

Zeitschrift für angewandte Chemie

und

Zentralblatt für technische Chemie.

XXIII. Jahrgang.

Heft 51.

23. Dezember 1910.

Über die Grundlagen einer chemischen Theorie der Kolloide.

Von EDUARD JORDIS.

(Eingeg. 21./11. 1910.)

Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung in München.

Die Kolloidforschung, die jüngste, aber umfassendste unter den chemischen Spezialwissenschaften, hat in den letzten 5 Jahren eine ganz ungewöhnlich schnelle Entwicklung durchgemacht. Während früher meist nur Einzeluntersuchungen über Kolloide ohne Zusammenhang ausgeführt wurden, ist im Anfange dieses Jahrhunderts ein Zusammenschluß der Bestrebungen erfolgt; Physiker, Physiologen, Bakteriologen einerseits, andererseits praktische und wissenschaftliche Chemiker vereinen ihre Anstrengungen, um Klarheit in die so verworrenen und verwickelten Erscheinungen auf diesem Gebiete zu bringen. Auch für den Chemiker waren einzelne Kolloidstoffe und -erscheinungen zwar schon lange Gegenstand des Studiums! Die Färberei, Gerberei, Darstellung künstlicher Spinnstoffe, die Photographie, die Erzeugung von Farben, dann die Industrie der Zuckerwaren (Bonbons und Malze), der Gläser und Emaille, der Zemente und keramischen Massen, der Cellulose, der Lacke und Harze, des Gummis, der Stärke und der künstlichen Klebstoffe, der Seifen usw., alle diese haben es ja mit Kolloiden zu tun. Aber so umfangreich auch diese Gebiete sind und so viele Erfahrungen — von denen die meisten allerdings Geheimnis der beteiligten Kreise bleiben — unbedingt gesammelt sein müssen, eine einheitliche Auffassung über das Wesen der Kolloide ist auf dem Boden der Chemie noch nicht erwachsen.

So finden wir, daß die Führung des Ausbaues einer Theorie der Kolloide seit einem Menschenalter durchaus bei Physikern oder Medizinern lag. Sie haben viele Versuche unternommen, aus dem Studium des Verhältnisses verschiedener Kolloide eine Theorie abzuleiten, und sind je nach dem gewählten Ausgangsmaterial zu verschiedenen Auffassungen gelangt. Dabei werden regelmäßig die zur Untersuchung ausgewählten Kolloidstoffe als einheitliche und bestimmte Stoffe betrachtet, die sich, wie etwa Krystalloide, unter den äußeren Einwirkungen, denen sie ausgesetzt werden, nicht wesentlich, sondern nur äußerlich verändern, also etwa so, wie Wasser als Eis, Flüssigkeit oder Dampf trotz stark veränderter Eigenschaften immer der selbe Stoff H_2O bleibt.

Diese Grundannahme tritt besonders in der Ausgestaltung der Theorie zutage, welche in den letzten Jahren entstand. Dieselbe nimmt an, daß z. B. Hydrosole aus einer Flüssigkeit bestehen, dem „Zerteilungsmittel“, in dem ein Stoff durch

vorerst noch unbekannte, aber in den Oberflächen angenommene Kräfte, ohne Wesensänderung „zerteilt“ worden sei. Der Ausdruck „Zerteilung“ für die Erscheinung der Kolloidbildung wurde zuerst von Zsigmondy vorgeschlagen; die Begriffe Dispersionsmittel, disperse Phase, ion- oder molekulardisperse Systeme sind daraus abgeleitet worden.

Betrachtet man aber nun den Werdegang eines einfachen Kolloids, das der chemischen Bearbeitung zugänglich ist, also eines der anorganischen Hydrosole, weil diese, im Gegensatz zu den organischen, lauter bekannte und bestimmbare Komponenten enthalten, so fällt dem unbefangenen Beobachter alsbald ein Widerspruch auf! Nehmen wir z. B. die typischen Kolloide der Kieselsäure, des Ferrihydroxydes oder des Aluminiumhydroxydes, die schon vom Graham vor 50 Jahren untersucht wurden! Sie werden dargestellt aus krystallisierten Salzen, z. B. Natriumsilicat, Ferrichlorid, Aluminiumchlorid mittels ebenfalls krystalloidischer Reagenzien, Salzsäure oder Ammoniak. Alle diese Ausgangslösungen zeigen die Erscheinungen, die sich vom „osmotischen Druck“ ableiten. Mischt man sie in entsprechender Weise in der Absicht, die Hydroxyde des Si, Fe oder Al zu erhalten, so entstehen statt der erwarteten Stoffe: H_2SiO_3 , $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$ die entsprechenden Hydrosole.

