

Zeitschrift für angewandte Chemie

44. Jahrgang, S. 541—556

Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 463

27. Juni 1931, Nr. 26

Fortschritte der Capillar- und Kolloidchemie seit 1923. II.*

Von Dr. G. LINDAU und Dr. K. SÖLLNER,

Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.

(Eingeg. 12. Mai 1931.)

Das Interesse der kolloidchemischen Forschung hat sich von der reinen Sammlung und Beschreibung der Erscheinungen, mindestens in den entwicklungsbestimmenden Arbeiten, abgewandt. Die wichtigen neuen phänomenologischen Tatsachen sind die Früchte neuer Methoden, die überwiegend analytischen Charakter tragen.

Im Mittelpunkt des Interesses steht einmal die Frage des stofflichen Aufbaues der Kolloidteilchen, zum anderen die nach Wesen und Wirkung der Kräfte, die die Stabilität bzw. das typisch kolloidchemische Verhalten disperser Systeme bestimmen.

Die derzeit charakteristischen Forschungsrichtungen lassen sich wesentlich in vier Gruppen gliedern: Arbeiten, in denen der Versuch gemacht wird, kolloidchemische Phänomene an einfachen Modellsystemen zu studieren; Untersuchungen an kolloiden Systemen, die vornehmlich deren chemischen Charakter zum Gegenstand haben; schließlich optische und röntgenographische Arbeiten, die die Formart und Struktur sowie die Gestalt der Micellen zu bestimmen suchen. Eine vierte Gruppe betrifft im wesentlichen die Anwendung kolloidchemischer Methoden zur Klärung des speziellen Verhaltens gewisser disperser Systeme: der hochmolekularen Naturstoffe.

Ein großer Teil der an Modellsystemen durchgeführten Arbeiten stammt aus dem Zürcher Laboratorium G. Wiegners. Vor allem seien die Untersuchungen über den Verlauf der Koagulation genannt. Die grundlegenden Ansätze für den Verlauf der Koagulation elektrokratischer (hydrophober) Sole hat v. Smoluchowski entwickelt und für homodisperse Systeme in Übereinstimmung mit den Tatsachen berechnet. Die Koagulationsgeschwindigkeit kolloider Systeme wird durch den Ladungszustand der Teilchen und die Zahl ihrer wirksamen Zusammenstöße bestimmt. Für die letztere ergibt sich für homodisperse Sole eine Wahrscheinlichkeitsfunktion, deren Wert von der Konzentration der Teilchen, nicht aber deren Größe abhängt. H. Müller¹⁾ erweiterte die Theorie auf polydisperse Systeme. Hier können sowohl Teilchen gleicher wie verschiedener Größe zusammentreten. Der letztere Fall hat nun nach Müller eine wesentlich höhere Wahrscheinlichkeit, d. h. die Koagulationsgeschwindigkeit in polydispersen Systemen ist gegenüber der in homodispersen erhöht, und zwar (in gewissen Grenzen) um so mehr, je stärker die Unterschiede der Teilchengrößen im polydispersen System sind. — Eine zweite von Müller gegebene Erweiterung der Smoluchowskischen Theorie trägt den besonderen Verhältnissen in sedimentierenden Systemen Rechnung. In nichtsedimentierenden Systemen ist die Brown'sche Bewegung die alleinige Ursache von Zusammenstößen der Teilchen („perikinetische“ Koagulation). Bei größeren Teil-

chen ist die Brown'sche Bewegung schwächer, die Neigung des Systems zur Sedimentation erhöht. In polydispersen sedimentierenden Systemen führt nun die Bewegung der Teilchen in Richtung der Schwerkraft zu zusätzlichen Zusammenstößen zwischen Teilchen verschiedener Größe, und damit zur Koagulation. Diese Art der Koagulation durch gerichtete Bewegung nennt Wiegner „orthokinetische“ Koagulation. Für sie gab Tuorila²⁾ die Theorie. Er berechnete den Koagulationsverlauf von Systemen der verschiedensten Konzentrationen und Teilchengrößen, ferner dasjenige Verhältnis der Teilchenradien, für das die Koagulationsgeschwindigkeit maximal ist, sowie den Einfluß der relativen Häufigkeit der einzelnen Teilchengrößen auf die Koagulationsgeschwindigkeit und endlich die Bedingungen, unter denen orthokinetische und perikinetische Koagulationen gleichzeitig verlaufen. Die theoretischen Überlegungen stimmen sehr gut überein mit den Messungen der Koagulationsgeschwindigkeit von polydispersen Suspensionen und Solen, die ebenfalls im Zürcher Laboratorium umfassend und gründlich durchgeführt wurden³⁾.

Schließlich erweiterte Müller⁴⁾ seine Vorstellungen noch auf Systeme mit ausgesprochen nichtkugeligen Teilchen. Er zeigte, daß eine Anlagerung nichtkugeliger Teilchen aneinander stets bevorzugt an den Stellen stärkster Krümmung auftritt. Die Wahrscheinlichkeit des Zusammentreens solcher Teilchen ist unter sonst gleichen Bedingungen erhöht gegenüber der für Teilchen Kugelform.

Die Verfolgung des Koagulationsvorganges in Solen durch Auszählung der Teilchen im Ultramikroskop wurde von Tuorila⁵⁾ und Wiegner⁶⁾ sorgfältig durchgearbeitet; in Suspensionen läßt er sich durch Bestimmung der Sedimentationsgeschwindigkeit verfolgen. So bestimmte Sallinger⁷⁾ die Koagulation homogener Quarzsuspensionen in Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration und fand die Schulze-Hardy'sche Regel bestätigt. Krauß und Rüger⁸⁾ suchten die Ladungsänderung von Quarzteilchen bei Elektrolytzusatz zu bestimmen, indem sie die Suspension auf eine geneigte Quarzfläche sedimentieren ließen und den Neigungswinkel ermittelten, bei dem die Quarzteilchen auf dieser Fläche abzugleiten beginnen. Diese Methode wurde von v. Buzágh⁹⁾ weiterentwickelt. Er untersuchte den Zusammenhang zwischen der Größe

²⁾ Tuorila, Kolloidchem. Beih. 24, 1 [1927].

³⁾ Anm. Eine interessante Anwendung der Theorie ist die Deutung der merkwürdigen Erscheinung der Ausbildung charakteristischer Schichtungen in langsam sedimentierenden Suspensionen. Tuorila, Kolloidchem. Beih. 24, 102 [1927]. Vgl. auch Krauß, ebenda 25, 378 [1927].

⁴⁾ H. Müller, Kolloidchem. Beih. 27, 223 [1928]. Wiegner u. Marshall, Ztschr. physikal. Chem. 140, 1, 39 [1929].

⁵⁾ Tuorila, Kolloidchem. Beih. 22, 191 [1926].

