

Aus dem Gebiete der Kolloidchemie. Über Strukturlehre.

Von R. ZSIGMONDY.

Vorgetragen auf der Hauptversammlung in Hamburg am 10. Juni in der zweiten allgemeinen Sitzung.

(Eingeg. 14./6. 1922.)

In mindestens drei große Gruppen wird die künftige Lehre von den Kolloiden zerfallen: in die Strukturlehre, Kolloidphysik und Kolloidchemie im engeren Sinne.

Als Grundlage für eine erfolgreiche Behandlung sowohl der Kolloidchemie wie der Kolloidphysik ist aber die Strukturlehre anzusehen, deren weitestgehender Ausbau stets das Bestreben aller Kolloidforscher sein mußte.

Strukturlehre.

Nähere Vorstellungen über die Größe und die Beschaffenheit der in den Kolloidlösungen vorhandenen Teilchen hat man erst nach Ausbildung der Ultramikroskopie und Ultrafiltration bekommen. Durch Anwendung der Debye-Scherrerschen Methode der Röntgenaufnahme regellos orientierter Teilchen wurden unsere Kenntnisse in dieser Richtung in höchst willkommener Weise ergänzt; es werden aber noch sehr viele sorgfältige Untersuchungen erforderlich sein, um das bisher vorliegende Bild soweit zu vervollständigen, daß wir über die bei allen wichtigeren Kolloidsystemen auftretende strukturelle Mannigfaltigkeit eingehend unterrichtet sind.

Unsere Kenntnisse sind aber schon derart, daß es an der Zeit scheint, die Aufmerksamkeit durch eine kurze zusammenfassende Darstellung auf diesen Gegenstand zu lenken. Denn dort, wo früher nur ein Kontinuum oder grauer Nebel gesehen wurde, lösen sich die Raumelemente dieser Gebilde in eine Fülle von Einzelteilchen, über deren Beschaffenheit wir in bestimmten Fällen recht gut orientiert sind.

Nägels Theorie.

Ein Forscher, der durch unermüdliche Arbeit eine klare Vorstellung über die räumliche Beschaffenheit der Kolloide, Gallerten und Fasern zu gewinnen suchte, ist C. v. Nägeli.

Auf Grund eingehender Untersuchungen kam er zur Annahme, daß alle Kolloide aus kleinen, anisotropen Molekularaggregaten aufgebaut sind, die er Micelle nannte¹⁾. Die Doppelbrechung der Fasern erklärte er aus orientierter Lagerung dieser kleinen Kriställchen, die Isotropie der Gallerten aus der Annahme, daß die Micellen darin in unregelmäßiger Weise angeordnet sind.

Es muß Staunen erregen, wie weit Nägeli hier seiner Zeit vorausgeeilt war. Nicht nur, daß er die Faserstrukturen annähernd richtig erkannt hat, sein scharfer Beobachtungssinn führte ihn auch zu bestimmten Vorstellungen über die in den Kolloidlösungen enthaltenen Primär- und Sekundärteilchen, lange, bevor man die Mitte besaß, deren Existenz mit Sicherheit zu erweisen.

Seine scharfsinnigen Folgerungen fanden nicht die Anerkennung, die sie verdienten, bald wandte man sich ziemlich allgemein der Waben-theorie Bütschlis zu, die in mikroskopisch sichtbaren Waben die eigentlichen räumlichen Elemente, das Wesen der Gelstrukturen erblickte. Die wiederholten Versuche H. Ambronns, der Theorie Nægels Geltung zu verschaffen, fanden erst jüngst die Beachtung, die sie verdienen.

Die Grundannahmen Nægels müssen heute als für zahlreiche, wenn auch durchaus nicht für alle Kolloidsysteme gültig angesehen werden.

Primär- und Sekundärteilchen.

Schon die ersten ultramikroskopischen Beobachtungen an koagulierenden Hydrosolen führten zu den Begriffen Primär- und Sekundärteilchen, zuerst als α - und β -Teilchen bezeichnet²⁾.

Man erkannte, daß die unter Farbumschlag erfolgende Koagulation des roten kolloiden Goldes stets mit einer Verminderung der Teilchenzahl verbunden war. Die im Ultramikroskop grün erscheinenden Primärteilchen vereinigen sich dabei zu heller leuchtenden braunen Submikronen.

