

Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Band, S. 181—188

Aufsatzteil

2. Mai 1916

Fortschritte auf dem Gebiete der Kolloidchemie im Jahre 1915.

Von A. GUTBIER.

(Eingeg. 21.1. 1916.)

Hugo Stintzing¹⁾ betont, daß die bisherigen Anschauungen über photochemische Veränderungen, welche Dispersionsmittel, gelöste oder adsorbierte Bestandteile eines kolloiden Systems bei Bestrahlung erleiden können, zum Verständnis der Wirkungen des Lichtes auf den Dispersitätsgrad ausreichen. Die sog. photophysikalische Ausfällung, die eigentliche photochemische Ausfällung und die typische Elektrolytausflockung zeigen im Ultramikroskop analogen Verlauf, so daß kein Anlaß dafür vorliegt, eine besondere direkte physikalische Wirkung des Lichts auf die Kolloide anzunehmen; die Luftwirkung muß als eine chemische aufgefaßt werden. Die direkte Ursache der Stoffanreicherung durch Wanderung nach den belichteten Teilen partiell bestrahlter kolloider Systeme ist immer ungleichmäßige Verdampfung des Lösungsmittels in verschiedenen Partien der Lösung. Die Anreicherung findet immer nach den Partien stärkerer Verdampfung statt, und diese Verdampfung kann durch absorbiertes Licht aller Wellenlängen mittels der Erwärmung oder auch durch eigentliche Wärmezufuhr hervorgerufen werden. Bleibt die Verdampfung aus, so bleiben Licht und Wärme ohne Einfluß. Die Stoffanreicherung durch partielle Verdampfung findet in molekulardispersen Systemen nicht statt; sie ist vielmehr eine typische Kolloiderscheinung und ihrem Grade nach bei verschiedenen Systemen gleich groß; die disperse Phase reichert sich in den offenen Teilen um 20—30% an. Es handelt sich hier offenbar um rein physikalische Vorgänge.

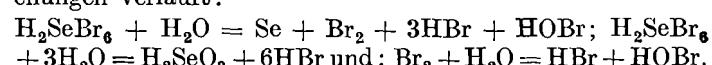
H. Nordenson²⁾ hat die bekannten Untersuchungen von Traubé-Mengarini und Scalai³⁾ über die spontane Kolloidbildung von Metallen in Kontakt mit einem Dispersionsmittel einer eingehenden Nachprüfung unterzogen und ist dabei zu den folgenden Ergebnissen gekommen: Eine direkt spontane Auflösung von Metallen in Wasser in Form von metallischen Kolloiden findet nicht statt; eine solche Reaktion tritt weder bei langem Aufbewahren, noch beim Kochen oder Erhitzen mit darauf folgendem plötzlichen Eintauchen in die Flüssigkeit statt. Bei oxydierbaren Metallen können durch die Einwirkung von kleinen Sauerstoffmengen Verbindungen — Oxyde oder Hydroxyde — entstehen, welche dann allerdings infolge ihrer Schwerlöslichkeit als Kolloide aufzutreten vermögen. Besonders bei Blei ist diese Oxydation, sogar in organischen Lösungsmitteln, äußerst kräftig und auch bei gutem Abschluß der Luft nur schwer zu vermeiden; ein metallisches Kolloid wird dabei aber nicht gebildet. Silber löst sich ebenfalls durch Oxydation leicht sowohl in Wasser, als auch in Alkohol auf; die erhaltenen Verbindungen sind aber Licht und Reduktionsmitteln gegenüber sehr empfindlich, so daß das Metall leicht reduziert und als Kolloid gefällt wird; in diesem Falle wird also ein metallisches Kolloid, aber nur sekundär infolge von chemischen Reaktionen gebildet. Die nicht oxydierbaren Metalle, Gold und Platin, bleiben gänzlich unverändert. Die übrigen Metalle — Kupfer, Zink, Eisen, Nickel, Kobalt, Chrom, Mangan, Silicium, Zinn, Aluminium, Magnesium und Cadmium — werden je nach ihrer Oxydierbarkeit mehr oder weniger angegriffen; die gebildeten Verbindungen treten zuweilen als Kolloid auf, werden aber nicht zu Metallen reduziert.

¹⁾ Kolloid.-Beihefte 6, 231 [1914].²⁾ Kolloid.-Beihefte 7, 91 [1915]; Chem. Zentralbl. 1915, II, 260.³⁾ Kolloid-Z. 6, 65 u. 240 [1910]; 10, 113 [1912]; Chem. Zentralbl. 1910, I, 1776; II, 14; 1912, I, 1813.

Wie H. Nordenson⁴⁾ ebenfalls gefunden hat, findet eine direkte physikalische Kolloidbildung von Metallen bei ihrer Bestrahlung mit Licht (besonders ultraviolettem), mit Röntgen- oder Radiumstrahlen in Berührung mit einem Dispersionsmittel, wie Wasser, Methyl- oder Äthylalkohol und Aceton, nicht statt. Bei oxydierbaren Metallen wird die Auflösung durch Oxydation unter dem Einfluß von Bestrahlung kräftig verstärkt. Diese Verstärkung der Dunkelreaktion im Lichte findet teils durch die Bildung von chemisch aktiven Stoffen, wie Wasserstoffperoxyd, teils durch eine beschleunigende Wirkung des Lichtes, d. h. Aktivierung des Lösungsmittels und der darin gebildeten Stoffe, statt, und die gebildeten Metallverbindungen können dann natürlich infolge ihrer Schwerlöslichkeit in Form von Kolloiden auftreten. Der Wirkungsgrad ist vor allem von der Oxydierbarkeit der Metalle abhängig: Gold und Platin zeigen nur im Dunkeln keine Veränderung, Blei dagegen äußerst starke Oxydationserscheinungen. Beim Silber wird die durch die Oxydation gebildete Verbindung im Lichte schnell reduziert, und so kommt es sekundär zur Kolloidbildung. Während Quecksilber sich ähnlich verhält, sind bei den übrigen Metallen die entstandenen Verbindungen durch Licht nicht reduzierbar. Aus allem folgt, daß die Lichtreaktion also derjenigen im Dunkeln vollständig analog ist.

H. Freyndlich und E. Hase⁵⁾ bestimmten die Geschwindigkeit des Adsorptionsrückganges an Schwefelsol mit Neufuchsins und an Quecksilbersulfidsol mit Neufuchsins und Auramin als Koagulatoren. Es ergab sich, daß der Verlauf in allen Fällen ausgesprochen autokatalytisch war. Das Schwefelquecksilbersol blieb während des ganzen Vorganges in Form von Flocken in der Flüssigkeit verteilt; der Schwefel ballte sich zunächst zu zähen Kugeln zusammen, welche erst gegen Ende des Verlaufs in mehr krystallinische, schlecht benetzbare Flocken zerfielen. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeit des Adsorptionsrückganges von der Farbstoffkonzentration ist auffallend groß, und eine nachträglich nach der Flockung noch hinzugesetzte Menge von Farbstoff wirkt ebenso beschleunigend, als ob sie von vornherein zugesetzt worden wäre. Stoffe, wie Saponin, die sonst als Schutzkolloide bekannt sind, hemmen den Adsorptionsrückgang in kleiner Konzentration merklich. Koagulationsgeschwindigkeit und Geschwindigkeit des Adsorptionsrückganges stimmen in allen untersuchten Eigenschaften fast vollständig überein.