⁶⁾ Wiegner u. Russell, Kolloid-Ztschr. 52, 1, 189 [1930].

⁷⁾ Sallinger, Kolloidchem. Beih. 25, 353 ff. [1927].

⁸⁾ Krauß u. Rüger, ebenda 25, 314 [1927].

⁹⁾ v. Buzágh, Kolloid-Ztschr. 52, 46 [1930].

des kritischen Abreißwinkels und der Aufladung der Quarzteilchen. Nur in besonderen Fällen fand er einen einfachen Zusammenhang der beiden Größen, meist trat die Hydratation der Quarzteilchen als komplizierender Faktor hinzu. Das gleiche ergaben andere Versuche, in denen v. Buzágh¹⁰) Quarzpulver in einer kleinen Kammer auf eine ebene Quarzplatte sedimentieren ließ und nach Umdrehen der Kammer die Zahl der Teilchen bestimmte, die hängend an der Quarzplatte haften blieben. Der Wert dieser Untersuchungen liegt vornehmlich in der Tatsache, daß für das Haften der Quarzteilchen die gleichen Gesetzmäßigkeiten gelten wie für die Koagulation hydrophober Sole. Die Methode von Störz¹¹), der die Filtration von Quarzpulver in Elektrolytlösungen durch ein grobes Sandgerüst maß, beruht auf gleicher Grundlage. Er fand, daß mit abnehmender Ladung der Teilchen der im Filter verbleibende Anteil zunahm. Auch hier bestätigte sich die Schulze-Hardy'sche Regel. Wo. Ostwald¹²) untersuchte das Filtrationsvermögen von Niederschlägen und Schlämmen und dessen Beeinflussung durch Elektrolyte. Bei der Koagulation solcher Niederschläge nimmt ihr Filtrationsvermögen stark zu, so daß man aus der Filtrationsgeschwindigkeit Schlüsse auf Veränderungen des als Filter benutzten Materials ziehen kann. Ostwald¹³) wendete diese Methode zur Untersuchung der koagulierenden Wirkung von Elektrolyten auf Torf an. Aus seinen und den späteren sorgfältigen Versuchen von Stadnikoff¹⁴) ergaben sich wichtige technische Verfahren zur Trocknung des Torfes.

v. Buzágh¹⁵) zeigte an Quarzpulver, im Anschluß an ältere Untersuchungen, daß die Sedimentvolumina mit zunehmender Entladung der Teilchen zunehmen, da die entladenen Teilchen bei der Sedimentation aneinander haften und deshalb nicht zu einer dichteren, räumlich an sich möglichen Packung zusammensinken. Zwischen der Größe des Sedimentvolumens und der erwähnten Haftfähigkeit¹⁶) besteht weitgehende Symbasie. Komplizierend tritt auch hier die Solvatation sowohl bei Pulvern merklicher Quellbarkeit als auch bei solchen nicht quellbaren hinzu, deren Teilchenradius der Dicke der Solvathülle kommensurabel ist. Ostwald und Halle¹⁷) untersuchten die Sedimentvolumina grober Suspensionen in verschiedenen organischen Flüssigkeiten und fanden eine Antibasie zwischen der Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeit und der Sedimentthöhe, die sie mit der von der Dielektrizitätskonstante abhängigen Dicke der Solvathülle erklären (Lyosorption).

Die aufladende Wirkung adsorbiertcr Substanzen führt häufig bei geeigneten Bodenkörpern zu deren kolloider Lösung (Peptisation). Wo. Ostwald¹⁸)

¹⁰) v. Buzágh, Kolloid-Ztschr. 47, 370 [1929].

¹¹) Störz, Kolloidchem. Beih. 25, 319 [1927].

¹²) Wo. Ostwald, Kolloid-Ztschr. 36, 46 [1925]; dort weitere Literaturangaben.

¹³) Wo. Ostwald u. A. Steiner, Kolloidchem. Beih. 21, 97 [1925].

¹⁴) Stadnikoff, „Torschemische Untersuchungen“, Leipzig 1930. Es sei auf diese sehr umfassenden Untersuchungen über Torf und seine technischen Verwertungsmöglichkeiten besonders hingewiesen. (Im Auszug vgl. Kolloidchem. Beih. 30, 197, 297 [1930]; 31, 59 [1930].

¹⁵) v. Buzágh, Kolloidchem. Beih. 32, 114 [1931]; dort auch weitere Literaturangaben.

¹⁶) Vgl. v. Buzágh, Fußnoten 9 und 10.

¹⁷) Ostwald u. Halle, Kolloidchem. Beih. 29, 354 [1929].

¹⁸) Wo. Ostwald, Kolloid-Ztschr. 41, 163 [1927]; 43, 249 [1927].

und v. Buzágh¹⁹) kamen bei der quantitativen Untersuchung der Erscheinung zur Aufstellung der sogenannten Bodenkörperregel: Bei gegebener Menge des Peptisators hängt die peptisierte Menge von der Menge des vorhandenen Bodenkörpers ab, und zwar steigt sie mit steigender Konzentration des letzteren bis zu einem Maximum, um dann wieder abzunehmen. Diese Regelmäßigkeit hat sich für die verschiedenen Typen von Peptisationen (Adsorptions- und Dissolutionspeptisation, Emulgieren) bestätigt²⁰). Maßgebend für die peptisierte Menge ist die Adsorption des Peptisators und die dadurch hervorgerufene Aufladung. Bei maximaler Aufladung ist die Peptisation maximal. Die Bodenkörperregel ist also dem Wesen nach identisch mit der bekannten Tatsache, daß die Stabilität von Kolloiden an die Anwesenheit geringer Mengen von Elektrolyten gebunden ist, während größere Mengen flockend wirken. Daß es bei Peptisationsvorgängen offenbar nicht immer allein auf die Adsorption des Peptisators ankommt, zeigen Versuche von v. Buzágh²¹).

March²²) hat die allgemeinen Stabilitätsbedingungen von Kolloiden vom thermodynamischen Standpunkt aus diskutiert. Er kommt zu dem Schluß, daß die thermische Bewegung und die Aufladung auch gemeinsam nicht ausreichen, um kolloide Systeme im thermodynamischen Sinne zu stabilisieren. Entweder muß man annehmen, daß auch hydrophobe Teilchen von einer Solvathülle umgeben sind, oder daß sich das Sol in einem Zustand des Ungleichgewichtes befindet, d. h. langsam koaguliert (wobei die Koagulationsgeschwindigkeit allerdings so gering sein kann, daß die Sole praktisch stabil sind).