Diese Tatsache wurde von Graham schon und wird noch heute so gedeutet, daß zwar die erwarteten Stoffe entstehen, aber mit ungewohnten Eigenschaften, d. h. in „allotroper Modifikation“. Es ist sehr auffallend, daß Graham aus seinen Versuchen, oder besser trotz derselben zu dem Schlusse gekommen ist, er habe in seinen Hydrosolen mittels Dialyse diese Stoffe in reinem Zustande erhalten! Denn seine eigenen Zahlen widerlegen ihn. Nicht einmal hat er die Reinheit nachgewiesen! In der Mehrzahl der Fälle gibt er sogar selber an, daß seine Hydrosole noch mehrere Prozente fremder Stoffe, nämlich Anteile der bei der Darstellung vorhandenen Komponenten enthalten, in mehreren, daß sie schon vor deren völliger Beseitigung koaguliert seien. Bei Oxalaten, sowie bei Metallderivaten des Zuckers usw. ist der Prozentgehalt der „Verunreinigung“ eine zweistellige Zahl! Trotzdem also die eigenen Versuche das Gegenteil beweisen, betrachtet Graham die gefundenen Fremdstoffe nur als Verunreinigungen und gelangt so zur Annahme der allotropen Modifikation und zu dem folgenschweren Irrtume, daß die Kolloide wegen ihrer unerwarteten Eigenschaften eine Welt für sich bildeten, die der Welt der Krystalloide schroff gegenüber stehe. Damit war der Weg für die allseitige Erforschung verschlossen. Es fiel niemand ein, zu kontrollieren, ob denn die gemachte Voraussetzung auch richtig sei, ob denn wirklich das entsteht, was vorausgesetzt wird. Man nahm die Richtigkeit an, und die sonderbarsten Erscheinungen fielen nicht mehr auf, weil ja die Vorstellung

der allotropen Modifikation keine Grenze steckt, mit ihr vielmehr auch die sonderbarsten Dinge ohne weiteres zu vereinbaren waren. Ja! je mehr die Eigenschaften der gefundenen Stoffe von der „gewöhnlichen Modifikation“ abwichen, um so sicherer war ja die Alltropie bewiesen!

Außerdem aber war durch die Scheidung in die Welt der Kolloide und die der Krystalloide die Brücke zerstört, die von der einen zur anderen führen könnte! Hier tritt ein weiterer Widerspruch auf! Wenn es sich um zwei so getrennte Welten handelt, so muß man notwendigerweise für jede derselben eigene Gesetze annehmen! Man darf dann nicht Gesetzmäßigkeiten, die an krystalloidischen Systemen festgestellt worden sind, ohne weiteres auf kolloidische übertragen. Zeigen ja doch letztere durch den Mangel des osmotischen Druckes eine grundsätzliche Verschiedenheit von den Lösungen der Krystalloide! Weitaus die meisten Gesetzmäßigkeiten für Lösungen gründen sich aber gerade auf Erscheinungen, die vom osmotischen Druck beherrscht werden. Und doch werden aus diesen Gesetzmäßigkeiten Schlußfolgerungen für kolloidische Lösungen, die Hydrosole, gezogen, trotzdem die Grundbedingung, unter der sie abgeleitet sind, nämlich das Vorhandensein des osmotischen Druckes, dort unerfüllt ist.

Diese von mir seit 6 Jahren vertretene Forderung, zuerst die Voraussetzungen nachzuprüfen, ehe man weitgehende Schlüsse macht, ist in einer Reihe von Untersuchungen, besonders in Deutschland und Frankreich, erfüllt worden; dort hatte D u c l a u x gleichzeitig auf die Notwendigkeit hingewiesen, die Erscheinungen chemisch zu untersuchen, und selbst vorzügliche Arbeiten dieser Art geliefert. In Deutschland sind Arbeiten von L o t t e r m o s e r, B i l t z und K o h l s c h ü t t e r für die chemische Auffassung der Kolloide von besonderer Wichtigkeit, neben denen vieler anderer Autoren, die ich hier nicht einzeln aufführen kann.