A. Gutbier und F. Engeroff⁶⁾ berichteten über ein neues Verfahren zur Bereitung von kolloidem Selen, das auf einem merkwürdigen hydrolytischen Vorgange beruht. Verdünnt man nämlich eine Lösung von Wasserstoffselebromid, H_2SeBr_6 , in Bromwasserstoffsäure mit Wasser, so entsteht augenblicklich hochrotes kolloides Selen. Die eingehende Untersuchung des Dialysenvorganges und der im Außenwasser vorgefundenen Reaktionsprodukte läßt keinen Zweifel darüber bestehen, daß die Zersetzung des Wasserstoffselebromids durch Wasser nach den folgenden Gleichungen verläuft:



Der Zersetzungsprozeß verläuft wie eine Ionenreaktion mit außerordentlich großer Geschwindigkeit; längeres Stehen des Reaktionsgemisches vor der Dialyse führt nicht zur Erhöhung der Konzentration der dispersen Phase, sondern eher zur Neigung auch des geschützten Kolloids, zu sedimentieren.

⁴⁾ Kolloid.-Beihefte 7, 110 [1915]; Chem. Zentralbl. 1915, II, 261.⁵⁾ Z. physikal. Chem. 89, 417 [1915]; Chem. Zentralbl. 1915, II, 6.⁶⁾ Kolloid-Z. 15, 193 u. 210 [1915]; Chem. Zentralbl. 1915, II, 385.

In zusammenfassender Wiedergabe der Ergebnisse ausgedehnter Experimentaluntersuchungen über das allgemeine Verhalten von Schwefel, Selen und Tellur in Natrium-Calcium-Silicatgläsern weist Piero Fenaroli⁷⁾ darauf hin, daß in den durch diese drei Elemente bewirkten Färbungen weitgehende Analogie herrscht. Schwefel, Selen und Tellur sind nur dann imstande, in den Gläsern Färbungen hervorzurufen, wenn sie im Elementarzustande oder in Form von Alkalipolysulfiden, -seleniden oder -telluriden anwesend sind; die durch die Polysulfide usw. bewirkten Färbungen sind mit den durch die freien Elemente hervorgerufenen nahe verwandt. Man kann also die durch die drei Elemente bewirkten Färbungen als eigentlich diese Elemente selbst ansehen, welche überhaupt nur von der Art und Weise ihrer Lösung, d. h. von ihrem verschiedenen Dispersionsgraden in der Lösung abhängen.

Nach Majorana⁸⁾ existieren drei Typen magnetischer Doppelbrechung beim kolloiden Eisen, positive, negative und positive Doppelbrechung bei schwachen Feldern, welche bei Verstärkung des Feldes in negative übergeht. L. Tieri⁹⁾ hat jetzt festgestellt, daß man einfach durch Änderung der Temperatur eine jede Probe von kolloidem Eisen in jeden der genannten 3 Typen überzuführen in der Lage ist, und macht wahrscheinlich, daß diese Änderungen mit solchen der Teilchengröße in Verbindung stehen.

Wa. Ostwald¹⁰⁾ berichtet, daß Lösungen von Nickelcarbonyl in Benzol nach etwa 2 Tagen grünes Nickelhydroxyd abscheiden. Erhitzt man jedoch die farblose Benzollösung auf 80°, so färbt sie sich unter schwacher Gasentwicklung violettblaugrau. Aus der so gebildeten Lösung von kolloidem Nickel scheidet sich nach ungefähr 4 Tagen schwarzes Nickel aus, und die disperse Phase konnte durch auch Schütteln mit Salzsäure aus dem Sole entfernt werden.

Bringt man in das Gemisch eines Albuminoids mit Alkalilauge Quecksilbersalze ein, so entsteht, wie Kallé & Co.¹¹⁾ gefunden haben, kolloides Quecksilberoxyd, das sich durch Alkohol ausfällen und auf diese Weise rein gewinnen läßt. Derartige Präparate sind, vor Licht geschützt, lange Zeit unverändert haltbar. — Über die Bereitung von kolloiden Quecksilberpräparaten berichten Kallé & Co.¹²⁾ ferner wie folgt. Werden gewisse Albuminoide in Lösung mit Pyrogallol, Brenzcatechin, Hydrochinon oder Aminophenolen gemischt, und setzt man solchen Mischungen Quecksilbersalze, wie z. B. Quecksilberchlorid hinzu, so entstehen weiße bis gelbe Niederschläge, die man durch Zusatz von Alkohol noch vermehren und durch Hinzufügen von Alkali augenblicklich reduzieren kann. Das Quecksilber gelangt in kolloider Form, und zwar nahezu frei von Reaktionsprodukten anderer Art zur Abscheidung. Hierbei wurde die Beobachtung gemacht, daß nur organische Reduktionsmittel, wie z. B. mehrwertige Phenole, zur Bildung von beständigen kolloiden Quecksilberpräparaten führen, während anorganische Reduktionsmittel wie z. B. Hydroxylamin oder Hydrazin, für diesen Zweck ungeeignet sind, da durch diese schon vor der Bildung der oben erwähnten Niederschläge Reduktion zu elementarem Quecksilber erfolgt, das dann kein beständiges Hydrosol bildet. Auf diese Weise lassen sich feste Präparate von kolloidem Quecksilber mit einem Gehalte bis zu 80% gewinnen, die sich in Wasser spielend leicht zu einer im auffallenden Lichte schwarzblauen, in der Durchsicht rotbraunen Flüssigkeit auflösen und in fester Form jahrelang haltbar sind.

Wenn die von Edson S. Bastin¹³⁾ auf Chalkocit aus verdünnter wässriger Goldchloridlösung erhaltenen, dunkelbraunen, matten Goldüberzüge auf die Beschaffenheit eines koagulierten Kolloids schließen ließen, so war zu vermuten, daß sich die Bildung eines solchen Niederschlags durch Zusatz eines Emulsoids verzögern ließ.

⁷⁾ Kolloid-Z. **15**, 53 [1915]; Chem. Zentralbl. **1915**, II, 207.

⁸⁾ Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **12**, I, 463 [1903].

⁹⁾ Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **24**, I, 330 [1915]; Chem. Zentralbl. **1915**, I, 1197.

¹⁰⁾ Kolloid-Z. **15**, 204 [1914]; Chem. Zentralbl. **1915**, I, 728.

¹¹⁾ D. R. P. 286 414 [1915]; Angew. Chem. **28**, II, 461 [1915]; Chem. Zentralbl. **1915**, II, 565.

¹²⁾ l. c.

¹³⁾ Economic Geology **8**, 140.