Amikroskopische rote Hydrosole ließen, während die Farbe der Sole in der Durchsicht allmählich in Blauviolett überging, winzige braune Goldteilchen an der Grenze der Sichtbarkeit erkennen, die mit der Zeit größer wurden. Man konnte auf diese Weise alle Abstufungen der Teilchen von den kleinsten Submikronen bis zu recht großen absetzenden Goldteilchen in brauner Farbe erhalten. Da bei der Herstellung der roten Goldsole und Rubingläser aber auch alle Abstufungen von Teilchen in grüner Farbe erhalten wurden, so ergab sich die Folgerung, daß zwei Arten von Goldteilchen existieren

müssen, die sich nicht durch die Masse des in ihnen enthaltenen Goldes, sondern durch ihre Raumerfüllung voneinander unterscheiden.

Die sowohl bei Rubingläsern wie bei Goldlösungen durchgeführten Zählungen führten zu dem Ergebnisse, daß sowohl grüne wie braune Goldteilchen gleicher Masse existieren, also Teilchen, die trotz gleichen Goldgehalts voneinander verschieden sind.

Die Tatsache, daß bei der Aggregation von grünen Goldteilchen, falls sie rein sind, stets braune entstehen, führte im Verein mit vielen anderen Beobachtungen zu der Schlußfolgerung, daß die letzteren durch flockenartigen Zusammentritt der ersten entstehen, daß also die braunen Teilchen nicht mit Gold massiv erfüllt sein konnten.

Wir haben also zu unterscheiden zwischen massiv erfüllten Teilchen (in roten kolloiden Goldlösungen die grünen Teilchen), die von den molekularen Dimensionen bis zu den Größen absetzender Suspensionen führen und den (braunen oder gelben) Aggregaten derselben.

W. Mecklenburg ist später bei der Zinnsäure auf ganz analoge Verhältnisse gestoßen und hat die Wörter Primär- und Sekundärteilchen eingeführt: neuerdings unterscheidet er beide Arten als Ein- und Vielteilchen³⁾.

In der Strukturlehre haben diese Begriffe zweifellos grundlegende Bedeutung, und man wird immer wieder auf sie zurückgreifen müssen. Es scheint mir daher vorteilhaft, zu ihrer Bezeichnung ganz eindeutige kurze Wörter zu wählen, von denen angenommen werden kann, daß sie später in die anderen Kultursprachen übergehen werden.

Ich möchte daher vorschlagen, die Primärteilchen kurz als Protone und die Sekundärteilchen als Polyone zu bezeichnen. Ich werde diese Wörter neben den schon eingeführten hier gebrauchen.

Protone oder Primärteilchen sind also kleine, ultramikroskopische Teilchen bestimmter Zusammensetzung, die mit der Materie des kolloid gelösten Stoffes massiv erfüllt sind oder so gedacht werden.

Polyone oder Sekundärteilchen aber sind die durch Zusammentritt der Protone entstehenden Aggregate, die also nicht massiv erfüllt sind.

Um die Begriffe klarzulegen, seien sie durch Zeichnungen veranschaulicht. Bei roten Goldlösungen haben wir z. B. Primärteilchen zwischen 1—40 $\mu\mu$ und darüber (Fig. 1).

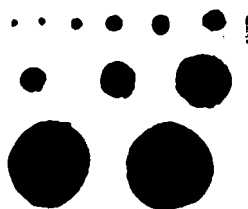


Fig. 1. Primärteilchen verschiedener Größe, wie sie in roten kolloiden Goldlösungen vorkommen, zur Veranschaulichung der Größenverhältnisse als Kugeln dargestellt⁴⁾.



Fig. 2. Sekundärteilchen (Polyone) verschiedener Größe aus kleinen Primärteilchen (Protone).

Die Größe der Primärteilchen läßt sich willkürlich variieren, wir kennen Hydrosole mit Teilchen von 2 $\mu\mu$ Lineardimension oder solche von 5, 10, 20, 40 $\mu\mu$ usw.

Durch Zusammentritt der Protone zu flockenartigen Aggregaten lassen sich Polyone verschiedener Größe herstellen, und aus jeder Art Protone eine Unzahl von Systemen verschiedenen Dispersitätsgrades (Beispiele in Fig. 2, 3 und 4).