Schon McBain hatte gezeigt, daß sich das Verhalten mancher Kolloide, besonders der hemikolloiden Substanzen, wie Seifen, recht befriedigend erklären läßt, wenn man sie als Elektrolyte auffaßt, deren eines Ion kolloide Dimensionen hat. Im Anschluß an diese Arbeiten und auf Grund der Ergebnisse eigener umfassender physikalisch-chemischer Untersuchungen an Proteinen wurde Pauli dazu geführt, die Vorstellung des Kolloidelektrolyten auf die Gesamtheit der kolloiden Lösungen auszudehnen. Während die ältere Vorstellung die Aufladung der Micelle dadurch entstanden ansieht, daß diese die stabilisierenden Ionen adsorbiert, faßt Pauli die Micelle selbst als ein vielwertiges Ion von kolloiden Dimensionen nach Art eines Werner'schen Komplexsalzes auf, dessen zugehörige, entgegengesetzt geladene Ionen mehr oder weniger frei beweglich (dissoziiert) die Micelle umgeben (Gegenionen). Er gelangt so zur Aufstellung stöchiometrischer Beziehungen zwischen der Menge der die Micellen aufbauenden Substanz und den aufladenden Ionen. Seine Vorstellungen stützen sich auf zahlreiche systematische Untersuchungen an verschiedenen Solen, in denen er die Verteilung der aufladenden Elektrolyte zwischen Micellen und Dispersionsmittel aus analytischen, potentiometrischen und konduktometrischen (Leitfähigkeits)-Messungen berechnet. (Bei reinen Kolloidelektrolyten

¹⁹) v. Buzágh, ebenda 41, 169 [1927]; 43, 215 [1927].

²⁰) v. Buzágh, ebenda 43, 220 [1927]. Ostwald u. Mitarbeiter, ebenda 43, 225, 227, 233 [1927]; 50, 65 [1930]. v. Neunstein, ebenda 41, 183 [1927]; 43, 241 [1927]. Ostwald, ebenda 49, 188 [1929].

²¹) v. Buzágh, ebenda 46, 178 [1928]. Die Bodenkörperregel gibt also eine praktische Anleitung für die bei der Herstellung kolloider Lösungen mittels Peptisation einzuhalten den Bedingungen.

²²) March, Ann. d. Physik, 4. Folge, 84, 605 [1927]; Kolloid-Ztschr. 45, 97 [1928].

läßt sich die Konzentration bzw. Aktivität der Gegenionen in geeigneten Fällen direkt elektromotorisch messen.) Als Kolloidäquivalent bezeichnet er die Anzahl der auf eine freie Ladung entfallenden Moleküle der Micellsubstanz (Elektroäquivalent nach Zsigmondy). Weiterhin übertrug er die Begriffe und Methoden der klassischen Elektrochemie auf kolloide Systeme und charakterisiert diese durch Leitfähigkeit, Dissoziationsgrad, Wanderungsgeschwindigkeit (Ionenbeweglichkeit) und die elektromotorische Wirksamkeit der Ionen. Die Oberflächenreaktionen werden als Spezialfälle des Massenwirkungsgesetzes aufgefaßt. Schließlich sucht Pauli auf eine Anregung von Bjerrum²³⁾ hin die Theorie der starken Elektrolyte auf Kolloide anzuwenden, d. h. er benutzt die Begriffe des Leitfähigkeits-, Aktivitäts- und osmotischen Abweichungskoeffizienten. — Es ist klar, daß man auf Grund der Paulischen Vorstellungen das einzelne Sol durch eine Reihe exakt messbarer physikalisch-chemischer Größen charakterisieren kann, eine Analyse, die weiter geht, als die bisher übliche Charakterisierung von Solen durch ζ -Potential (elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit) und Koagulationswert. — Es gelingt so, die Kolloidchemie formal der Elektrochemie unterzuordnen. Der Rahmen der vorliegenden Betrachtung gestattet nicht, auf die zahlreichen Arbeiten des Paulischen Laboratoriums sowie die anderer Autoren in dieser Richtung im einzelnen einzugehen. Die wesentlichen theoretischen und experimentellen Ergebnisse sind in dem Buche von Pauli-Valkó, „Elektrochemie der Kolloide“, zusammengefaßt²⁴⁾. Erwähnt sei ferner eine Untersuchungsreihe von Rabinowitsch und Mitarbeitern²⁵⁾, die mittels konduktometrischer und elektrometrischer Messungen die bei Elektrolytzusatz stattfindenden Ionenaustauschvorgänge untersuchten und zu charakteristischen Beziehungen gelangten. Ein interessanter Fall, in dem sich die Vorstellungen Paulis auch an grobdispersen Systemen bestätigten, ist der von Wiegner und Pallmann²⁶⁾ gefundene und eingehend untersuchte sogenannte Suspendierungseffekt. Sie fanden bei der elektrometrischen wie auch inversometrischen Aciditätsmessung in Suspensionen in einer großen Zahl verschiedener Aufschlämungen charakteristische Unterschiede der Acidität der Suspension gegenüber der des Dispersionsmittels nach der Sedimentation. Je nach der verwendeten Substanz ist die Suspension jeweils mehr oder weniger sauer als das Dispersionsmittel. Die genannten Autoren sehen in dieser Erscheinung die Wirkung der den Kolloidionen zugehörigen Gegenionen, in den untersuchten Fällen H^+ und OH^- . Entsprechend tritt bei Elektrolytzusatz infolge von Austauschadsorption eine Säuerung bzw. Alkalisie-

²³⁾ Bjerrum, Erg. d. exakten Naturwiss. 5, 125 [1926].

²⁴⁾ Wo. Pauli u. E. Valkó, Elektrochemie der Kolloide, Wien 1929. Von neueren Arbeiten seien ferner erwähnt: Pauli u. Valkó, Ztschr. physikal. Chem. 121, 161 [1926]. Frisch, Pauli u. Valkó, Biochem. Ztschr. 164, 401 [1924]. Pauli u. Engel, Ztschr. physikal. Chem. 126, 247 [1927]. Pauli u. E. Schmidt, ebenda 129, 199 [1927]. Eirich u. Pauli, Kolloidchem. Beih. 30, 113 [1930]. Pennycuick, Ztschr. physikal. Chem. A. 148, 413 [1930]. Thomas u. Whitehead, Journ. physical Chem. 35, 27 [1931].

²⁵⁾ Rabinowitsch u. Mitarbeiter, „Über die Elektrolytkoagulation der Kolloide“, Ztschr. physikal. Chem., Bd. 116, 131, 133, 143.

²⁶⁾ Pallmann, Kolloidchem. Beih. 30, 334 [1930]. Wiegner, Kolloid-Ztschr. 51, 49 [1930]. Ferner auch Bruns u. Wanjan, Ztschr. physikal. Chem. A. 151, 97 [1930]. Einen entsprechenden Suspendierungseffekt für Chlorionen fand Behrens (Kolloid-Ztschr. 52, 61 [1930]).

rung des Dispersionsmittels auf, gleichzeitig verringert sich die Größe des Suspendierungseffektes.