Den leitenden Gesichtspunkt für meine eigenen Untersuchungen ergibt die Frage: Entstehen wirklich bei der Darstellung der Kolloide die Stoffe, die man annimmt? Ist das nicht der Fall, entstehen andere Dinge, so ist es auch nicht mehr verwunderlich, daß diese andere Eigenschaften haben, als diejenigen, die man „eigentlich“ erwartet hatte! Die Annahme allotroper Modifikationen ist dann nicht mehr erforderlich, sondern man braucht nur zu untersuchen, was eigentlich entsteht; daraus wird sich von selbst das Material zu einer theoretischen Zusammenfassung, d. h. einer Theorie der Kolloide ergeben. Man hat dabei den großen Vorteil, daß man an die Erfahrungen der ganzen Chemie anknüpfen kann und von bekanntem Gebiete auf unbekanntes schrittweise vordringt.

Behandelt man z. B. Natriumsilicat mit Salzsäure oder Ferrichlorid bzw. Aluminiumchlorid mit Ammoniak, so sollten neben Alkalichlorid die Hydroxyde von Si, Fe bzw. Al entstehen; diese müßten als unlöslich ausfallen. Doch geschieht das nicht! Folglich, so schließe ich, entstehen sie auch nicht, sondern etwas anderes, das ich vorerst natürlich auch nicht nennen kann. Aber nichts hindert, die genannten Systeme zu untersuchen! Nimmt man gewogene Mengen der Reagenzien und untersucht nach der Reaktion die entstandenen

Produkte, indem man die Verhältnisse so wählt, daß das Kolloid als Gel gefällt wird, so müßte sich in der Lösung Alkalichlorid, im Gel das betreffende Hydroxyd neben Mutterlauge finden.

Diese Methode hat keine Bedenken, da die herrschende Theorie annimmt, im Hydrosol und im Gel liege d e r s e l b e Stoff vor, der nur durch Änderung der Oberflächenkräfte von der Flüssigkeit rein physikalisch geschieden worden sei. Abgesehen von geringfügigen Änderungen der „Absorption“ müßten also in der flüssigen und der festen Phase die Komponenten im Kolloid im gleichen oder doch proportionalen Verhältnis stehen.

Derartige Untersuchungen erfordern Zeit, da die Methoden erst aufgesucht, ausprobiert und kontrolliert werden müssen; denn man steht ja vor ganz neuartigen und unbekannten Dingen. Der Vorwurf, der gegen die chemische Forschung auf dem Gebiete der Kolloide gerichtet wurde, sie habe noch nichts geleistet, ist objektiv falsch und kann nur bei gänzlicher Unkenntnis der zu überwindenden praktischen Schwierigkeiten und der Zeit, welche überhaupt von gründlichen chemischen Forschungen beansprucht wird, erhoben werden. Ich weise ihn durchaus zurück!

Die ausgeführten Untersuchungen an sechs verschiedenen Systemen jedesmal in mehreren Versuchsserien haben übereinstimmend ergeben, daß die Reaktionen anders verlaufen, als man angenommen hatte. Sie finden ihr Gegenstück überhaupt nicht in der Chemie der anorganischen Krystalloide in wässerigen Lösungen, sondern in den Prozessen der organischen Chemie! Es sind Reaktionen, die wie die organischen langsam, über mehr oder weniger zahlreiche Zwischenstufen hinweg ablaufen und nicht, wie sonst die anorganischen Ionenreaktionen, sofort bis zu Ende gehen.

Nun stelle man sich die ganze Mannigfaltigkeit der organischen Chemie vor, d. h. der Chemie der beständigen Zwischenstufen, und frage sich, wie weit man bei vorwiegend physikalischem Studium der Eigenschaften organischer Systeme gekommen sein würde, — dann hat man auch die Antwort darauf, warum heute die Theorie der Kolloide, die ja auch vorwiegend physikalisch untersucht wurden, noch weit davon entfernt ist, den Erscheinungen gerecht zu werden.

Erst muß man das Wesen der kolloidischen Systeme chemisch aufklären, ehe man aus den beobachteten Eigenschaften gesicherte Rückschlüsse ziehen kann. Jetzt aber werden die Eigenschaften von Systemen studiert, die sich während der Bestimmung selbst verändern. Das kann natürlich nicht zu klaren Vorstellungen führen.

Es ist nicht möglich, in der kurzen Zeit, die mir hier zur Verfügung steht, die Frage nach der zweckmäßigsten theoretischen Auffassung zu lösen, oder Ihnen eine fertige chemische Theorie zu entwickeln und zu verteidigen! Ich habe mich damit begnügt, Ihnen den Punkt aufzuweisen, in dem man bisher irrite, und will Ihnen nun noch kurz skizzieren, wie man sich die Natur der erwähnten anorganischen Systeme vorstellen kann.