Das Proton kann kristallin sein wie beim kolloiden Golde, aber auch amorph-fest oder flüssig (z. B. im kolloiden Quecksilber). Das Micell Nægels ist ein kristallines Proton.

Es sei hier noch besonders hervorgehoben, daß beim Zusammentritt von Protonen nicht immer Polyone entstehen. Die flüssigen Primärteilchen vereinigen sich öfter in der Art, daß neue größere Tröpfchen entstehen. Wir werden darauf zurückkommen. Kristalline Protone können sich gleichfalls durch Sammelkristallisation zu größeren Kriställchen direkt vereinigen. Dieser Fall tritt allerdings bei der gewöhnlichen Elektrolytkoagulation in der Regel nicht ein.

Eine Verminderung des Dispersitätsgrades kann also in zwei verschiedenen Weisen erfolgen: durch Zusammentritt der Protone zu Polyonen und durch Zusammenwachsen der Protone selbst zu größeren Teilchen derselben Art.

³⁾ Mitteilungen a. d. Materialprüfungsamt z. Berlin-Lichterfelde 1919, Heft 1 u. 2.

⁴⁾ Die wahre Gestalt der primären Goldteilchen ist noch nicht mit Sicherheit ermittelt. Wahrscheinlich sind es in roten Hydrosolen meist Würfel oder Oktaeder. Über das Raumgitter, in dem die Atome angeordnet sind, sind wir aber gut unterrichtet.

¹⁾ C. v. Nägeli, Stärkekörner, 1858. Theorie der Gärung, München 1879.
²⁾ Zsigmondy, Zur Erkenntnis der Kolloide, Jena 1905, S. 13. Die Bezeichnung Primär- und Sekundärteilchen wurde zuerst von W. Mecklenburg gebraucht. Zeitschr. f. anorg. Chem. 74, 262 [1912].

Man erkennt sofort, daß nur die zweite Art der Dispersitätsverminderung zu einer wirksamen Verkleinerung der Gesamtoberfläche führt; durch die erste Art der Teilchenvergrößerung wird die Gesamtoberfläche nur in dem Maße verringert, als die Einzelteilchen dabei zur Berührung kommen. Dabei vermindert sich die Gesamtoberfläche nur in verschwindend kleinem Maße.

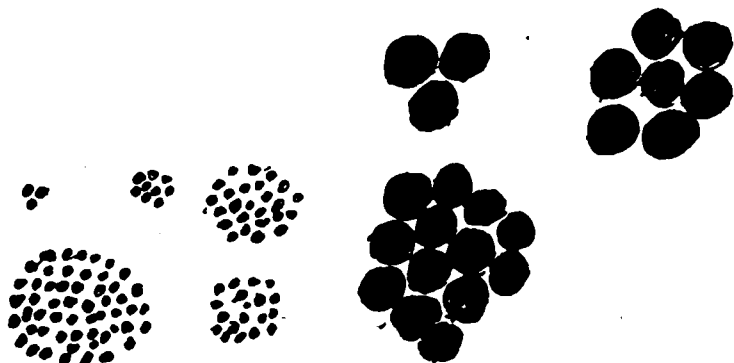


Fig. 3. Sekundärteilchen verschiedener Größe aus Protonen.

Die kristallinen Protone sind keineswegs immer isodimensional (Kugeln, Würfel, Oktaeder u. dgl.), häufig finden sich Blättchen oder Stäbchen in den Kolloidlösungen. Fig. 5 stellt solche stäbchenförmige Protone dar, wie sie im kolloiden Vanadinpentoxid, in Lösungen von Benzopurpurin oder Seifenlösungen sehr häufig vorkommen. Durch



Fig. 5.

Zusammenschluß der Stäbchen zu Aggregaten entstehen sehr flüssigkeitsartige Polyone, die als Elemente vieler Gelstrukturen öfter auftreten (Bachmann, Seifengele, Ostermann, Vanadinpentoxid u. a.) (Fig. 6).

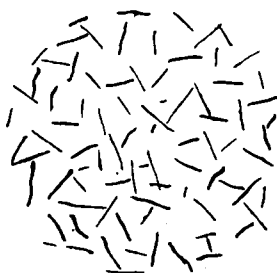


Fig. 6.

Eigenschaften, welche von den Abständen der Protone innerhalb der Polyone abhängen.