Um das näher zu prüfen, hat Bastin¹⁴⁾ jetzt die folgenden Versuche angestellt. Zu $\frac{1}{20}$ -n. Goldchloridlösung wurde bei Siedetemperatur das eine Mal Gelatinelösung, das andre Mal Wasser in gleicher Menge unter Beifügung kleiner Stückchen von Chalkocit hinzugefügt. In beiden Fällen erschien der braune Goldüberzug, und wandelte sich die gelbe Farbe der Lösung infolge Bildung von Kupferchlorid in eine grünblaue um; während aber bei weiterem Erhitzen und darauf folgendem Abkühlen die zweite Lösung nach vorübergehendem Farbwechsel grünblau blieb, wurde die erste im durchfallenden Lichte tief blau, im auffallenden glänzend ziegelrot, d. h. es war Bildung von kolloidem Golde eingetreten. Unter den gleichen Versuchsbedingungen lieferten Lösungen von Goldchlorid mit einem Zusatze von Gelatine auf metallischem Zink, Kupfer, Cadmium und Zinn dunkelbraune bis fast schwarze Niederschläge von Gold, außerdem entstand mit Zink und Kupfer kolloides Gold wie mit Chalkocit und mit Cadmium ein im durchfallenden Lichte purpurnes, im auffallenden Lichte dunkel ziegelrotes Präparat von kolloidem Golde, mit Zinn der bekannte Cassiusche Goldpurpur. Mit Pyrit, Chalkopyrit, Bleiglanz und ebenso mit gedeigtem Wismut, welche gelbes, glänzendes Gold aus Goldchloridlösungen ausscheiden, konnte kolloides Gold nicht erzeugt werden. Die gleichen Ergebnisse wie mit Gelatine wurden auch mit kolloider Kieselsäure erreicht. — Bei den in entsprechender Weise mit $\frac{1}{40}$ -n. Silbersulfatlösung und Gelatine durchgeführten Versuchen wurde folgendes festgestellt. Während Lösungen ohne Gelatinezusatz einen kräftigen Niederschlag auf Chalkocit liefern, ist derselbe bei gelatinehaltigen Lösungen wesentlich schwächer; dafür entsteht in diesem Falle eine braune kolloide Lösung, wohl von Silber und Silbersulfid, die wie Petroleum aussieht. Ähnliches zeigte sich, wenn an Stelle von Chalkocit Enargit, Smaltit, Maucherit oder Niccolit in die Silbersulfatlösung gebracht wurden. Verwendete man an Stelle der Gelatine kolloide Kieselsäure, so lieferten Chalkopyrit und gedeigten Zinn bereitwillig, Kupfer, Chalkocit und Enargit nur bei Anwesenheit von reichlicheren Mengen von Kieselsäurekolloide Silberlösungen.

Wie F. Hartwagner¹⁵⁾ angibt, läßt sich die rubinrote kolloide Goldlösung, wie man sie nach der Zsigmondy'schen Formolmethode erhält, auch durch Reduktion mit Acetaldehyd bereiten. Bei Verwendung von Natriumperoxyd als Reduktionsmittel erfolgt die vollständige Fällung des Goldes aus Lösungen, welche 0,6 g Wasserstoffgoldchlorid im Liter enthalten; dagegen entsteht eine Lösung von blauem kolloiden Golde, wenn die Goldkonzentration der Ausgangslösung fünfmal kleiner gewählt wird. — Karl Hiegel¹⁶⁾ untersuchte den Einfluß verschiedener Substanzen auf die Entstehung der Goldkeime nach der Formolmethode von R. Zsigmondy, besonders in ihrer Wirkung auf die spontane Keimbildung und die Wachstums geschwindigkeit. Die Untersuchung hat zu den folgenden Ergebnissen geführt. Kolloide Stoffe können eine Schädigung herbeiführen infolge ihres Bestrebens, sich mit den Goldteilchen zu vereinigen — Gelatine, protalbin-, palmitin-, stearin- und oleinsaures Natrium, Zinnsäure, gealterte Kieselsäure — oder durch ihre elektrische Ladung — Eisenhydroxyd —; gleichzeitig wird, außer bei Zinnsäure, Kieselsäure und Eisenhydroxyd, auch die Wachstums geschwindigkeit verzögert. Die gleichen Erscheinungen sind auch bei Gegenwart von Öl- und Fettspuren, sowie von kolloidem Schwefel, entstanden durch die Zersetzung von hinzugefügtem Schwefelwasserstoff, zu bemerken. Günstig wirkt der Zusatz von Stärke, Gummi arabicum und frisch bereiteter Kieselsäure, so daß unter diesen Bedingungen die Darstellung amikroskopischer Hydrosole gelingt. Die spontane Keimbildung wird durch Ammoniak, Ammoniumchlorid, Kaliumferro- und -ferricyanid geschädigt, dagegen infolge ihres Reduktionsvermögens begünstigt durch geringe Zusätze von Kaliumrhodanid und -oxalat, Kongorot, Benzo purpurin, Natriumcitrat, -formiat und -acetat, Kaliumbenzoat sowie Morphinum- und Bruciniumchlorid. Das

¹⁴⁾ J. of the Washington Acad. of Sciences **5**, 64 [1915]; Chem. Zentralbl. **1915**, I, 981.

¹⁵⁾ Kolloid-Z. **16**, 79 [1915]; Chem. Zentralbl. **1915**, II, 18.

¹⁶⁾ Z. anorg. Chem. **91**, 145 [1915]; Chem. Zentralbl. **1915**, I, 1053.

Gold wird infolge Elektrolytwirkung durch größere Zusätze koaguliert durch Natriumnitrat und -sulfat sowie Rosaniliniumchlorid, unter anfänglicher günstiger Wirkung auf die spontane Keimbildung durch Kaliumchlorid, -bromid und -jodid, durch Calcium-, Strontium-, Bariumnitrat und Quecksilberchlorid.. Das Gold wird gefällt durch kolloid-gelöste, positiv geladene Oxyde unter anfänglicher Begünstigung der Keimbildung bei Zusatz von Eisennitrat und Aluminiumsulfat, ohne günstige Wirkung auf die Keimbildung bei Zusatz von Kupfer-, Nickel- und Kobaltsulfat sowie Chromnitrat. Die Wachstums geschwindigkeit wird auffällig durch Öle, Fette, Gelatine, protalbinsaures Natrium, kolloiden Schwefel aus Schwefelwasserstoff, Seifen und Kaliumbromid oder -jodid gehemmt. Ein Zusatz von $0,76 \cdot 10^{-2}$ Millimol $1/3$ -n. Kaliumferricyanidlösung im Liter unterbindet das Keimbildungsvermögen fast ganz, so daß hinzugefügte Keime zu ultramikroskopisch sichtbaren Teilchen ohne Vermehrung der Teilchenzahl heranwachsen können. Darauf läßt sich eine Methode zur Bestimmung der Teilchenzahl und Teilchengröße in kolloiden Keimlösungen gründen. Die Bestimmung der Fällungswerte kolloider Goldlösungen durch Elektrolyte ergab, daß der Farbenumschlag bei höheren Konzentrationen erfolgt als bei Zusatz dieser Stoffe vor der Reduktion des Goldes.

C. Paal und Anton Schwarz¹⁷⁾ studierten die katalytische Hydrogenisation von Äthylen mittels kolloiden Platins im Vergleich zu derjenigen mittels kolloiden Palladiums und stellten fest, daß bei Anwendung äquivalenter Mengen die Wirkung des Palladiums derjenigen des Platins etwas überlegen ist. — C. Paal und Anton Schwarz¹⁸⁾ fanden weiterhin, daß kolloides Platin und Platinschwarz bedeutende Mengen von Acetylen adsorbieren, wenn auch die gefundenen Werte niedriger sind als beim Palladium und, je nach der Versuchsdauer, in ziemlich weiten Grenzen schwanken. Kolloides Platin nimmt mehr Acetylen auf als Platinschwarz. Das adsorbierte Acetylen wird bei der Verwendung von Platin zum Teil in höhermolekulare Produkte verwandelt, welche die Metallteilchen umhüllen und für weitere Adsorptionen unwirksam machen. Kolloides, nach dem Verfahren von C. Paal bereitetes Iridium und Osmium vermögen Acetylen nicht zu adsorbieren. Bei Verwendung gleicher Volumina von Acetylen und Wasserstoff verläuft die Reduktion des Acetylens mit Hilfe von kolloidalem Platin ungefähr zur Hälfte im Sinne der Gleichung:



und das Reaktionsprodukt enthält außer Äthylen auch noch Äthan und Acetylen. Die durch kolloides Platin bewirkte Reduktion verläuft erheblich viel langsamer, als diejenige mit kolloidem Palladium. Die Halb reduktion des Acetylens nimmt im Vergleich mit Palladium einen weniger glatten Verlauf zugunsten der Ganzreduktion, d. h. der Bildung von Äthan.