Eine Lösung von Natriumsilicat enthält keineswegs einfach den Stoff Na_2SiO_3 gelöst, sondern daneben Produkte, die durch die elektrolytische Dissoziation und durch die Hydrolyse entstanden

sind. Das wären: NaSiO_3 , SiO_3 , HSiO_3 , NaSiO_3H , H_2SiO_3 , Na^+ und OH^- . Außerdem weist eine erst nach längerem Stehen der Lösung eintretende Fällung mit Eiweiß auf tiefgehende Veränderungen hin, die man sich als Polymerisationen des Anions vorstellen kann.

Die Lösung enthält also eine Mehrheit von Stoffen, von denen viele langsam und allmählich gebildet werden. Nach Wochen bei Zimmertemperatur, bei erhöhter nach Tagen, sind die Veränderungen abgeschlossen; doch deutet alles darauf hin, daß die Prozesse bei niedriger und erhöhter Temperatur wiederum voneinander verschieden sind. So ist also schon das Ausgangsmaterial, die Natriumsilicatlösung, ein System, über dessen Zusammensetzung man sich eine klare gesicherte Vorstellung nicht bilden kann. Gibt man zu dieser Lösung Salzsäure, also $\text{HCl} + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$, so reagieren natürlich zuerst die freien Ionen H^+ , OH^- , Na^+ , Cl^- miteinander, aber die Nachbildung aus den gemischten Komponenten erfolgt nicht momentan, sondern langsam. Verwendet man, wie üblich, so gleich einen Überschuß von Salzsäure, also von H^+ , so wird die Dissoziation aller Säuregruppen zurückgedrängt, und infolge der Bildung von Kochsalz, also Na^+ -Ion, auch die der Na-Salze; also wird die Menge der undissozierten Anteile Na_2SiO_3 , NaHSiO_3 , H_2SiO_3 vermehrt. Wie sich die assoziierten, jedenfalls beträchtlichen Anteile verhalten, kann man überhaupt nicht sagen. Allmählich findet nachträglich eine Umwandlung statt, infolge deren mehr NaCl in die flüssige Phase geht, bis bei genügender Konzentration das Kieselgel ausfällt, das ein Gemisch solcher saurerer komplexer Stoffe ist, die Na und Cl konstitutiv enthalten.

Auch bei FeCl_3 und AlCl_3 liegt ähnliches vor. Durch Dissoziation und Hydrolyse entstehen: MeCl_2 , MeCl^- , Me^{++} , Cl^- , H^+ , MeCl_2OH , $\text{MeCl} \cdot \text{OH}^-$, $\text{MeCl}(\text{OH})_2$, MeOH^- , $\text{Me}(\text{OH})_2$, $\text{Me}(\text{OH})_3$; ferner wieder unbekannte Produkte der Assoziation. Weiterhin sind diese Stoffe, wie übrigens auch Kieselsäure, amphotер, können also auch als Säuren dissoziieren bzw. die Kieselsäure als Base.

Bringt man nun Ammoniak hinzu, so reagieren auch zuerst die freien Ionen H^+ , OH^- , Cl^- und NH_4^+ , aber die Nachlieferung erfolgt wieder nicht sofort, sondern langsam, so daß die Zwischenstufen bestehen bleiben oder gar noch vermehrt werden. Diese sind aber löslich, sonst könnte eine Lösung der Salze selbst nicht bestehen, die ja schon diese Stufen enthält. Erst wenn nach und nach je nach den Verhältnissen diese Stufen in die Endprodukte $\text{Me}(\text{OH})_3$ oder die unmittelbar angrenzenden Derivate umgewandelt werden, erfolgt Ausfällung. Die Untersuchung der festen und flüssigen Phase ergibt dann, daß, besonders in der ersten, Cl und NH_4 oder Na — wenn man, für diese Feststellung zweckmäßiger, NaOH zur Darstellung nimmt — nicht in äquivalenter Menge vorliegen.