Viele Eigenschaften hängen von den Teilchenabständen ab. Wenn z. B. je 20 Protone gleicher Größe sich zu einem Polyon vereinigen, so kann man, je nach den Abständen der Primärteilchen innerhalb der Sekundärteilchen, selbst wenn Konzentration, Zusammensetzung, Temperatur des Sols dieselben sind, doch zu recht verschiedenen Systemen gelangen.

Auffällige Unterschiede in der Farbe, dem Trübungsgrade, der Viskosität, Peptisierbarkeit und anderen Eigenschaften hängen ab vom Teilchenabstand innerhalb der Sekundärteilchen.

Durch Untersuchung von goldhaltigen Gelatinehäutchen sind Kirchner und Zsigmondy schon vor Jahren auf mikroskopische, gelatinehaltige Polyone aus Gold gestoßen, die durch Auflösung in heißem Wasser wieder in die ursprünglichen Protone zerfielen. Jedes mikroskopische Polyon bestand aus vielen hundert bis tausend Primärteilchen und zeigte ein interessantes Farbenspiel. Das in der Durchsicht blaue Teilchen wurde bei Befeuchten mit Wasser rot und nach dem Eintrocknen sofort wieder blau. Beim Anfeuchten quillt die Gelatine, wodurch die Protone voneinander entfernt werden, was den Farbumschlag von Blau nach Rot zur Folge hat. Der Abstand der Primärteilchen innerhalb der Sekundärteilchen ist also auf die Farbe des Komplexes, der im Mikroskop als ein Einzelteilchen erscheint, von Einfluß.

Noch überraschender und im gleichen Sinne zu deuten ist der Farbumschlag von Rot in Blau und von Blau in Rot, der in Gold-Kaseingemischen durch Säure und Alkali hervorgebracht wird.

Sind die Goldteilchen durch Flüssigkeit oder zwischengelagerte farblose Teilchen anderer Kolloide getrennt, so bleibt der Farbumschlag bei der Koagulation aus (Cassiuscher Purpur).

Flüssige Primärteilchen.

Der Aggregatzustand der Protone scheint nicht von wesentlichem Einfluß auf das Allgemeinverhalten der Hydrosole zu sein, falls sie kein Lösungsvermögen für das Dispersionsmittel besitzen; eine Besonderheit der flüssigen Primärteilchen besteht

allerdings in ihrem Bestreben, sich sehr leicht zu größeren derselben Art zu vereinigen. — Jedermann weiß, wie schwer es ist, Öle in reinem Wasser zu emulgieren. Sofort nach dem Umschütteln beginnt die Entmischung, kleinere Tröpfchen vereinigen sich zu größeren, und bald ist die ganze Emulsion wieder in zwei flüssige Schichten geschieden. Ein ähnliches Vereinigungsbestreben der kleinen Primärteilchen zu größeren dürfte auch der auffallenden Unbeständigkeit des kolloiden Quecksilbers zugrundeliegen, das nur bei Gegenwart von Schutzkolloiden einigermaßen haltbar wird.

Durch energisches Durchmischen mit Maschinenkraft gelingt es allerdings auch, feinere Ölzertheilungen herzustellen. Besonders geeignet dafür ist die Kolloidmühle von Plauson⁵⁾.

G. Wiegner⁶⁾ hat bereits 1911 durch Emulgieren von reinem Olivenöl und destilliertem Wasser im Laval-Emulsor recht beständige Emulsionen hergestellt, deren Teilchenzahl und -größe ultramikroskopisch bestimmt und die Einwirkung von Elektrolyten auf diese Systeme festgestellt.

Nach F. G. Donnan⁷⁾ können verdünnte, recht beständige Emulsionen durch lange fortgesetztes Schütteln von reinen Kohlenwasserstoffen mit reinem Wasser in Quarzgläsern erhalten werden; dieselben besitzen alle charakteristischen Eigenschaften der sogenannten „Suspensionskolloide“; ihre Stabilität wird durch Elektrolyte gerade so beeinflusst wie die der letztgenannten Systeme⁸⁾.