C. Paal und Hans Büttner¹⁹⁾ haben ein besonders wirksames Präparat von Paal schem kolloiden Palladium benutzt, um Ammoniummolybdat zu reduzieren, und bei diesen Versuchen festgestellt, daß die Reduktion zu Molybdäntetrahydroxyd verhältnismäßig schnell bei Zimmertemperatur und unter gewöhnlichem Drucke verläuft. Läßt man dann die weitere Einwirkung des Wasserstoffs bei schwacher Wärme und geringem Überschusse sich vollziehen, so geht die Reduktion weiter und führt im Sinne der Gleichung:

$$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 21\text{H} = 7\text{Mo}(\text{OH})_3 + 6\text{NH}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$$

zum Molybdäntrihydroxyd, das sich bei der Reduktion in Form eines schwarzen, in Schwefelsäure und in Salzsäure unlöslichen, äußerst feinen Sediments absetzt, auch das Palladiumhydrosol adsorbiert enthält und nach dem Trocknen in einer Wasserstoffatmosphäre schwarze, spröde, glänzende Krusten mit bläulichem Oberflächenschimmer bildet.

¹⁷⁾ Ber. 48, 994 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 526 [1915]; Chem. Zentralbl. 1915, II, 263.

¹⁸⁾ Ber. 48, 1195 u. 1202 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 495 u. 526 [1915]; Chem. Zentralbl. 1915, II, 389 u. 390.

¹⁹⁾ Ber. 48, 220 [1915]; Chem. Zentralbl. 1915, I, 728.

— C. Paal und Christian Hohenegger²⁰⁾ benutzten ferner kolloides Palladium zur stufenweisen Reduktion des Acetylens. Bestand das Gasgemisch aus gleichen Teilen von Acetylen und Wasserstoff, so war die Ausbeute an Äthylen von den Versuchsbedingungen abhängig. Aus festem kolloiden Palladium frisch bereitete Lösungen liefern weniger Äthylen, wie schon gebrauchte Flüssigkeiten, weil ein Teil des vom Palladium absorbierten Acetylens durch Kondensation oder Polymerisation verändert wird und nicht mehr zu Äthylen reduziert werden kann, während kolloide Palladiumlösungen, welche schon mit Acetylen in Berührung waren, ihr Absorptionsvermögen für dieses Gas allmählich verlieren. Der Wasserstoff befindet sich im ersten Falle dem unveränderten Acetylen gegenüber im Überschusse und reduziert einen Teil davon zu Äthan.

Nach Conrad Amberg²¹⁾ kann man durch Reduktion einer Mischung von Wolffett und Alkaliosmiatlösung zu kolloiden Osmiumpräparaten gelangen, die sich durch Lösen in Petroläther und Fällen mit Alkohol konzentrieren lassen. Das durch Reduktion mit Hydrazin hergestellte Produkt enthält entweder — bei Anwesenheit von überschüssigem Alkali — Osmiumdioxyd oder — aus schwach alkalischer Lösung — ein Gemisch von Osmium und einer seiner Sauerstoffverbindungen. Durch Reduktion mit Wasserstoff bei $50-60^\circ$ entstehen daraus braunschwarze Organosole von elementarem Osmium, die sich leicht und vollständig in Äther, Petroläther, Benzin, Benzol, fetten Ölen usw. lösen und sich nicht so leicht oxydieren wie die gewöhnlichen Osmiumhydrosole.

Bei der Behandlung von sehr verdünnten Lösungen von Goldsalzen, Silbernitrat, Palladochlorid, Platinsalzen und Ammoniummolybdat mit einer Wasserstoffflamme erhielt Julius Donau²²⁾ kolloide rote Gold-, gelbe bis braungelbe Silber-, schwarze Palladium-, rehbraune Platin- und blaue Molybdänlösungen. Auch die Knallgasgebläseflamme und der Induktionsfunke bewirken, und zwar vermutlich infolge Bildung von salpetriger Säure, welche vom Wasser aufgenommen wird, Reduktion unter Bildung von kolloiden Lösungen.

Ein von Kalle & Co.²³⁾ ausgearbeitetes Verfahren zur Darstellung haltbarer Präparate aus Organosolen bedarf kurz der Erwähnung. Es besteht darin, daß man, um bei gewöhnlicher Temperatur feste oder nahezu feste Produkte zu erzielen, die Kolloide in Glycerinestern gesättigter Fettsäuren oder in solchen Fetten löst oder emulgiert, welche nur wenig Glyceride ungesättigter Säuren enthalten. Der erforderliche Grad der Leichtschmelzbarkeit wird nötigenfalls dadurch bewirkt, daß man dem Fette geeignete und an sich selbst indifferenten Stoffe, wie Caprinäther usw., hinzufügt.

A. Classen²⁴⁾ hat beobachtet, daß zur Herstellung kolloider Lösungen von Gold, Silber, Metallen der Platingruppe und anderen Metallen, namentlich in konzentrierter Form, die „Gelatose“ hervorragend geeignet ist. Unter Gelatose ist das z. B. durch längeres Kochen der Gelatine mit Wasser erhaltene Umwandlungsprodukt der Gelatine zu verstehen. Die Bereitung der kolloiden Metalle erfolgt entweder derartig, daß man die Metallsalzlösungen entweder in Gegenwart der Gelatose reduziert oder für sich gesondert reduziert und dann Gelatose als Schutzkolloid hinzufügt; in denjenigen Fällen, in welchen, wie z. B. beim Gold, die Gelatose selbst reduzierend wirkt, ist die Benutzung eines gesonderten Reduktionsmittels unnötig. Man ist auch imstande, das Metall in irgendeiner anderen Weise, z. B. durch elektrische Zerstäubung oder durch mechanische Zerkleinerung und Ätzung in den kolloiden Zustand überzuführen bzw. demselben zu nähern und dann erst die Gelatose hinzuzusetzen. Das Verfahren ist allgemein für Schwermetalle geeignet, welche Kolloide zu bilden vermögen, u. a.

²⁰⁾ Ber. 48, 275 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 212 [1915]; Chem. Zentralbl. 1915, I, 728.

²¹⁾ Kolloid-Z. 17, 47 [1915]; Chem. Zentralbl. 1915, II, 1177.

²²⁾ Kolloid-Z. 16, 81 [1915]; Chem. Zentralbl. 1915, II, 19.

²³⁾ D. R. P. 284 319 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 317 [1915]; Chem. Zentralbl. 1915, II, 55.

²⁴⁾ D. R. P. 281 305 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 58 [1915]; Chem. Zentralbl. 1915, I, 230.

auch für die Erdmetalle, wie Cer, Lanthan, Didym, Thorium, aber auch für Wolfram, Molybdän, Uran, Titan und Niob.