Deutlicher wird die Existenz der Zwischenstufen, wenn man ihnen Gelegenheit gibt, selber zu reagieren, indem man z. B. Lösungen von Natriumsilicat und MeCl_3 zusammengießt und die entstehenden Produkte untersucht. Hier können die Teilstufen: NaSiO_3 , HSiO_3 , MeCl_2 , MeCl^- , auch Me^{++} und SiO_3^{2-} , ferner $\text{Me}(\text{OH})_2$, MeOH^- , MeClOH^- usw. unmittelbar miteinander reagieren

und zu undissozierten Verbindungen zusammentreten. Man wird also je nach den Umständen (Temperatur, Verdünnung, Gegenwart gleichioniger Salze) verschieden zusammengesetzte Gemische von Stoffen erhalten, die ihrerseits Verbindungen aus basischen und sauren Resten sind.

Die Untersuchung solcher Systeme hat in der Tat derartiges ergeben, doch besteht noch keine Möglichkeit, die Gemische zu trennen. In den Reaktionen der organischen Chemie haben wir ein Analogon dazu. Auch da entstehen Gemische manigfacher Körper, abhängig von den Versuchsbedingungen, sehr häufig in Gestalt von Schmieren, die nichts anderes sind als Kolloide. Der Organiker hat in den organischen Lösungsmitteln die Möglichkeit gefunden, die Gemische zu trennen und kryallisierte Verbindungen zu isolieren, die ihm gestatten, den Gang der Reaktionen aufzuklären. Bekanntlich findet sich zuweilen eine große Anzahl davon. Dies ist aber nur möglich dadurch, daß die Reaktionen über Zwischenstufen und ev. auf mehreren Wegen erfolgen, und diese Zwischenstufen längere Zeit beständig sind. Würden die Reaktionen, wie die gewöhnlichen der Ionen, gleich bis zum letzten Endzustand ablaufen, so hätten wir keine organische Chemie dieses Umfangs. Denn alle Oxydationen würden bei der Kohlensäure, alle Reduktionen bei den Grenzkohlenwasserstoffen, wenn nicht beim Methan, alle Nitrierungen bei der Höchstverbindung enden.

Würde andererseits die Möglichkeit der Isolierung einzelner Stoffe aus den Gemischen fehlen, so würde man immer nur die Summe der Komponenten in den „Schmieren“ feststellen können und zu scheinbar regellosen Zahlen gelangen, weil die Komponenten scheinbar gar nicht in einfachen stöchiometrischen Beziehungen ständen, und diese außerdem noch mit den Versuchsbedingungen in unübersehbarer Weise verändert werden. Genau das ist nun die Situation bei quantitativer Bestimmung solcher Reaktionen in anorganischen kolloidalen Systemen, wie die genannten. Man kann nur die Gemische herstellen, aber sie noch nicht trennen. Wohl aber kann man sich an der Hand der entwickelten Anschauungen eine Vorstellung machen, nach welchen Richtungen die Veränderungen der Versuchsbedingungen wirken werden, und prüfen, ob das Experiment sie bestätigt.

Diese Art der Forschung geht von lauter gesicherten Voraussetzungen aus, benutzt bekannte chemische Methoden und kann gesicherte Schlüsse ziehen; sie erreicht daher auch dasjenige Maß von sicheren Erfolgen, das im gegenwärtigen Standpunkte der Forschung überhaupt erreicht werden kann.

Hauptsächlich aber zeigt sie, daß die Vorgänge chemischer Art, welche uns vertraut sind, auch bei Kolloiden eintreten. Sie schlägt also die Brücke wieder zwischen den zwei „Welten“, die gegensätzlich zu bestehen schienen, und erschließt so die zweite Seite desselben Forschungsgebietes, auf dem man seither einseitig die krystallinischen Systeme bevorzugt hat. Diese sind sicherlich handlicher! Aber für den Chemiker wichtiger sind die kolloidalen, nicht krystallinischen! Müssen wir ja doch immer, um chemische Reaktionen einzuleiten, erst den krystallinischen Zustand, z. B. durch Auflösung

oder Schmelzen zerstören! Spielen sich doch alle Umsetzungen im nichtkrystallinischen Zustande ab, und sind doch die unmittelbaren Produkte jeder Reaktion zuerst unkristallisierte Körper, aus denen erst sekundär, nicht ohne Veränderung der Komponentenverhältnisse, Krystalle entstehen. So sind die Kolloide der unmittelbare Ausdruck des chemischen Vorganges und daher auch das ursprüngliche Material für die Aufklärung chemischer Verhältnisse, sofern man als Chemie die Lehre von der Umwandlung der Stoffe definiert.