Zur Herstellung einer konzentrierten beständigen Emulsion ist in der Regel ein dritter Stoff erforderlich, der die Wiedervereinigung der getrennten Tröpfchen verhindert. Sofern diese Stoffe die Grenzflächenspannung stark erniedrigen und sich an der elektrischen Aufladung beteiligen, begünstigen sie die Zerteilung des Öls im Wasser; das Wesentliche ihrer Wirkung besteht aber in der Verhinderung der Wiedervereinigung der Öltröpfchen zu größeren Primärteilchen. Schutzkolloide, insbesondere aber die Alkalisalze der höheren Fettsäuren, wirken in hohem Maße emulsionsbegünstigend. — Zuweilen entstehen in derartigen Gemischen schaumähnliche, flüssigkeitsgefüllte Gebilde, auf die aber hier nicht weiter eingegangen werden soll. Auch kommt es vor, daß koagulierende feine Emulsionen ihre Tröpfchen flockenartig zusammenlagern, ohne daß Vereinigung zu Primärteilchen stattfindet. Auch das Phänomen der Inversion⁹⁾ von konzentrierten Emulsionen soll hier nicht weiter besprochen werden.

Vacillone.

Eine Teilchenart, die weder mit Protonen noch mit Polyonen identisch ist, wollen wir als Vacillone bezeichnen; sie findet sich in den Lösungen im kritischen Gebiet.

Es gibt viele Flüssigkeiten, die bei niedrigen Temperaturen teilweise ineinander löslich sind, sich aber bei höheren Temperaturen vollständig miteinander mischen. Bei allmählich gesteigerter Temperatur nähern sich die Werte der Zusammensetzung der beiden sich berührenden Schichten, d. h. die beiden Lösungen werden einander immer ähnlicher, und schließlich werden sie identisch, vollkommen mischbar. Solche Flüssigkeitspaare sind z. B. Phenol und Wasser, Isobutylalkohol und Wasser, Amylen und Anilin usw. Jedem dieser Flüssigkeitspaare entspricht eine bestimmte Temperatur, die kritische, bei deren Überschreitung vollständige Vermischung eintritt.

Bei der Abkühlung der Mischungen beobachtet man eine zunächst leichte, sodann zunehmende Opaleszenz, die sich in unmittelbarer Nähe der kritischen Temperatur zu intensiver milchiger Trübung allmählich steigert; kurze Zeit darauf tritt vollständige Entmischung ein.

Die physikalisch-chemischen Eigenschaften dieser Mischungen sind eingehend in Lehr- und Handbüchern der physikalischen Chemie behandelt, so daß darauf verwiesen werden kann. Uns interessieren hier nur deshalb die Mischungen im kritischen Gebiete, weil sie eine gewisse Ähnlichkeit mit lyophilen Kolloiden aufweisen, auf die D. Konow¹⁰⁾, später auch W. Ostwald hingewiesen hat; für die Strukturlehre kommt insbesondere eine interessante ultramikroskopische Untersuchung eines Schülers von Konow, W. v. Lepkowski in Betracht: Bei der Abkühlung von Gemischen von Amylen (Trimethyläthylen) und Anilin (mit 46 Mol.-% Anilin) zeigen sich oberhalb des kritischen Punktes 14,5° C im Kardioid-Ultramikroskop die folgenden Erscheinungen: Zunächst dunkles Gesichtsfeld mit bereits sichtbarem Kreis in der Mitte; beim Abkühlen zunehmendes Hellerwerden des Kreises; kurz vor der Entmischung lebhaftes Flimmern der ganzen Masse, herrührend von außerordentlich kleinen Partikeln; zunehmende Deutlichkeit der winzigen, in kolossaler Geschwindigkeit bewegten Teilchen, Ausbildung feiner Strömungen als Vorstufe zur plötzlich eintretenden Tröpfchenbildung (Ausbildung mikroskopischer Tröpfchen).

⁵⁾ Ztschr. f. angew. Chem. 34, 469 u. 473 [1921]. Chemiker-Ztg. 1920, Nr. 90. Durch mechanische Zerteilung gelingt es aber nicht, so feine Teilchen herzustellen, wie sie in den eben beschriebenen Goldlösungen enthalten sind.

⁶⁾ Kolloidchem. Beihefte 2, Heft 6—7 [1911].

⁷⁾ General Disc. held by the Faraday Soc. und the Phys. Soc. of London 1921, p. 17.

⁸⁾ Dasselbe hat Wiegner schon vorher gezeigt. (Anm. 2.)