Die an die Paulischen Gedankengänge anknüpfenden Untersuchungen zeigen die außerordentliche Kompliziertheit der meisten bisher untersuchten kolloiden Systeme. Um so mehr müssen die Bemühungen erwähnt werden, möglichst reine, d. h. elektrolytarme Sole herzustellen. So gewannen Freudlich und Wossnessensky²⁷⁾ durch Schütteln von Eisenpentacarbonyl mit verdünntem Wasserstoffsuperoxyd ein rotbraunes, klares, beständiges, schwach positives Eisenoxydsol, das praktisch lediglich Kohlensäure als stabilisierenden Elektrolyten enthält. Sorum²⁸⁾ stellt durch Heißdialyse von Ferrichloridlösungen ebenfalls ein fast elektrolytfreies Sol her. In beiden Fällen sind die Sole außerordentlich hydrophob und lassen sich, ähnlich wie Zsigmondy an Goldsolen und Freudlich²⁹⁾ an sehr reinen CuO-Solen beobachteten, durch Schütteln oder Rühren koagulieren³⁰⁾. Diese als mechanische Koagulation bezeichnete Erscheinung dürfte auf dem Zusammentreten der Teilchen in den Flüssigkeitsoberflächen beruhen. Schütteln oder Rühren dienen nur zu dauernd erneuter Bildung ausgedehnter Oberflächen. Thiessen und Kandlaky³¹⁾ erzeugten durch Hydrolyse von Chromäthylat ein neutral reagierendes, positives Hydrosol von Chromoxydhydrat, Thiessen und Körner³²⁾ ein schwach negatives Eisenoxydsol auf analoge Weise aus Ferriäthylat. Charakteristisch war auch hier die hohe Elektrolytenempfindlichkeit.

Technisch von Bedeutung wird in steigendem Maße die mechanische Herstellung von Kolloiden. Eine Übersicht über die verschiedenen Arten mechanischer Zerkleinerung geben z. B. Chwala³³⁾ und Travis³⁴⁾. Eine Darstellung der Methoden zur Solherstellung gibt Reitstötter in Liese-

gangs kolloidchemischer Technologie.

Eine besondere Art von Systemen, die man bisher als kolloid angesehen hat, sind die sogenannten Pyrosole, die Lösungen von Metallen in Schmelzen ihrer Salze. Die ältere Auffassung, daß es sich hier um eine kolloide Verteilung des Metalls handele, konnte durch neuere Untersuchungen weitgehend widerlegt werden. Eitel und Lange³⁵⁾ stellten ultramikroskopisch fest, daß die Schmelzen optisch leer sind, d. h. mindestens keine Teilchen von mehr als 2×10^{-6} cm Dmr. enthalten. Magnus und Heymann³⁶⁾ kamen durch Ermittlung des Verteilungsgleichgewichtes des Metalls zwischen der Schmelze und einem anderen flüssigen Metall als zweiter Phase zu dem Schluß, daß Pyrosole offenbar atomare Lösungen des Metalles darstellen.

²⁷⁾ Freudlich u. Wossnessensky, Kolloid-Ztschr. 33, 222 [1923].

²⁸⁾ Sorum, Journ. Amer. chem. Soc. 50, 1263 [1928].

²⁹⁾ Freudlich u. Basu, Ztschr. physikal. Chem. 115, 203 [1925].

³⁰⁾ Freudlich u. Kroch, ebenda 124, 155 [1926]. Freudlich u. Loebmann, Kolloidchem. Beih. 28, 391 [1929]. Stark, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 2730 [1930].

³¹⁾ Thiessen u. Kandlaky, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 182, 425 [1929].

³²⁾ Thiessen u. Körner, ebenda 180, 115 [1929].

³³⁾ Chwala, „Zerkleinerungschemie“, Kolloidchem. Beih. 31, 222 [1930].

³⁴⁾ Travis, Mechanochemistry and The Colloidal Mill, New York 1928.

³⁵⁾ Eitel u. Lange, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 171, 168 [1928].

³⁶⁾ Magnus u. Heymann, Naturwiss. 17, 931 [1929]. Heymann u. Friedländer, Ztschr. physikal. Chem. A. 148, 177 [1930].

Traube und Mitarbeiter³⁷⁾ beobachteten bei der Auflösung vieler, besonders schwer löslicher Salze, daß der Auflösungsvorgang nicht unmittelbar zu molekularer Verteilung führt, sondern mindestens teilweise über ein kolloides Zwischenstadium: Submikronen; diese besitzen zuweilen eine überraschende Beständigkeit, ja vielfach hat es den Anschein, daß es sich hier um Gleichgewichte zwischen echt gelöstem, kolloidem und makrokristallinem Anteil handelt.

Für die Bestimmung der Teilchengröße in kolloiden Lösungen hat Svedberg³⁸⁾ in der Ultrazentrifuge eine ausgezeichnete Methode entwickelt. Das Prinzip der technisch sehr komplizierten Apparatur beruht auf der Erzielung extrem hoher Zentrifugalfelder (bis zum 200 000fachen der Erdschwere). In solchen Feldern zeigen kolloide Lösungen eine beschleunigte Sedimentation, die sich durch Messung der Lichtabsorption oder des Brechungsindex der Lösungen während des Zentrifugierens verfolgen läßt. Die Auswertung des Sedimentationsgleichgewichtes oder der Sedimentationsgeschwindigkeit gestattet die Berechnung der Teilchengröße, falls keine elektrischen Kräfte (Teilchenladung) die Sedimentation beeinflussen. Neben der Größenbestimmung gestattet die Methode auch die Entscheidung, ob ein System mono- oder polydispers ist, und im letzteren Falle die Ermittlung der Verteilungskurve. Die meisten künstlich hergestellten Kolloide erwiesen sich als heterodispers. — Auf dem Gebiete der anorganischen Kolloide hat die Ultrazentrifuge vorerst nur den Wert einer rein analytischen Methode. Zu wesentlich neuen Erkenntnissen führte ihre Verwendung bei den hochmolekularen Naturstoffen, auf die weiter unten eingegangen werden soll.