Das Ergebnis der Untersuchungen ist nun zweifellos, daß die früheren Annahmen hinfällig sind. Kolloide sind keine reinen Körper in allotroper Modifikation, sondern ganz bestimmte Körper, die sich in den untersuchten Fällen als die beim stufenweisen chemischen Abbau vorherrschenden Zwischenprodukte erweisen; die Gele sind nicht einfach ausgeflockte Hydrosole, derart, daß beide wesensgleich, nur ungleich zerteilt gewesen seien, sondern es sind chemisch deutlich davon unterschiedene Stoffe, die als weiter umgesetzte Stufen gegenüber den Hydrosolen erscheinen. Die Hydrosole selber sind nicht reines Lösungsmittel mit darin schwebenden festen Teilchen, sondern eine Lösung, in der krystalloidische Anteile neben mehr oder weniger kolloidalen vorkommen. Beide können, wie auch die schöne Arbeit von Kohlschütte über das durch Reduktion von Silberhydroxyd mittels Wasserstoffs entstandene Silbersol gezeigt hat, einzeln nachgewiesen und gefällt werden. Die sog. absorbierten Anteile sind nicht vom reinen Kolloid aus der Elektrolytlösung durch Oberflächenattraktion aufgenommen, sondern es sind die Anteile der Teilstufen, die noch nicht bis zur weitestgehenden Umsetzung, dem Grenzzustande, gelangt, also noch in der ursprünglichen Bindung vorhanden sind. Die begleitenden Elektrolyte sind also konstitutiv, sie sind die Solbildner, allgemeine Kolloidbildner, wie ich vor Jahren schon behauptet habe.

Entfernen wir diese künstlich und vorsichtig durch Dialyse, wobei an die Stelle von Na bzw. Cl eintritt: H bzw. OH, indem die Hydroxyde weiter ausgebildet werden, und bringen nun die so umgebildeten Stoffe in eine gleiche Elektrolytlösung, so ist es doch notwendig, daß nun die Stoffe, die sich chemisch binden können, auch diese Bindungen eingehen. Nicht eine Adsorption durch Oberflächenwirkung tritt dann ein, sondern es wird der frühere Zustand, die Zwischenstufe, wieder zurückgebildet, die vor der Dialyse bestanden hat. Man kann sie auch endosmotisch darstellen, indem man gegen die betreffende hypertonische Elektrolytlösung, statt gegen reines Wasser dialysiert. Dann tritt das Salz wieder nach innen und vereinigt sich entsprechend den chemischen Verbindungs möglichkeiten mit dem Kolloid.

Alle exakten Untersuchungen haben ergeben, daß der Solzustand an ein bestimmtes Verhältnis von Kolloidteil, Kolloidbildner, Elektrolyt und Wasser gebunden ist; dabei muß man aber unterscheiden zwischen zwei Grenzen! Die eine gibt an, bei welchem mindesten Komponentenverhältnis ein Hydrosol noch eben bestehen kann, das andere, bei welchem es sich noch zu bilden vermag, wenn man die Komponenten zusammenbringt.

Nimmt man z. B. FeCl_3 und bildet daraus durch Zusatz von etwa 1,5 Mol. Ammoniak, d. h. durch Abbau, das Hydrosol, so kann man es durch Dialyse weitgehend von Chlor befreien, ehe Gerinnung eintritt, um so weiter, je verdünnter es ist, was den Einfluß der Masse des Wassers klarstellt. Man findet etwa 1 Cl : 10—12 Fe. Andererseits kann man aus reinem Ferrihydroxyd und Salzsäure ein Hydrosol erhalten, ein Vorgang, der als Peptisation bezeichnet wird, aber nichts anderes als eine gewöhnliche Synthese ist. Je nach den Umständen braucht man verschiedene Mengen HCl, je verdünnter das System ist, um so weniger, bei 0,1 Mol. Konz. etwa $\frac{1}{2}$ —1 Mol. Cl. Dann bildet sich unter allen Umständen das Hydrosol, nachdem vorher eine gewisse Quellung, d. h. Hydrogelbildung, beobachtet wurde, die ebenfalls unter Cl-Aufnahme erfolgt. Diese beiden Grenzen zeigen also verschiedene Komponentenverhältnisse, doch sind die Untersuchungen nicht genügend fortgeschritten, um schon genaue Zahlen zu geben. Diese Peptisation erfolgt auch bei Gegenwart von Elektrolyten, die ja doch nach der herrschenden Anschauung die typischen Fällungsmittel für Hydrosole sind. Auch in physiologischer, also 0,6%iger Kochsalzlösung bildet sich das Hydrosol des Eisens, des Aluminiums und der Kieselsäure synthetisch, wie eben geschildert. Ja, man gelangt bei geeigneter Wahl der Versuchsbedingungen zu Gemischen, die sich nach dem Eindunsten wieder lösen, wie Gummi. Das ist nach der chemischen Auffassung gar nicht verwunderlich, wenn ein bestimmtes Verhältnis von Fe : Cl : Na : H_2O die Löslichkeit bedingt, dann muß sie eben eintreten, gleichgültig in welcher Form man die Komponenten zusammenbringt! Dieses feste Ferrikolloid — (Demonstration) — ist ein solches lösliches Produkt und wohl das erste, das synthetisch dargestellt wurde. Ein Anhänger der herrschenden physikalischen Ansicht hätte gar keine Veranlassung gehabt, nach solchen Stoffen zu fahnden, weil sie ja in Gegenwart von Elektrolyten gar nicht bestehen dürften!