⁹⁾ Die Umkehr von Dispersionsmittel und disperser Phase; die letztere, z. B. Öl (in Wasser), wird zum Dispersionsmittel und Wasser die disperse Phase. Das spielt in der Margarinefabrikation eine wichtige Rolle (Vgl. z. B. W. Clayton, Gen. Disc. Farad. Soc. 1921, p. 23; S. S. Bhatnagar ib. p. 27.

¹⁰⁾ Drudes Annal. 10, S. 360—392 [1903].

Es ist die kritische Temperatur der Entmischung (Milchtrübe) erreicht. Je nach dem Gang der Kühlung traten mit einem Male entweder einzelne Tröpfchen hervor, so daß man sie beim Entstehen zählen konnte, oder mehrere zusammen als ein Konglomerat von Tröpfchen, die, wenn die Temperatur noch tiefer fiel, sich zu größeren vereinigten.

Bei langsamerer Abkühlung konnte an Stellen, wo ein Tropfen sich bildete, eine örtliche Zickzackbewegung der Tropfenoberfläche beobachtet werden; die Trennungsflächen der beiden Phasen traten mit der Kühlung allmählich schärfer hervor, bis die Tröpfchen als blendend leuchtende Kreise erschienen.

Höchst interessante Erscheinungen kann man auch bei der Erwärmung der entmischten Lösung beobachten: die Oberfläche der Tropfen bekommt eine kolossale Beweglichkeit, ein Flimmern und Fortschleudern von kleinen Submikronen findet statt, die Grenzfläche wird undeutlich, die Tropfen werden kleiner und verschwinden endlich.

Noch deutlicher werden die Erscheinungen, wenn etwas Amylen verdunstet ist. Da kann man beobachten, wie zwei Tropfen in Vereinigung begriffen sind, man kann das langsame Zusammenfließen derselben durch Erwärmen unterbrechen, die Konturen und Flimmerbewegung verschwinden sehen und dann durch Abkühlung die beiden Tropfen an derselben Stelle wieder auftreten lassen.

Diese Phänomene sind ganz anderer Art, als sie bei der Entmischung kolloider Lösungen, etwa bei der Gallertbildung, eintreten. Die beiden Phasen bleiben in allen Stadien tropfbar flüssig und haben zunächst nahezu dieselbe Zusammensetzung.

Eine Eigentümlichkeit ist es insbesondere, durch welche also sich diese Gebilde von den bisher besprochenen unterscheiden: die beiden Bestandteile der Flüssigkeitspaare sind ineinander zu einem beträchtlichen Grade als Kristalloide löslich. Dabei nimmt die gegenseitige Löslichkeit mit der Temperatur zu, so daß die sich berührenden Phasen ihre Zusammensetzung fortwährend durch Austausch von Molekülen ändern. Bei der kritischen Temperatur ist die Zusammensetzung der beiden Phasen nahezu identisch, und bei höheren geben sie eine fast homogene Lösung.

Bei Protonen findet ein solcher Austausch nicht statt; sie behalten ihre Zusammensetzung¹¹⁾. — Wollte man die Moleküle der Bestandteile dieser Mischungen als Protone ansehen, so würden in den submikroskopischen Tröpfchen Polyone sehr wechselnder Zusammensetzung vorliegen.

Der Begriff Primärteilchen sollte aber nicht so sehr erweitert werden, daß er die Kristalloidmoleküle miteinschließt, sondern höchstens auf solche Moleküle, die groß genug sind, Pergamentmembranen nicht zu durchdringen. Auch erscheint es zweckmäßig, diese vorübergehend entstehenden Tröpfchen, die stetem Wechsel in der Zusammensetzung und Größe unterliegen, als einen besonderen Typus von Teilchen zu unterscheiden; wir wollen sie daher kurz als Vacillone bezeichnen.

Ob solche Vacillone in der Kolloidchemie eine bedeutende Rolle spielen? Es ist keinesfalls leicht, sie zu fassen. Am ehesten dürften den Vacillonen ähnliche Gebilde in ternären Systemen auftreten (z. B. bei Harzlösungen in Alkohol + Wasser; Gelatine in Wasser + Alkohol u. dgl.), in Fällen also, wo zwei Bestandteile unbegrenzt mischbar sind, der dritte aber nur in einem derselben löslich ist. In der Harzlösung würde also Harz der dritte Bestandteil sein, der, indem er durch Wasser ausgeschieden wird, einen Teil des Alkohols festhält; so könnten Teilchen entstehen, bei denen Alkohol und Wasser die variierenden Bestandteile sind. Es ist aber nicht unmöglich, daß auch in binären Systemen Vacillone auftreten.