Einen wesentlichen Fortschritt in der Kenntnis der Morphologie kolloider Systeme brachten Arbeiten, die röntgenographische und optische Methoden zur Untersuchung von Kolloiden heranzogen und zu brauchbaren Hilfsmitteln des Kolloidchemikers entwickelten. Die röntgenographische Bestimmung der Formart und in gewissen Fällen der Größe kolloider Teilchen gelingt mittels Debye-Scherrer-Diagrammen. Derartige Aufnahmen lassen sich an ultrafiltrierten oder eingetrockneten, zu Stäbchen gepreßten Koagulen und Gelen oder an den frei durch die Aufnahmekammer fließenden Solen direkt machen³⁹⁾. Böhm u. a.⁴⁰⁾ untersuchten eine große Zahl kolloider Systeme. Als kristallin erwiesen sich die Sole der Metalle (Au, Ag) und vieler Oxyde (CuO). Häufig tritt erst beim Altern der Präparate Kristallisation ein, so bei Eisen-, Aluminiumoxyd, Vanadinpentoxyd, Cer-, Zirkon-, Thor-dioxyd. Das obenerwähnte Eisencarbonylsol besteht überwiegend aus Teilchen von Goethit (FeO[OH]). In gewissen Fällen läßt sich aus der Linienbreite der Diagramme mit recht großer Sicherheit auf die Teilchengröße schließen⁴¹⁾; so gelang es zu zeigen, daß bei der Koagulation von Goldsolen die zunächst gefällten lockeren Aggregate (Sekundärteilchen) sehr rasch zu größeren Kristallchen zusammenwachsen (Sammelkristallisation).

³⁷⁾ Traube u. v. Behren, Ztschr. physikal. Chem. 138, 85 [1928]; Kolloid-Ztschr. 47, 45 [1929]. Traube, Ztschr. Elektrochem. 35, 626 [1929].

³⁸⁾ Svedberg, Kolloid-Ztschr. 51, 10 [1930]; „Kolloidchemie“, Leipzig 1925.

³⁹⁾ Mark, Kolloid-Ztschr. 37, 351 [1925].

⁴⁰⁾ Vgl. Böhm, ebenda 42, 276 [1927]; dort auch Literaturangaben.

⁴¹⁾ Zsigmondy, „Kolloidchemie“, 3. oder 4. Auflage.

Der Kristallisationszustand der Kolloidteilchen hängt von den Herstellungsbedingungen in hohem Maße ab. Haber⁴²⁾ nimmt an, daß die Formart der entstehenden Teilchen durch den Wettbewerb einer Häufungs- und einer Ordnungsgeschwindigkeit bestimmt wird. Je nach den Entstehungsbedingungen und der Natur der Substanzen überwiegt die eine oder die andere, und man erhält entsprechend mehr amorphe oder kristalline Teilchen.

Gestattet die Röntgenanalyse also die Entscheidung, ob kolloide Partikeln amorph oder kristallin sind, so erlaubt sie keine Aussage über die Gestalt solcher Teilchen. Hier muß die optische Analyse einsetzen. Das Vorhandensein formanisotroper (d. h. stäbchen- oder blättchenförmiger) Teilchen in kolloiden Systemen kann sich in einer entsprechenden optischen Anisotropie (Doppelbrechung, Doppelbeugung [Dityndallismus], Doppelabsorption [Dichroismus]⁴³⁾) äußern. Optische Anisotropie läßt sich vielfach an Einzelteilchen nachweisen. Sie zeigen bei ultramikroskopischer Beobachtung das sogenannte Funkelphänomen⁴⁴⁾, das auf der (durch die Brown'sche Bewegung verursachten) Änderung der Lage des Teilchens zum einfallenden Licht und damit seiner Lichtabbeugung beruht. Szegvari⁴⁵⁾ verwendet zur Beleuchtung einen Kardiodikondensor und eine verstellbare Azimudblende und erreicht durch die so erzielte einseitige Beleuchtung eine Verstärkung des Effektes. —

Ein Sol, das aus anisotropen Teilchen besteht, wird sich normalerweise, d. h. bei völlig regelloser Verteilung der Teilchen als Ganzes isotrop verhalten; Anisotropie tritt auf, sobald eine irgendwie regelmäßige Anordnung der Teilchen zustande kommt, was bekanntlich durch mechanische, elektrische oder magnetische Kräfte gelingt⁴⁶⁾, soweit nicht überhaupt eine freiwillige Strukturbildung (siehe w. u.) eintritt. Auf die Einzelheiten der sehr komplizierten optischen und kristallographischen Verhältnisse sowie die apparativen Besonderheiten muß hier verzichtet werden. Wir begnügen uns mit dem Hinweis auf eine Reihe zusammenfassender Darstellungen⁴⁷⁾. Es hat sich gezeigt, daß fast alle hydrophoben Kolloide anisotrop sind; sogar Gold- und Silbersole, deren Teilchen sich röntgenographisch als dem regulären System zugehörig erweisen, zeigen Strömungsdoppelbrechung und -dichroismus⁴⁸⁾. Der Nachweis der Anisotropie läßt sich so empfindlich gestalten, daß sie noch festzustellen ist bei Farbstofflösungen, die so verdünnt sind, daß eine Farbe kaum noch erkennbar ist. Vanadinpentoxydsole zeigen Strömungsdoppelbrechung noch in Konzentrationen von einigen millionstel Prozent. Eingehende Untersuchungen über

⁴²⁾ Haber, Ber. Dtsh. chem. Ges. 55, 1717 [1923].

⁴³⁾ Vgl. die neuen Lehr- und Handbücher der Physik.

⁴⁴⁾ Diesselhorst, Freundlich u. Leonhardt, Elster-Geitel-Festschrift 1915, 453. Freundlich, Ztschr. Elektrochem. 22, 27 [1916].

⁴⁵⁾ Szegvari, Ztschr. physikal. Chem. 112, 277 [1924]. In neuerer Zeit sind eine Reihe weiterer Ergänzungen und Verbesserungen der Ultramikroskope im Handel erschienen, über die die Prospekte der großen optischen Werkstätten Auskunft geben.

⁴⁶⁾ Vgl. Fußnote 47.

⁴⁷⁾ Zocher, Kolloid-Ztschr. 37, 336 [1925]. Freundlich, Protoplasma 2, 278 [1927]; Ber. Dtsh. chem. Ges. 61, 2219 [1928]; Colloid Symposium Monograph 2, 46 [1926]; Trans. Faraday Soc. 23, 614 [1927]. Ambronn u. Frey, Das Polarisationsmikroskop, Leipzig 1926.

⁴⁸⁾ Björnsdahl, Diss. Upsala 1924. E. Wiegel, Kolloid-Ztschr. 53, 96 [1930].

den Dichroismus von Farbstofflösungen röhren von Zocher und Jacoby⁴⁹) her⁵⁰).

Wie oben angedeutet, kann es in kolloiden Systemen gelegentlich zu freiwilligen Strukturbildungen kommen, d. h. die Teilchen sind in genügend konzentrierten Solen im Gleichgewicht zu regelmäßig geordneten Schwärmen oder Schichten zusammengelagert. Derartige Sole wurden von Freudlich und Zocher Taktosole genannt. Am Vanadinpentoxysol wurde diese Erscheinung besonders eingehend untersucht⁵¹). Im Polarisationsmikroskop erscheinen in diesem Falle die Strukturen als spindelförmige, doppelbrechende Aggregate, die sich bei ultramikroskopischer Betrachtung als aus parallel geordneten, stäbchenförmigen Teilchen aufgebaut erweisen. Diese freiwilligen Strukturen ähneln in ihrem Verhalten den sogenannten mesomorphen Phasen. Sie lassen sich durch Schütteln völlig zerstören und bilden sich beim Stehen in kurzer Zeit zurück.