Beim Ferrichlorid und -hydroxyd, ebenso beim Aluminiumchlorid und -hydroxyd, ferner bei der Kieselsäure und einigen Silicaten habe ich diesen Weg des Abbaus und Aufbaus durchgeführt und die Hydrosole von beiden Seiten erhalten. Wir haben also die Reihe¹⁾:

MeX_3 — X = Sol — X = Gel — X = Me(OH)_3 und

Me(OH)_3 + X = Gel + X = Sol + X = FeX_3 .

Das sind also durchaus umkehrbare Vorgänge. Nehmen wir Elektrolyte hinzu, so verändert sich nicht das Wesen, sondern nur der zahlenmäßige Gang der Erscheinungen, weil die Komponentenverhältnisse andere werden, oder direkt unlösliche Systeme entstehen. In gewissem Grade ist das z. B. der Fall, wenn man Fe(OH)_3 mit Schwefelsäure, statt mit Salz oder Salpetersäure zu „peptisieren“ sucht.

Um ein Bild zu geben von dem Unterschied in der Zusammensetzung eines Gels und des Sols, in dem es entstand, führe ich die Ergebnisse der

¹⁾ (Allgemein geschrieben; die Symbole bedeuten nicht Mole!

Analysen von Ferrisilicatkolloiden an. Das Gel schied sich im Laufe von über 3 Jahren allmählich aus dem Sol aus, das durch Vermischen von 1 Mol. FeCl_3 + 1 Mol. Na_2SiO_3 , beide in 0,1 Mol. Lösung, entstanden war.

Sol : 0,34% SiO_2 ; 0,23% Fe : 0,83% Na : 1,64% Cl
Gel : 7,92% SiO_2 ; 3,60% Fe; 1,12% Na; 1,88% Cl
oder in Molen:

Sol : 1,0000 SiO_2 ; 0,7411 Fe; 0,6479 Na; 0,8280 Cl
Gel : 1,0000 SiO_2 ; 0,4911 Fe; 0,3722 Na; 0,4041 Cl

Es bliebe noch viel zu sagen, doch begnüge ich mich mit dieser Auswahl. Ich glaube, Ihnen gezeigt zu haben, daß man bei diesen Systemen, die typische anorganische Kolloide sind, durch einfache präparative und analytische *chemische* Untersuchungen zu einer recht erfreulichen Klärung gelangt und Gesichtspunkte gewinnt, die ich wenigstens aus den physikalischen Hypothesen nicht habe entnehmen können, die aber aus der chemischen Experimentaluntersuchung von selbst erwachsen sind. Ich habe dabei fruchtbare Arbeitshypothesen gefunden, gerade da, wo sie die herrschenden Anschauungen nicht geben konnten.

Dies gilt in erster Linie von den untersuchten Fällen, und es fällt mir nicht ein, zu meinen, nun sei die Kolloidchemie erledigt! Im Gegenteil, sie fängt eben erst an! Aber immerhin glaube ich doch, den Analogieschluß ziehen zu können: Wenn bei diesen typischen anorganischen Kolloiden, die sich anerkanntermaßen in nichts Wesentlichem von den organischen Systemen unterscheiden, den Erscheinungen solche chemischen Umsetzungen zugrunde liegen, so ist es gestattet, sie auch bei den anderen zu vermuten.