Wir haben also zu unterscheiden zwischen flüssigen Primärteilchen unveränderlicher Zusammensetzung (Protone), die in echten Emulsionen vorkommen, und Tröpfchen variabler Zusammensetzung der Lösungen im kritischen Gebiet, den Vacillonen. Diesen verwandt sind die noch komplizierteren Teilchen der ternären Gemische.

In diesem kurzen Vortrage konnte ich nur einige Grundbegriffe kurz besprechen, die für die künftige Kolloidchemie von fundamentaler Bedeutung sind. Es handelt sich hier nicht um Phantasiegebilde, sondern um Vorstellungen, die auf Grund der Erfahrung gewonnen wurden. Bei einer Anzahl von kolloiden Systemen sind wir schon recht gut über die Natur der in ihnen enthaltenen Teilchen orientiert. So wissen wir schon recht genau Bescheid über die Natur des kolloiden Goldes, der Zinnsäure, des Cassiusschen Purpurs; auch das kolloide Vanadinpentoxid, ferner Schwefel- und manche andere Hydrosole sind in dieser Richtung gut untersucht.

Die kurzen Ausführungen des heutigen Vortrags werden einen Begriff geben von der ungeheuren Mannigfaltigkeit, die allein auf die Struktur der Teilchen zurückzuführen ist. Unvergleichlich größer wird diese Mannigfaltigkeit noch bei Berücksichtigung der elektrischen Ladung der Teilchen und der chemischen Eigenart der einzelnen Hydrosole. Das Studium der elektrischen Ladungen hat zu einem neuen Mizellbegriff geführt, über den ich an anderer Stelle¹²⁾ eingehend berichtet habe.

Wenn die Komplikation bei den Kolloiden auch eine außerordentlich große ist, so verfügen wir heute doch über eine Anzahl von Methoden, die uns in den Stand setzen, ihre Mannigfaltigkeit zu entwirren. [A. 147.]

¹¹⁾ Von einer minimalen Löslichkeit, die theoretisch vorausgesetzt wird, wollen wir hier absehen.

¹²⁾ Über einige Fundamentalbegriffe der Kolloidchemie II. Ztschr. f. phys. Chem., Bd. 101, S. 92 [1922].

Zur Kohlenoxydabsorption mittels salzsaurer Cuprochloridlösung, unter Verwendung eines Reduktionsmittels.

Von Ing. ALFRED KROPP, Wien.

(Eingeg. 27./5. 1922.)

Im Chemischen Zentralblatt vom Jahre 1920, Bd. IV, Heft Nr. 2, Seite 26 (14. Juli 1920) finde ich, verspätet, ein Referat einer Arbeit von Francis C. Krauskopf und L. H. Purdy¹⁾: „Eine praktische Methode zur Herstellung einer salzsäuren Lösung von Cuprochlorid zum Gebrauch bei Gasanalysen“. Die Verfasser stellen in einfacher Weise die Cuprochloridlösung so dar, daß sie eine salzsäure Lösung von Cuprichlorid mit so viel von einer konzentrierten Lösung von Stannochlorid versetzen, bis Entfärbung und somit vollständige Reduktion des Cuprisalzes zu Cuprochlorid eingetreten ist. Das in der Lösung anwesende Stannichlorid ist auf die Kohlenoxydabsorption ohne Einfluß.

Damit werde ich auf meine Arbeiten des Studiums der Kohlenoxydabsorption mittels Kupferchloridlösungen, die ich in der zweiten Hälfte 1916 und dann 1917 mit praktischen Versuchen im chemischen Laboratorium der Poldihütte, Tiegelgußstahlfabrik, Kladno, ausführte, erinnert. Die Arbeiten führten unter anderem auch dazu, absorptionsfähigere oder haltbarere salzsäure wie auch ammoniakalische Kupferchloridlösungen herzustellen, und mehrfache Versuche zeigten, daß für salzsäure Cuprochloridlösung das Stannochlorid als dauerndes Reduktionsmittel und Calciumchlorid als ausfällendes Mittel bei ammoniakalischen Cuprochloridlösungen am geeignetsten sind. Die beiden anderen Chemiker am obengenannten Laboratorium Robert Wehrich und später Emil Keck, benutzten bereits so zugerichtete Lösungen, und ich sammelte zu der Zeit eine Reihe von Resultaten, die in Kurven dargestellt, gegenüber den Werten von alten Lösungen recht gute Vergleichsbilder boten. Ich selbst hielt dieses praktische Ergebnis nicht für so wichtig, um sie in Fachzeitschriften zu veröffentlichen, hole dies aber, angesichts obengenannter Veröffentlichung nach.

