Dextrosebestimmung, insbesondere im Harn, nach der Arsenjodmethode.

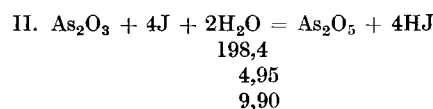
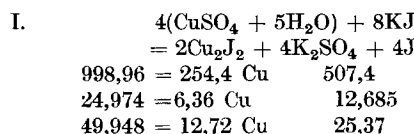
Von F. M. LITTERSCHEID und J. BORNEMANN¹⁾.

(Eingeg. 7./9. 1909.)

Die große Genauigkeit und Schnelligkeit der jodometrischen Methoden, die unterstützt durch die außerordentlich empfindliche und leicht erkennbare Jodstärkefärbung als Indicator immer

mehr Eingang in die Praxis gefunden haben, hat uns veranlaßt, auf eine früher von dem einen von uns veröffentlichte neue Anwendung²⁾ der jodometrischen Messung zurückzugreifen. Es handelte sich dort um die maßanalytische Bestimmung des Kupfers mit Jodkalium unter Zuhilfenahme der arsenigen Säure auf indirektem Wege. Die Möglichkeit, Kupfer außerordentlich genau maßanalytisch mit Jodkalium und arseniger Säure zu bestimmen ließ uns die Prüfung der Anwendbarkeit dieser Methode auf die quantitative Bestimmung der Zuckerarten aussichtsreich erscheinen. Die Methode schien auch von vornherein insofern besondere Vorteile zu bieten, als die nötigen Lösungen von Kupfersulfat und arseniger Säure leicht und mit großer Genauigkeit herstellbar und lange unverändert haltbar sind. Andererseits stellt die zur Verwendung kommende Lösung der arsenigen Säure gleichzeitig eine äußerst bequeme Standardlösung dar, die mit Vorteil zur Einstellung der erforderlichen $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung benutzt werden kann. Das Prinzip der Methode ist folgendes:

Das durch die zuckerhaltige Lösung aus alkalischer Kupferoxydsalzlösung ausgeschiedene Kupferoxydul sowie das noch unverändert in Lösung befindliche überschüssige Kupferoxydsalz werden in essigsaurer Lösung und bei Gegenwart von arseniger Säure durch Jodkalium quantitativ in Kupferjodür übergeführt, während das bei der Einwirkung von Kupferoxydsalz auf Jodkalium in essigsaurer Lösung frei werdende Jod gleichzeitig die in der Lösung vorhandene arsenige Säure partiell oxydiert. Der Überschuß der letzteren wird jodometrisch ermittelt.



Vorstehendes Formelbild illustriert den in Frage kommenden Reaktionsverlauf und die obwaltenden Gewichtsverhältnisse.

Um nun die Verwendbarkeit der Methode für Zuckerbestimmungen zu prüfen, stellten wir uns Traubenzuckerlösungen von bekannten verschiedenen Gehalten her und untersuchten, ob wir die wirklichen Gehalte der Lösung an Zucker mit Hilfe der neuen Methode auch wiederfinden konnten. Die Kupferlösung, mit der wir zuerst zu arbeiten versuchten, enthielt 24,974 CuSO₄ 5 aq. (entsprechend 6,36 g Cu), die Arsenigsäurelösung 4,95 g As₂O₃ in einem Liter, entsprechend der früher für die Kupferbestimmung (l. c.) angegebenen Konzentration. Es stellte sich indessen alsbald heraus, daß bei dieser Konzentration nur genaue Werte erhalten werden, wenn die angewandte Traubenzuckerlösung weniger als 0,5% Traubenzucker ent-

¹⁾ Mitteilung aus dem städt. Untersuchungsamte in Hamm (Westf.).

²⁾ Chem.-Ztg. 1909 Nr. 29; Litterscheid. Zur maßanalytischen Bestimmung des Kupfers mit Jodkalium.