Eine andere Art freiwilliger Strukturbildungen sind die sogenannten Schillerschichten, wie sie z. B. bei der langsamen Hydrolyse von Ferrychloridlösungen unter geeigneten Bedingungen spontan entstehen. Die Hydrolysenprodukte sind basisches Ferrichlorid und Goethit. Letzterer bildet sehr dünne plättchenförmige Teilchen, die sich am Boden des Gefäßes in Schichten von solcher Regelmäßigkeit absetzen, daß Licht infolge der Interferenz in prachtvollen Schillerfarben reflektiert wird. Die Schillerfarbe hängt vom Abstand der Schichten voneinander ab, der seinerseits durch Temperatur, Hydrolysegrad (Acidität) und Konzentration der Lösung bestimmt ist⁵²). Ähnliche Strukturen finden sich bei sedimentierten Wolframtrioxysolen⁵³).

Eine besondere Art erzwungener Anisotropie von festen Oberflächen beschreiben Zocher und Coper⁵⁴). Durch Reiben läßt sich die Oberfläche fast aller fester anorganischer wie organischer Stoffe anisotrop machen; der Nachweis der Anisotropie gelingt mit Hilfe der orientierten Ablagerungen von Methylenblau und anderen Farbstoffen, die an solchen Oberflächen beim Eintrocknen von deren Lösungen entstehen. Ein anderer Fall erzwungener Anisotropie ist die dichroitische Silberabscheidung in natürlichen Fasern, die Berkemann, Boehm und Zocher⁵⁵) beschreiben.

Eine weitere optische Methode zur Analyse kolloider Systeme, deren Theorie allerdings erst für Sole mit nicht metallischen Teilchen entwickelt ist, stellt die von Gans und Lange⁵⁶) ausgearbeitete

Depolarisationsmessung dar. Das von kolloiden Teilchen seitlich abgebeugte Licht (Tyndall-Licht) ist teilweise polarisiert. Der Grad der Polarisation hängt außer von der Schichtdicke wesentlich von der Zahl, Gestalt und Größe der Teilchen ab, so daß man durch Bestimmung des nicht polarisierten Anteils des abgebeugten Lichtes (Depolarisation) auf diese Größen in gewissem Umfange zurückschließen kann. Es scheint, daß die Depolarisationsmessung auch bei komplizierteren kolloiden Systemen (Eiweißlösungen) gelegentlich mit Erfolg verwendbar ist⁵⁷).

Den Zusammenhang von Teilchengröße und Farbe hat Wiegel⁵⁸) systematisch an Silbersolen untersucht, die er nach einem Keimverfahren mit fast beliebiger Teilchengröße herstellte. Die fast homodispersen Sole (Teilchengröße von $10 \text{ m}\mu$ bis zu mikroskopischen Silberkristallchen) zeigen sehr spektralreine, intensive Farben, die mit wachsender Teilchengröße in der Durchsicht von Gelb über Rot nach Blau und Grün gehen, während die Aufsichtsfarben fast völlig komplementär sind. Seine Versuche bestätigen in gewissem Umfang die von Mie für kugelige und von Gans⁵⁹) für nicht-kugelige metallische Teilchen entwickelte Theorie über den Zusammenhang von Teilchengröße und Farbe⁶⁰). An einer Reihe von Farbstoffsolen konnte Ostwald⁶¹) ebenfalls einen ausgesprochenen Zusammenhang zwischen Farbe und Dispersitätsgrad nachweisen.

Über die allgemeinen Stabilitätsbedingungen von Emulsionen, besonders die Phasenumkehr bei Elektrolytzusatz, liegt eine Reihe von Arbeiten vor. Bhatnagar⁶²) bestimmte mittels Leitfähigkeitsmessungen den Umkehrpunkt von Öl/Wasseremulsionen, die Seifen als Emulgatoren enthielten, in Abhängigkeit von der Konzentration zugesetzter Elektrolyte. Die Wichtigkeit der Ionen und die Abhängigkeit der zur Emulsionsumkehr erforderlichen Elektrolytkonzentration vom Mengenverhältnis der beiden Phasen äußert sich hier in völlig analoger Weise wie bei der Koagulation lyophober Kolloide. Die von Bhatnagar entwickelten Vorstellungen stimmen mit der älteren Auffassung von Clowes weitgehend überein. Weichherz⁶³) wies nach, daß der Emulgator stets auch in erheblichem Maße in der Ölphase löslich ist, ferner, daß für Stabilität und Umkehr von Emulsionen neben der Adsorption des Emulgators in den Phasengrenzen seine Verteilung zwischen den beiden Phasen von Bedeutung ist. Er nimmt an, daß die Moleküle des Emulgators in der Grenzschicht stets merklich mit solchen beider Phasen solvatisiert sind. Diese Annahme geht über die Vorstellungen von Bhatnagar wie auch über die von Langmuir-Harkins⁶⁴) (die die Stabilität der Emulsionen aus der Orientierung der Emulgatormoleküle in der Grenzschicht erklären) hinaus und gestattet, soweit man sieht, in den untersuchten Fällen eine befriedigende Erklärung der Verhältnisse. Phänomenologisch bemerkenswert sind Emulsionen von ausgeprägter Buntfarbigkeit, die Bhatnagar⁶⁵) herstellte. Hier sind Dispersionsmittel und disperse Phase an sich farblos. Die Färbung der Emulsion beruht auf der Verschiedenheit des Brechungsindex der beiden Komponenten für

⁵⁷) Ettisch, Sachsse u. B. Lange, Biochem. Ztschr. 230, 93 [1931].

⁵⁸) Wiegel, Kolloid-Ztschr. 53, 96 [1930]; dort weitere Literaturangaben.

⁵⁹) Gans, Ann. d. Phys. (IV) 47, 270 [1915].

⁶⁰) Überraschend ist die außerordentliche Intensität der Farben, die noch Silbermengen von 10^{-7} g absolut zu erkennen gestattet.

⁶¹) Ostwald u. Rudolf, Kolloidchem. Beih. 30, 416 [1930].

⁶²) Bhatnagar, Kolloid-Ztschr. 28, 206 [1921]; Journ. chem. Soc. London 117, I, 542 [1920]; 119, 61, 1760 [1921].

⁶³) Weichherz, Kolloid-Ztschr. 47, 133 [1929]; 49, 158 [1929].