Bei der salzsäuren wie auch ammoniakalischen Cuprochloridlösung sinkt der Grad der Absorptionsfähigkeit, von der Kohlenoxydaufnahme oder -anlagerung abgesehen, auch in dem Maße, als sich die Lösung oxydiert. Gelegenheiten zur Oxydation sind vielfach vorhanden. Das Salz selbst, das zur Herstellung der Lösung dient, besteht nur in ganz frischem Zustande quantitativ aus Cuprochlorid, gelagertes Salz, ganz besonders von geöffneten Flaschen, enthält stets kleinere oder größere Mengen von Cuprisalzen. Dies kann man bei der Herstellung der salzsäuren Lösung daran erkennen, daß die Lösung nicht farblos, sondern hell- bis dunkelgelbgrün wird. Da die Auflösung auch noch an der Luft vorgenommen wird, tritt eine weitere Oxydation ein. Wird die Lösung auf Vorrat hergestellt, so werden diese Oxydationsvorgänge in der Weise wieder rückgängig gemacht, daß man die oxydierte Lösung mit metallischem Kupfer in Form von Kupferspänen bei dauernder Einwirkung dieser auf die Lösung reduziert. Durch schwache Erwärmung wird die Reduktion beschleunigt. Wird die Lösung jedoch aus den Vorratsflaschen in die Pipetten gefüllt, so tritt wieder eine merkliche Oxydation ein, die mit der Verwendung der Lösung bei der Analyse weiter fortschreitet, hervorgerufen nicht durch das zu untersuchende Gas, welches ja keinen Sauerstoff mehr enthalten darf, als vielmehr dadurch, daß die Pipetten nicht so dicht schließen, um die Luft völlig abzuhalten.

Diesem Übelstand wollte ich zunächst dadurch abhelfen, daß ich kleine Kupferspiralen in die Pipetten, soweit dies möglich war, einsetzte. Die Einwirkungsdauer des metallischen Kupfers auf die Lösung war aber zu kurz, um die oxydierte Lösung bis zur Neuverwendung wieder völlig zu reduzieren. Dagegen war Zinnchlorür äußerst wirksam. Die salzsäure Kupfersalzlösung entfärbte sich sofort oder nach einiger Zeit, je nach dem Oxydationsgrade, nach Zusatz einer entsprechenden Menge von Stannochlorid. Durch vielfache Versuche konnte ich einen merkbaren schädlichen Einfluß des zugesetzten Stannochlorids bei den Kohlenoxydgasabsorptionen nicht beobachten, wohl konnte ich aber feststellen, daß die Lösungen für Kohlenoxyd absorptionskräftiger blieben und sich langsamer verbrauchten.

Um eine weitere Oxydation der Cuprosalzlösung durch den Luft-sauerstoff während des Arbeitens hintanzuhalten, setzte ich stets einen Überschuß von Stannochlorid der Lösung zu. Auch ein Überschuß von Stannochlorid zeigte keinen nachteiligen Einfluß.

In den umstehenden zwei Schaubildern will ich einmal die Absorptionsfähigkeit einer salzsäuren Cuprochloridlösung, die auf gewöhnliche Art hergestellt wurde, und das andere Mal die Absorptionsfähigkeit einer salzsäuren Cuprochloridlösung, die mit einem Zusatz von Stannochlorid zugerichtet wurde, darstellen. Die linienmäßig eingezeichneten Resultate sind das Mittel aus recht zahlreichen Untersuchungen. Analysiert wurde stets Generatorgas folgender durchschnittlicher Zusammensetzung:

¹⁾ F. C. Krauskopf und L. H. Purdy, Journ. Ind. and Engin. Chem. 12, 158—161. 1. 2. [1920], 26. 5. [1919] Madison, Wisconsin Univ.