Nunmehr darf meines Erachtens niemand mehr der Forderung ausweichen, wenn er bei irgendwelchen Kolloiden chemische Vorgänge leugnet, seine Meinung zu beweisen. Es genügt da aber nicht, eine oberflächliche qualitative Prüfung an ungenügenden Mengen, sondern es muß quantitative Arbeit verlangt werden. Ausscheiden müssen dabei allerdings alle die Fälle, bei denen eine solche Prüfung nach dem Stande unserer heutigen Kenntnisse und Experimentierkunst noch unmöglich ist, wie bei zahlreichen organischen, namentlich physiologischen Systemen.

Diese Notwendigkeit genauer Prüfung begrüße ich von meinem chemischen Standpunkt aus ganz besonders! Denn unleugbar steht die anorganisch-präparative und damit auch die analytische Chemie, die ja doch in der Hauptsache eine sehr feine präparative Tätigkeit erfordert, nicht mehr auf der Höhe, die sie vor einem Menschenalter einnahm. Die Vorliebe für physikalische Forschung hat die Pflege der präparativen Kunst zu sehr zurückgedrängt, und man muß aufs energischste eine neue Belebung derselben fordern. Die Kolloidchemie, so wie ich sie auffasse und Ihnen heute hier vorzuführen versuchte, gibt aber ganz sicher einen starken Anstoß nach der Richtung hin. Schon jetzt erfordert sie die ganze Kraft eines Forschers. Ihre Resultate werden, des bin ich sicher, zu auch theoretisch sehr wichtigen Schlußfolgerungen führen, weil es überhaupt keine anderen Reagenzien gibt, die auf kleine, scheinbar unbedeutende chemische Veränderungen so prompt und stark reagieren, als die kolloidischen. Daher sind sie so

geeignet, das zu studieren, was bisher eigentlich noch ganz unbekannt ist, den chemischen Wert jedes Stoffes oder die chemische Affinität. Damit eröffnen sich Ausblicke, deren Weite noch gar nicht ermessen werden kann.

[A. 245.]

Zur Kenntnis des Kalkstickstoffs.

Von Dr. N. Caro (Berlin).

(Eingeg. 2/11. 1910.)

Die vorliegenden Mitteilungen beziehen sich auf einen Teil der in den letzten Jahren in meinem Laboratorium auf diesem Gebiete ausgeführten Arbeiten. Ich hatte beabsichtigt, sie im Zusammenhange in einem späteren Zeitpunkt zu veröffentlichen. Da aber inzwischen einige Resultate meiner Versuche, wie z. B. über die Analyse des Kalkstickstoffs, vielfach angewendet und auch publiziert wurden, so teile ich zunächst einen Auszug aus einer Reihe der vorgenommenen Untersuchungen mit.

I. Die Silbersalze des Cyanamids und des Dicyanamids.

(Unter Mitwirkung von Dr. B. Schück.)

Im Cyanamid CN_2H_2 können beide Wasserstoffatome durch Metalle ersetzt werden. Lösliche Silbersalze erzeugen in Cyanamidlösungen einen amorphen, hochgelben Niederschlag (Beilstein-Geuther, Liebigs Ann. 108, 99), welcher sehr leicht in Salpetersäure löslich, in verd. Ammoniak dagegen derart schwer löslich ist, daß er zur quantitativen Bestimmung des Cyanamids benutzt werden kann. Nach Beilstein-Geuther entspricht die erhaltene Verbindung der Formel CN_2Ag_2 .

Allerdings hatten Beilstein-Geuther, sowie nachher Milder nur unreine Körper erhalten, deren Silbergehalt ca. 4% geringer war, als der theoretische Wert. Wir haben ein ganz reines Silbersalz durch Fällen einer ammoniakalischen Lösung von frisch dargestelltem Natriumcyanamid mit Silbernitratlösung bei großer Verdünnung der angewendeten Lösungen (1 : 150) erhalten, und zwar in Form eines körnigen, hochgelben Salzes.

Silber.	
gefunden	berechnet
84,18%	84,34%
84,24%	

(Die Silberbestimmung erfolgte durch Fällen des Sulfids mittels H_2S und Wägung des metallischen Silbers nach Glühen des Sulfids. Titration mit Rhodanammonium ergibt zu niedrige Werte.)

Die Angabe von Beilstein-Geuther (l. c.), daß diese Verbindung in der Hitze teilweise in NH_3 löslich ist und aus der Lösung auskristallisiert, trifft nicht zu.

Bei Anwendung konzentrierterer Lösungen erhält man diese Verbindung selten in reinem Zustande.

Es entstehen vielmehr bei Fällung ammoniakalischer Cyanamidlösungen mit Silbernitrat bzw. schwer löslichen Silbersalzen öfter Verbindungen,