⁶⁴) Harkins, Ztschr. physikal. Chem. 139, 647 [1928].

⁶⁵) Bhalla, Bhatnagar, Yajnik, Kolloid-Ztschr. 43, 366 [1927].

⁴⁹) Zocher u. Jacoby, Kolloidchem. Beih. 24, 365 [1927].

⁵⁰) In engem Zusammenhang mit den genannten Untersuchungen steht eine Entdeckung von Zocher u. Coper (Ztschr. physikal. Chem. 132, 313 [1928]): sie fanden, daß bei Belichtung von Photochloriden mit zirkular polarisiertem Licht Silber entsteht, das gleichzeitig zirkularen Dichroismus und zirkulare Doppelbrechung, d. h. optische Aktivität, zeigt. Es ist dies der erste Fall, in dem durch physikalische Mittel optische Aktivität erzeugt werden konnte. Die Bedeutung der Versuche liegt darin, daß sie eine Möglichkeit bieten, die primäre Entstehung optisch aktiver Stoffe in der Natur zu verstehen (Byk, Naturwiss. 13, 17 [1925]). Zocher u. Coper, Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss., Berlin 1925, 426.

⁵¹) Szegvári, Ztschr. physikal. Chem. 112, 295 [1924]. Zocher, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 147, 91 [1925]. Zocher u. Jacobsohn, Kolloid-Ztschr. 41, 220 [1927]; Kolloidchem. Beih. 28, 167 [1929].

⁵²) Zocher, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 147, 91 [1925]. Zocher u. Heller, ebenda 186, 75 [1930].

⁵³) Zocher u. Jacobsohn, l. c., Fußnote 49.

⁵⁴) Zocher u. Coper, Ztschr. physikal. Chem. 132, 295 [1928].

⁵⁵) Berkemann, Boehm u. Zocher, ebenda 124, 83 [1926]. ⁵⁶) Lange, ebenda 132, 1 [1928].

Licht verschiedener Wellenlängen, d. h., von dem eingestrahlten weißen Licht gehen nur diejenigen Anteile ungehindert durch die Emulsion, für die beide Phasen die gleiche Brechung haben, während die anderen Anteile mehr oder weniger vollständig abgebeugt und gestreut werden (Christiansen-Effekt⁶⁶). Auf eine zusammenfassende Darstellung der Emulsionen sei noch hingewiesen⁶⁷).

Die Untersuchung des Verhaltens lyophiler Kolloide ist besonders in Hinsicht auf die Probleme der hochmolekularen Naturstoffe in Sol- und Gelzustand von allgemeinster Bedeutung. Kruyt, Bungenberg de Jong und Mitarbeiter⁶⁸) prüften an einer Reihe hydrophiler Sole (Agar-Agar, Casein, Gummi arabicum, Stärke, Gelatine und anderen) den Einfluß von Ladung und Hydratation auf die Stabilität. Sie untersuchten zunächst den Einfluß von Elektrolyten auf die Ladung solcher Kolloide. Deren Änderung äußert sich in einer symbatischen Änderung der Viscosität (elektroviscoser Effekt nach v. Smoluchowski). Die Versuche ergaben in Übereinstimmung mit kataphoretischen Messungen das Folgende: für alle Elektrolyte sinkt die Teilchenladung mit steigender Elektrolytkonzentration, nur die entgegengesetzt geladenen Ionen sind wirksam, ihre Wirkung steigt in gleicher Weise mit ihrer Wertigkeit wie bei den hydrophoben Solen (Schulze-Hardy'sche Regel). Ein wesentlicher Unterschied gegenüber letzteren besteht darin, daß es trotz weitestgehender Entladung (meist) nicht zur Koagulation kommt, was sich aus dem stabilisierenden Einfluß der Hydratation erklärt. Durch Zusatz dehydratisierender Mittel (Alkohol, Aceton u. a.) läßt sich die Hydratation lyophiler Kolloide ganz allgemein fast beliebig verringern, wobei die Sole die Eigenschaften hydrophober Sole annehmen, d. h. durch Elektrolyte koaguliert werden können, oder auch ohne Elektrolytzusatz bereits koagulieren (Koazervation). Dementsprechend werden entladene hydrophile Sole durch dehydratisierende Mittel geflockt. (Es zeigen diese Versuche die der Ladung gleichwertige Bedeutung der Hydratation für die Stabilität hydrophiler Kolloide). Gortner und Mitarbeiter⁶⁹) suchen die Hydratation von Kolloiden aus der Differenz der Gefrierpunktserniedrigungen von Lösungen (z. B. Zucker) in An- bzw. Abwesenheit des Kolloids zu ermitteln. Es wird vorausgesetzt, daß das Hydratwasser des Kolloids Rohrzucker nicht löst; das gilt offenbar nur für eine sehr dünne Schicht orientierter Wassermoleküle. So wird verständlich, daß die nach dieser Methode ermittelten Hydratationswerte sehr gering sind. Das nicht lösende Hydratwasser beträgt etwa 80–150% des Eigengewichtes der Teilchen. Die von Kruyt (s. oben) aus der Viscosität errechneten Hydratationswerte liegen wesentlich höher⁷⁰.

Für die bei Zähigkeitsmessungen an lyophilen Solen häufig beobachteten Anomalien hat sich noch keine befriedigende Erklärung geben lassen⁷¹). Wir können uns

⁶⁶) Vgl. Weigert u. Staude, Ztschr. physikal. Chem. 130, 607 [1927].

⁶⁷) Clayton, Die Theorie der Emulsionen und der Emulgierung, Berlin 1924.

⁶⁸) Kolloidchem. Beih. 28, 1, 407 [1929]; 29, 396, 413, 432, 436, 454 [1929]; 31, 89 [1930].

⁶⁹) Kolloid Symposium Monograph I, 392 [1923].

⁷⁰) Kruyt u. Winkler, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 188, 200 [1930].

⁷¹) Häufig zeigen solche Sole deutlich elastisches Verhalten. (Freundlich u. Seifriz, Brit. Journ. Exp. Biologie 2, 1 [1924].) Allerdings erklärt diese Elastizität nicht immer das anomale Verhalten der Viscosität. (Kroepelin, Ztschr. physikal. Chem. A 149, 291 [1930].)

mit dem Hinweis auf die Darstellung in dem ausgezeichneten kleinen Buch von Hatschek begnügen⁷²).