A. Pieroni und E. Giarradi²⁵⁾ zeigen, daß sich mit Pyridin als Dispersionsmittel leicht kolloide Lösungen herstellen lassen, indem man z. B. in Pyridin lösliche Stoffe, wie Kaliumpolysulfid oder Schwefel, auflöst und die Lösung dann mit Wasser verdünnt. Einige in Pyridin gelöste Salze liefern bei Gegenwart eines geeigneten Reduktionsmittels auf Zusatz von Wasser kolloide Metallösungen in Pyridin. Man braucht z. B. nur Silberacetat oder -nitrat, Quecksilberacetat oder -chlorid, Kupfer- und Nickelchlorid, oder -nitrat oder -acetat in Pyridin zu lösen, dann in Pyridin gelöstes Pyrogallol in geringem Überschusse und dann die nötige Menge von Wasser zuzusetzen, um solche Systeme zu bereiten.

L. Vainino und A. Schinnere²⁶⁾ studierten das Verhalten von Stärkelösungen und von Jodstärke gegenüber der Pukallischen Tonzelle und dem Bariumsulfatreagens, in erster Linie, um zu ermitteln, inwieweit bei der Stärke und Jodstärke Lösungen kolloider Natur in Betracht kommen. Es ergab sich bei diesen Versuchen, daß die gewöhnlichen Stärkelösungen, ebenso wie auch die von Glykogen und Inulin, von der Pukallischen Zelle aufgenommen werden, während die Jodstärkelösungen nicht hindurchgelassen werden. Von dem Bariumsulfatreagens wurden sämtliche Jodstärkelösungen mitgerissen, die Stärkelösungen dagegen nur schwer und unvollständig. Versuche mit Fernambuk-, Rot-, Gelb- und Blauholz, ferner mit Lackmus und Berlinerblau lehrten, daß das Bariumsulfatreagens in bezug auf Schärfe und Empfindlichkeit hinter der Pukallischen Zelle nicht nur nicht zurückbleibt, sondern diese in gewissen Fällen sogar noch übertrifft.

A. Rosinger²⁷⁾ beobachtete, daß sulfuriert Asphalt auch ohne Belichtung in Lösungsmitteln, wie Benzol oder Chloroform, unlöslich wird und ganz das Verhalten eines irreversiblen Kolloids zeigt. Die Sulfurierung liefert nicht immer ein gleiches Produkt, und auch der Grad der Vorbearbeitung des Pseudocumols ist auf die Lichtempfindlichkeit und anderen Eigenschaften der Präparate von Einfluß. Aus konzentrierten Lösungen eingetrocknete dicke Schichten von sulfuriertem Asphalt geben an der Luft leichter unlösliche Massen als aus verdünnten Lösungen eingetrocknete, dünnere Schichten, und die Lichtempfindlichkeit einer dickeren Schicht desselben Asphaltes ist größer als diejenige einer dünneren. Dieses verschiedene Verhalten ist auf eine verschiedene mikrochemische Struktur der verschiedenen dicken Schichten zurückzuführen; von dem Dispersitätsgrade hängt das Adsorptionsvermögen für Sauerstoff und damit auch die Irreversibilität ab. Durch Sensibilisatoren, wie Anethol, Eugenol, Safrrol, Isosafrol, Eugenol-methyläther und Isoeugenolmethyläther, die die Präparate auch gegen Wärme empfindlich machen, in geringer Menge wird die Lichtempfindlichkeit gesteigert; größere Mengen davon machen den sulfurierten Asphalt auch ohne Belichtung unlöslich. Die Sensibilisatoren wirken, da sie bei syrischem Asphalt, sowie bei α -, β - und γ -Harzen ohne Einfluß sind, nur auf die höher sulfurierten Asphaltteilchen ein. Eugenol verhindert die Lichtempfindlichkeit, und Apiole, Isoapiole sowie Asaron wirken nicht als Sensibilisatoren, vermutlich deshalb, weil sie beim Eintrocknen krystallisieren.

M. Raffo und G. Rossini²⁸⁾ haben sich mit zwei interessanten Kolloiden, dem Acetat des Pentamercuroacetanilids und dem Acetat des Tetramercuroacetanilids, die durch ein krystalloides Mittel, die Essigsäure, in kolloider Lösung gehalten werden, beschäftigt, und festgestellt, daß sie eine außerordentlich bedeutende Verminderung der elektrischen Leitfähigkeit der Essigsäure bewirken, und daß die Essigsäure, ebenso wie sie Voraussetzung für die Existenz der beiden Kolloide ist, diese dispersen Phasen andererseits zu koagulieren vermag, wenn ihre Konzentration im Verhältnis zu derjenigen der Kolloide einen bestimmten Betrag

überschreitet. Es gehen also elektrische Ladungen von der zugesetzten Essigsäure auf das Kolloid und neue Ladungen von der präexistierenden Essigsäure auf das Kolloid über.

Versuche von C. F. Nagele²⁹⁾ lehren, daß Chromioxydgalteren durch kaustische Alkalien peptisiert werden und die Galteren von Eisen-, Mangan-, Kobalt-, Nickel-, Kupfer- und Magnesiumoxyd bis zu einem gewissen Grade ohne Koagulation zu adsorbieren und auf solche Weise diese Oxyde in kolloide Lösung überzuführen vermögen. Umgekehrt fallen die genannten Oxyde, wenn sie in hinreichender Menge vorhanden sind, Chromioxyd aus seinem alkalischem Sol und entfärben die grüne Flüssigkeit vollständig. Bei Gegenwart von Glycerin wird Eisenoxyd selbst durch Alkali peptisiert und wirkt dann auf Chromioxydsol nicht mehr fällend ein; in Gegenwart von Kupfersalzen vermag Ammoniak das Chromioxyd zu peptisieren. Man erhält eine gute Chromioxydgallerte, wenn man Kalilauge zu Chromisulfatlösung hinzufügt, doch muß man die Lauge schnell und nicht in zu großem Überschusse zugeben.

Nach optischen quantitativen Untersuchungen, welche A. Lottermoser³⁰⁾ ausgeführt hat, ist die Fällung von Wolframsäure aus Natriumwolframatlösungen mit Schwefelsäure oder Salzsäure ein autokatalytischer Vorgang. Aus der Tatsache, daß Schwefelsäure schwächer fällend wirkt als Salzsäure, ergibt sich, daß die Wasserstoffionenkonzentration ausschlaggebend ist.

Die in der Literatur beschriebene Lösung von Molybdän-dioxhydrat ist, wie eine von H. Freundlich und Walther Leonhard³¹⁾ ausgeführte Untersuchung lehrt, eine kolloide Lösung, und zwar ein negatives Suspensionskolloid. Das Hydrosol läßt sich mit der Mehrzahl der Elektrolyte nicht koagulieren; die zurückbleibende gefärbte Lösung dringt nicht durch die Dialysiermembran, scheint also ebenfalls kolloid zu sein, aber aus sehr kleinen, schwer fällbaren Teilchen zu bestehen. Die von verschiedenen Elektrolyten ausgefällten Flocken lassen sich um so leichter peptisieren, je schwächer fällend der Elektrolyt wirkt, und zwar erfolgt die Peptisation bei niedriger Temperatur leichter. — Kolloides Vanadinpentoxyd läßt sich aus Ammoniumvanadatlösung sowohl durch Zusatz von Salzsäure, als auch durch gelindes Erhitzen herstellen und ist ein negatives Suspensionskolloid mit einer Oberflächenspannung, welche von derjenigen des Wassers nicht merklich verschieden ist. Im auffallenden Lichte beobachtet man beim Rühren Schlieren, als wäre das Hydrosol voller Kräställchen, sowie zwischen gekreuzten Nikols sehr starke Doppelbrechung; bei der geringsten Bewegung der Flüssigkeit wird das in Ruhe dunkle Gesichtsfeld hell. Es beruht dies darauf, daß die Teilchen des Sols nicht rund, sondern länglich sind, wie sich aus dem ultramikroskopischen Bilde der auflösbarer Sole schließen läßt. Das Kolloid enthält immer einen gelben, quantitativ nicht genau bestimmbarer Anteil, der nicht kolloid gelöst ist, sondern durch die Dialysiermembran hindurchtritt und von den meisten Elektrolyten nicht geflockt wird. Bei der gegenseitigen Ausfällung dieses negativen Kolloids mit positiven Ferri- und Aluminiumhydroxysolen wurde festgestellt, daß die optimale Fällungszone außergewöhnlich breit ist, und ferner, daß die zum Fällen einer bestimmten Menge Eisen- oder Aluminiumhydroxyd notwendige Menge Vanadinpentoxyd sehr viel kleiner ist, als die entsprechende Menge Arsen- oder Antimontrisulfid. Das Kolloid enthält also auscheinend eine verhältnismäßig größere elektrische Ladung. Das gefrorene Vanadinpentoxydsol peptisiert sich teilweise wieder beim Auftauen; die auf diese Weise peptisierte Menge ist schon bei sehr kleinem Elektrolytgehalte merklich kleiner.

Aus Untersuchungen, welche Edgard J. Wittemann³²⁾ ausgeführt hat, folgt, daß kolloides Mangandioxid nicht nur durch Verwendung von anorganischen Reagenzien gebildet wird, sondern auch in normaler Weise bei der

²⁵⁾ Kolloid-Z. 15, 159 [1914]; Chem. Zentralbl. 1915, I, 547.

²⁶⁾ Ar. d. Pharmacie 253, 47 [1914]; Chem. Zentralbl. 1915, I, 528.

²⁷⁾ Kolloid-Z. 15, 177 [1914]; Chem. Zentralbl. 1915, I, 725.

²⁸⁾ Gazz. chim. ital. 45, I, 132 [1915]; Chem. Zentralbl. 1915, I, 1203.

²⁹⁾ J. of Physical Chem. 19, 331 [1915]; Chem. Zentralbl. 1915, II, 311.

³⁰⁾ Kolloid-Z. 15, 145 [1914]; Chem. Zentralbl. 1915, I, 525.

³¹⁾ Kolloid.-Beihete 7, 172 [1915]; Chem. Zentralbl. 1915, II, 781.

³²⁾ J. Am. Chem. Soc. 37, 1079 [1915]; Chem. Zentralbl. 1915, II, 312.

Oxydation einer Reihe von organischen Verbindungen entsteht. So bildet sich kolloides Mangandioxyd besonders leicht bei der unvollständigen Oxydation von Glucose, Fructose sowie Galaktose mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung. Das unter diesen Bedingungen entstehende Reaktionsprodukt bildet zuerst einen viscosen oder Geltzustand, um dann in eine klare, kolloide Lösung überzugehen. Die Eigenschaften des ersteren Zustandes sind diejenigen eines typischen Emulsoids, diejenigen des letzteren Zustandes die eines charakteristischen Suspensoids. Die Umwandlungen des Emulsoids sind typisch und würden in jeder Beziehung normal sein, wenn nicht eine langsamere, sondern eine gleichzeitige Umwandlung des Emulsoids in das Suspensoid, beruhend auf der Wirkung des Alkalis, vorliegen würde. Beide Umwandlungen werden durch Änderungen der Temperatur — beim Erwärmen selbst koaguliert das kolloide Mangandioxyd —, der Konzentrationen des Reaktionsgemisches, sowie der Konzentrationen der Alkalilaugen leicht beeinflußt. Niedere Temperaturen sind für die Bildung des kolloiden Mangandioxyds besonders günstig.

Über kolloide Arsenate berichten G. Klemm und J. Gyulaia³³⁾. Versetzt man gewisse Metallsalzlösungen — Sulfate von Zink, Eisen, Mangan und Cadmium, ferner Zinkchlorid, Kobaltnitrat und Calciumchlorid — mit Ammoniumsulfat oder -chlorid, Essigsäure und überschüssigem Natriumarsenat, so entstehen die entsprechenden kolloiden Arsenate, die nach einiger Zeit krystallinische Gebilde ausscheiden. Bei Abwesenheit von Ammoniumsalzen und Essigsäure entstehen unter sonst gleichen Bedingungen statt der Gallerten gelatinöse Niederschläge.

Durch allmähliche Vermehrung des Peptisationsmittels ändern sich die kolloiden Systeme, wie R. Zsigmondy³⁴⁾ am Beispiel der kolloiden Zinnsäure und Kalilauge als Peptisationsmittel gezeigt hat, in bezug auf eine Reihe von Eigenschaften allmählich, und derartige Kolloide erinnern, selbst wenn sie recht große Ultramikronen enthalten, in sehr vielen Eigenschaften an Elektrolytlösungen, so daß man sie zweckmäßig als „Elektrolytkolloide“ bezeichnen kann. Mit zunehmendem Gehalte an Peptisationsmittel nehmen die Teilchengröße, die elektrisch überführte Menge der Zinnsäure, die Goldzahl und die Viscosität ab, während die Beständigkeit des kolloiden Systems beim Einkochen, der osmotische Druck, die elektrische Leitfähigkeit und die zur Fällung des Kolloids erforderliche Elektrolytmenge zunimmt; die Oberflächenspannung bleibt annähernd unverändert oder nimmt etwas ab.

Das positive kolloide Ferrihydroxyd müßte nach den bisherigen Erfahrungen durch Elektrolyte mit drei- oder vierwertigem Anion und einwertigem Kation oder durch Alkali in ein negatives Kolloid verwandelt werden können. Fügt man nun Natronlauge zu einer Lösung des positiven Kolloids, so tritt, wie Frank Pows³⁵⁾ beobachtete, Koagulation ein, weil die Potentialdifferenz unter einem bestimmten Grenzwert sinkt. Um das Eisenhydroxyd unter Vermeidung der Koagulation in ein negatives Kolloid umzuwandeln, muß man die positive Potentialdifferenz möglichst schnell in eine ziemlich hohe negative überführen, was man am besten durch Zusatz des Kolloides zu einer Lösung von Natriumhydroxyd erreicht, deren Konzentration höher ist als diejenige, welche die Koagulation bewirkt. Bei Zusatz von 20 ccm Kolloid zu 20 ccm 0,005-n. Natronlauge entsteht eine rotbraune Lösung mit einer Potentialdifferenz von etwa — 0,036 Volt bei 14°, und 15 ccm dieser Flüssigkeit geben bei Zusatz von 15 ccm 0,0075-n. Eisenchloridlösung eine beständige Lösung mit einer Potentialdifferenz von + 0,050 Volt. Der letztere Versuch erklärt, weshalb Eisenhydroxyd als positives Kolloid erhalten wird, da man es aus Eisenchlorid darstellt, das durch die Dialyse nicht vollständig entfernt wird. Zur direkten Darstellung des negativen Ferrihydroxyds fügt man

100 ccm 0,01-n. Eisenchloridlösung zu 150 ccm 0,01-n. Natronlauge hinzu; die Lösung hat eine Potentialdifferenz von — 0,042 Volt und wird sowohl bei der Dialyse, als auch beim Vermischen mit einer passenden, positiven Flüssigkeit koaguliert. Hierach hängt das Vorzeichen der Potentialdifferenz von dem anwesenden Elektrolyten ab. — A. Brossa und H. Freunlich³⁶⁾ studierten die Wechselwirkung zwischen Eiweißolen und anderen kolloiden Lösungen bei Anwesenheit oder auch bei möglichster Abwesenheit von Elektrolyten, benutzten dabei Albuminlösungen aus Rinderserum, die möglichst elektrolytfrei gemacht worden waren, und stellten folgende hauptsächlichsten Ergebnisse fest: 1. die Teilchen der Albuminlösung besitzen negative Ladung und werden durch Schwermetallsalze, wie Eisenchlorid, Zinksulfat und Quecksilberchlorid, nicht gefällt. 2. Die Fällbarkeit dieser Albuminlösungen durch ein positives Eisenhydroxydsol oder durch ein negatives Molybdändioxydsol nimmt um so mehr ab, je ärmer an Elektrolyten die Flüssigkeit ist; schließlich tritt nur eine ganz geringe Trübung auf, die sich bei weiterem Zusatz des fällenden Soles wieder löst. 3. Die Albumin-Eisenhydroxydteilchen von Albumin-Eisenhydroxydsolen — erhalten durch Mischen einer genügenden Menge von Eisenhydroxydsol mit sehr elektrolytarmer Albuminlösung — sind positiv geladen, aber merklich schwächer als die reinen Eisenhydroxydteilchen. Demgemäß verhält sich ein Albumin-Eisenhydroxydsol wie ein positives Suspensionskolloid, das in kleinen Konzentrationen von Elektrolyten gefällt wird, wobei die Natur der Anionen, ihre Wertigkeit und ihre Adsorbierbarkeit vor allem wichtig ist. Die zum Fällen nötigen Konzentrationen sind aber bei der geringen Ladung merklich kleiner als beim reinen Eisenhydroxydsol, das Albumino-Eisenhydroxydsol ist also empfindlicher geworden; es ist sensibilisiert, und seine Empfindlichkeit läßt sich noch weiter erhöhen, wenn man nachträglich noch Albuminlösung hinzusetzt. Bei höheren Elektrolytkonzentrationen werden die zuerst ausgeflockten Teilchen wieder peptisiert, und auch hierfür ist, wie bei der Peptisierung von Solen der Globuline, des Caseins usw., die Natur der Anionen besonders maßgebend, insofern als die höherwertigen und die organischen bereits bei sehr viel geringeren Konzentrationen ihre peptisierende Wirkung entfalten. Das Albumin ist nicht quantitativ an das Eisenhydroxyd gebunden, sondern verteilt sich zwischen diesem und der Lösung; es gilt nicht die einfache Absorptionsisotherme, sondern die aufgenommene Menge ist bei kleinen Albuminkonzentrationen dem Gehalte in der Lösung proportional, während bei höheren Konzentrationen ein Sättigungswert erreicht wird. 4. Wenn man, statt zum Albumin-Eisenhydroxydsole Elektrolyte hinzuzusetzen, umgekehrt elektrolythaltige Albuminlösungen mit Eisenhydroxydsol fällt, so gleichen sich die Verhältnisse weitgehend, vor allem was die Menge des an Eisenhydroxyd gebundenen Albumins betrifft.

Die kolorimetrische Untersuchung der Farbenänderungen der kolloiden Lösungen von Arsentrifluorid in Abhängigkeit von der Darstellungsweise und der Konzentration ergab N. Peskov³⁷⁾, daß die Änderung der Farbe in höherem Grade von der Verteilung der Teilchen des Kolloids im Raum, als von deren Größe abhängig ist. Die Lösung wird dunkler, wenn sich die Teilchen zu einzelnen Komplexen vereinigen, und parallel damit nimmt die Beständigkeit der Systeme ab, da eine derartige Vereinigung der Teilchen den ersten Schritt zur Koagulation bedeutet. Die Flüssigkeit wird andererseits blasser, bzw. farblos, wenn sich jedes Teilchen im dispersoiden Medium getrennt von den übrigen Teilchen befindet, und hier nimmt die Beständigkeit zu. Die farblose Flüssigkeit enthält nicht etwa eine molekulare Verbindung, sondern Arsentrifluorid, und die Teilchen befinden sich nicht etwa im krystalloiden Zustande, sondern im kolloiden. — Harry P. Corliss³⁸⁾ hat die Verteilung von kolloidalem Arsentrifluorid zwischen den beiden flüssigen

³³⁾ Kolloid-Z. 15, 202 [1914]; Chem. Zentralbl. 1915, I, 726. Vgl. auch Eugen Deiß, Kolloid-Z. 16, 16 [1915]; Chem. Zentralbl. 1915, I, 1106.

³⁴⁾ Z. anorg. Chem. 89, 210 [1914]; Chem. Zentralbl. 1915, I, 289.
³⁵⁾ J. Chem. Soc. 107, 818 [1915]; Chem. Zentralbl. 1915, II, 649.

³⁶⁾ Z. physikal. Chem. 89, 818 [1915]; Chem. Zentralbl. 1915, I, 1355.

³⁷⁾ J. russ. phys.-chem. Ges. 46, 1619 [1914]; Chem. Zentralbl. 1915, II, 117.

³⁸⁾ J. of Physical Chem. 18, 681 [1914]; Chem. Zentralbl. 1915, I, 421.

Phasen in dem System Wasser-Äther-Alkohol studiert und festgestellt, daß die Zusammensetzung der Phasen durch die Gegenwart des genannten Kolloids nicht beeinflußt wird. Kolloide Lösungen von Arsentrisulfid, welche Alkohol und Äther enthalten, sind durchsichtiger und werden weniger leicht von Salzen koaguliert als wässrige Lösungen. Flüssigkeiten, welche Wasser, Alkohol, Äther und Arsentrisulfid enthalten, verändern sich beim Stehen; der Betrag an Arsen, der nach der Koagulation mit Säure im Filtrat gefunden wird, nimmt zu, und der kolloide Teil, welcher in die obere, an Äther reichere Schicht übergeht, nimmt ab. Quantitative Messungen der Verteilung des Arsentrisulfids zwischen den beiden Phasen zeigten, daß das Verteilungsverhältnis sich kontinuierlich mit der Zusammensetzung der Phasen ändert, vorausgesetzt, daß ein und dasselbe Kolloidpräparat zur Verwendung kommt, und daß die Messungen unter denselben Versuchsbedingungen ausgeführt werden. Unter sonst gleichen Umständen nimmt derjenige Teil des Sulfids, welcher in die obere Schicht geht, mit steigender Konzentration des Sulfids ab.

Paul Ehrenberg und Guy Given³⁹⁾ stellten eine Suspension von durch 13 tägiges Auswaschen mit Wasser gereinigtem Ton in Wasser unter Zusatz von Ammoniak her und überließen sie 6 Monate lang der Ruhe. Dabei wurde tatsächlich eine kolloide, bei auffallendem Lichte opalisierende, bei durchfallendem Lichte ziemlich klare, etwas gelbliche Lösung erhalten, aus welcher sich beim Zentrifugieren, sowie beim Ausfrieren in flüssiger Luft nichts, dagegen nach Zusatz eines Fällungsmittels ein flockiger, grauweißlicher Niederschlag abschied. Der Kolloidton besitzt den Charakter eines Emulsoids und läßt sich durch Ultrafiltration als fast durchsichtige, gelbliche, an trockene Gelatine erinnernde, voluminöse Masse gewinnen, welche, mit wenig Wasser befeuchtet, stark klebende Eigenschaften aufweist.

H. Freundlich und A. Poser⁴⁰⁾ untersuchten die Adsorption von basischen und sauren Farbstoffen und von Salzen der Alkaloide und einiger Ptomaine in wässriger Lösung durch Fasertonerde, Bolus und Blutkohle. Die Ergebnisse ließen sich fast durchweg durch die gewöhnliche Adsorptionsisotherme ausdrücken; nur beim Strychnin-nitrat wurde in allen Fällen eine ausgesprochene Sättigung erreicht. Die vielfach gemachte Annahme, daß ein positives Adsorbens nur saure Farbstoffe, ein negatives nur basische adsorbiere, gilt nicht allgemein, denn die positive Tonerde adsorbiert basische Farbstoffe sehr merklich. Bei der Adsorption von Arsentrisulfid- und Eisenhydroxydsol durch Fasertonerde, Bolus und Blutkohle gilt die gewöhnliche Adsorptionsisotherme nicht. Das Adsorbens nimmt unabhängig von der Konzentration eine konstante Menge des gelösten Kolloids auf, und zwar Tonerde nur Arsentrisulfid, Bolus nur Eisenhydroxyd, Kohle beide. Es scheint sich dabei um ein Zusammentreffen entgegengesetzter geladener Teilchen ähnlich wie beim Ausflocken von Suspensionskolloiden zu handeln.

Der Bericht soll mit einem Hinweise auf die hübsche Beobachtung über die Durchbohrung von Glas mit elektrischen Funken und Strahlen, worüber G. Quinccke⁴¹⁾ berichtet hat, geschlossen werden. Die Emanationen von elektrischen Funken und von Metalldrähten, welche durch den Entladungsstrom einer großen Leydener Batterie geschmolzen, verdampft und zerstäubt werden, dringen stoffweise in Glas ein und schmelzen es, verbreiten sich in ihm wie Wasser in aufquellender Leimgallerte und bilden mit dem Glase periodisch ölartige Flüssigkeiten, welche verschieden schnell zu Schaumwänden erstarren. An der Oberfläche dieser Schaumwände entstehen Bruchflächen oder luftgefüllte Sprünge mit Newtonschen Farbenringen, wenn sich die Schaumwände und der Kern der von ihnen umschlossenen Schaumkammern beim Abkühlen und Erstarren verschieden stark zusammenziehen. [A. 11.]

³⁹⁾ Kolloid-Z. 17, 33 [1915]; Chem. Zentralbl. 1915, II, 1322.

⁴⁰⁾ Kolloid.-Beihefte 6, 297 [1914].

⁴¹⁾ Ann. der Physik [4] 48, 113 [1915]; Chem. Zentralbl. 1915, II, 1167.

Stimmen des Auslandes über die eigene und die deutsche Industrie. Die Fabrikation der organischen Farbstoffe durch die französische Industrie.

Von M. WAHL,

Professor an der Universität Nancy, Direktor der Poirier-Werke.
Öffentlicher Vortrag am 8. Mai 1915 in der Gesellschaft
zur Förderung der einheimischen Industrie.

(Abgedruckt im Bulletin des Sciences Pharmacologiques, Bd. 22,
Jahrg. 17, 334—351 [1915].) (Schluß von S. 178.)

Theoretisch läßt sich also nichts dagegen einwenden, daß man bei uns die Farbstofffabrikation aufnimmt, und zwar in vergleichbarem Maßstab mit Deutschland. Indessen stößt die Sache auf eine große praktische Schwierigkeit. Nichts ist einfacher, als Farbstoffe zu fabrizieren, welcher Gruppe sie auch angehören mögen; sei es Anthracenderivate, komplizierte Säurederivate des Naphthalins, Indigo usw. Es handelt sich aber nicht darum, sich mit der Fabrikation zu begnügen, man muß auch die Farbstoffe mit einem Gewinn, und wenn er noch so gering ist, verkaufen können; nun, um zu verkaufen, muß man auch in der Lage sein, die Ware zu gleichem oder niedrigerem Preise als die Konkurrenz anzubieten. Ich glaube nämlich nicht, daß man der Gefühlsfrage eine Wichtigkeit beimesse kann, die sie gar nicht besitzt. Wenn man auch annehmen kann, daß man infolge der Unpopulärität unserer Feinde nach dem Kriege mit einem gewissen Bedenken geschäftliche Beziehungen mit ihnen aufnehmen wird, so wäre es jedoch unbestritten, zuglauben, daß das persönliche Interesse früher oder später nicht die Oberhand nehmen wird. Man muß also unbedingt die Farbstoffe zu gleichen Preisen anbieten, wie die Deutschen. Es ist leicht einzusehen, daß es sich um eine schwierige Frage handelt; tatsächlich können die in Färbereien und Druckereien verwendeten Produkte in 2 Gruppen eingereiht werden:

1. die patentierten Produkte; 2. solche, die als Gemeingut zu betrachten sind.

Ein zur Verwendung geeignetes patentiertes Produkt ist insofern interessant, als man es zu einem Preise verkaufen kann, der einen großen Nutzen bringt, da ein Patent in Frankreich ein 15jähriges Monopol gewährt. Die Suche nach solchen Spezialitäten ist Aufgabe der wissenschaftlichen Betriebslaboratorien. Es ist dies eine schwierige und undankbare Aufgabe, da zurzeit die Erfindung eines Artikels, welcher in bezug auf Echtheit, Lebhaftigkeit, Löslichkeit, Billigkeit usw. befriedigen soll, eine Seltenheit ist. Es ist deshalb inzwischen notwendig, sich den allgemein zugänglichen Produkten zuzuwenden.

Ein solcher, der Allgemeinheit gehörender Farbstoff kann durch jedermann fabriziert werden, sein Verkaufspreis läßt aber nur einen beschränkten Gewinn zu. Um auf diesem Gebiete zu kämpfen, sind langwierige Versuche erforderlich, um die einfachsten Fabrikationsbedingungen festzustellen. Man muß selbst den Kampf mit solchen Problemen gemacht haben, um sich von ihrer ungeheuren Schwierigkeit Rechenschaft zu geben, welche gerade durch die Vollkommenheit der deutschen Fabrikationsmethoden und die intensive Tätigkeit der Deutschen verursacht ist.

Aber in den meisten Fällen reiht sich an diese Hauptfrage eine Unmenge von Nebenfragen, welche ebenfalls entschieden werden müssen: gemeint ist die Darstellung der notwendigen Zwischenprodukte.

Zum Beispiel: Nehmen wir an, man wollte einen Azofarbstoff fabrizieren, in dessen Zusammensetzung drei oder vier Zwischenprodukte eintreten, und um unseren Gedanken-gang klarzustellen, nehmen wir an, es handle sich um eine Diphenylbase, Benzidin oder Tolidin, ein oder zwei Säurederivate des Naphthalins und, gelegentlich, noch um einen vierten Bestandteil. Wollen wir uns unabhängig machen, so heißt es, alle diese Produkte herzustellen und dies unter ebenso vorteilhaften Bedingungen wie die Konkurrenz. Man