Mehr ist über die Gele und Galleren zu sagen. Vor allem war die Sol-Gel-Umwandlung Gegenstand eingehender Untersuchungen, namentlich die isotherme, reversible Gel-Sol-Umwandlung, die durch mechanische Mittel (Schütteln usw.) gelingt⁷³). Diese von Freundlich und Peterfi Thixotropie genannte Erscheinung läßt sich an konzentrierten Solen von Eisen-, Aluminium-, Vanadin-, Cerhydroxydsolen, Zinnsäure und anderen anorganischen sowie auch vielen organischen Stoffen in wässrigen und nichtwässrigen Dispersionsmitteln beobachten. Ganz allgemein handelt es sich bei dieser Erscheinung um die mechanische Zerstörung von Gelstrukturen, die sich in der Ruhe von neuem ausbilden. Begünstigt wird die Thixotropie, ähnlich wie die Gelbildung überhaupt, durch die Ausbildung faden- oder blättchenförmiger Aggregate, auf die das Entstehen des Gelgerüstes zurückzuführen ist. Das am genauesten untersuchte Beispiel eines thixotropen Sols ist das Eisenhydroxydsol. Proben konzentrierter (5–10%iger) derartiger Sole werden bei Elektrolytzusatz thixotrop (Flockung bei hohen Elektrolytkonzentrationen). Als Maß der Thixotropie gilt die Erstarrungszeit mechanisch verflüssigter Proben. Diese sinkt mit steigendem Elektrolytzusatz, um in der Nähe des Koagulationspunktes nochmals zuzunehmen. Es ist also in diesem Falle die Gelbildung als Äußerung einer beginnenden, außerordentlich langsamen Koagulation aufzufassen. (Viele derartige Gele sind fast unbegrenzt lange beständig.) Entsprechend beeinflussen alle Stoffe, die die Stabilität des Sols beeinflussen (Neutralsalze, Säuren, Basen, organische Stoffe), bereits in bemerkenswert kleinen Konzentrationen auch die Erstarrungszeit, die sich so als außerordentlich empfindliches Maß für den Koagulationszustand des Systems erweist.

Die theoretischen wie experimentellen Untersuchungen an Gele haben in der Erkenntnis ihres Aufbaues und der Deutung ihres Verhaltens noch keine allgemein gültigen Ergebnisse gebracht, ja, es herrscht nicht einmal Klarheit darüber, ob hier die Unterscheidung zwischen Dispersionsmittel und disperter Phase allgemein sinnvoll anwendbar ist⁷⁴). Bemerkenswert ist ein Versuch von Poole⁷⁵), das elastische Verhalten von Gelen (Gelatine-Wasser und Acetylcellulose-Benzylalkohol) aus Vorstellungen über deren Aufbau herzuleiten. Die von ihm aufgestellte Beziehung zwischen dem Elastizitätsmodul des Gels und dem der das Gelgerüst aufbauenden Substanz sowie ihrer Konzentration steht mit seinen experimentellen Ergebnissen in recht guter Übereinstimmung. Einen allgemeinen Überblick über die wichtigsten Probleme und Tatsachen gibt Hatschek⁷⁶).

Eine Reihe von Untersuchungen über die Struktur und das Verhalten von Gelen, besonders ihr Adsorptionsvermögen, führten Willstätter und Mitarbeiter⁷⁷) an Tonerdehydraten, Zinnsäuren und Kieselsäuren durch. Sie erhielten vielfach je nach den Fällungs- und Alte-

⁷²) E. Hatschek, Die Viscosität der Flüssigkeiten, Dresden u. Leipzig 1929.

⁷³) H. Freundlich, „Über Thixotropie“, Kolloid-Ztschr. 46, 289 [1928]; dort auch weitere Literaturhinweise.

⁷⁴) Vgl. die unter Fußnote 72 genannte Literatur.

⁷⁵) Poole, Trans. Farad. Soc. 21, I, 114 [1925]; II, 82 [1926].

⁷⁶) Hatschek, Journ. Soc. chem. Ind. 48, 1 [1929]. Vgl. ferner das Heft „Galleren und Gele“, Kolloid-Ztschr. 46, Heft 4 [1928].

⁷⁷) Willstätter, Untersuchungen über Enzyme, Bd. I, Abschn. 3, „Über Hydrogele, Adsorbentien und Adsorptionsverfahren“, Berlin 1928. Vgl. auch die Originalarbeiten in Ber. Dtsch. chem. Ges. 1923 ff.

rungsbedingungen Produkte von definierter Zusammensetzung, die trotz der großen Ähnlichkeit untereinander sich bezüglich ihrer Adsorptionsfähigkeit für Fermente und Enzyme charakteristisch unterscheiden.

In der Erkenntnis der Quellungs vorgänge brachte die röntgenographische Untersuchung einen gewissen Fortschritt. Bei hochmolekularen Stoffen (Cellulose, Inulin, Kautschuk und gewissen Eiweißstoffen) läßt sich, sofern sie ein Röntgendiagramm geben, aus dessen Änderung bei der Quellung auf die Art des Quellungs vorganges schließen. Wird die Quellungsflüssigkeit lediglich zwischen die Micellen aufgenommen, so erweist sich das Diagramm nach der Quellung als unverändert (intermicellare Quellung), tritt sie in die Micelle ein, wird sie also intermolekular unter Bildung einer (festen) Lösung aufgenommen, so vergrößern sich (von Sonderfällen abgesehen) die Molekülabstände, entsprechend ändert sich das Diagramm (intermolekulare, permutoide Quellung). Wird die Ordnung der Moleküle völlig zerstört, so verschwindet das Diagramm. Die intermolekulare (intramicellare) Quellung ist als Vorstufe der Lösung aufzufassen. Eine intermicellare Flüssigkeitsaufnahme fand Katz bei der Quellung von Cellulose, Hydratcellulose und Seidenfibrin in Wasser, eine intermolekulare fanden Katz und Mark⁷⁸⁾ bei Inulin und Chitin. Katz⁷⁹⁾ versuchte, eine Systematik der verschiedenen möglichen Arten der Quellung und ihres röntgenographischen Nachweises zu geben. Aus jüngster Zeit liegt eine bemerkenswerte Studie „zur röntgenographischen Strukturerforschung des Gelatinemicells“ vor⁸⁰⁾.

Die Röntgenanalyse ist in den letzten Jahren zu einer der wichtigsten Untersuchungsmethoden der Hochmolekularen, namentlich der organischen Naturstoffe geworden. Die außerordentlich große Zahl von Arbeiten auf diesem Gebiete und die meist recht spezielle Fragestellung, die nur noch inlosem Zusammenhang mit den Problemen der Kolloidchemie steht, lassen es als berechtigt erscheinen, wenn wir von einem Überblick in diesem Zusammenhang vollständig absehen, um so mehr, als wir auf eine Reihe zusammenfassender Darstellungen von berufenster Seite verweisen können⁸¹⁾.

Von allgemeinerer Bedeutung wurde die Wiederaufnahme und der Ausbau der alten Naegeleischen Micellartheorie durch K. H. Meyer. Er konnte auf Grund röntgenographischer Untersuchungen an zahlreichen Naturstoffen zeigen, daß diese aus gewissen gleichartigen Strukturelementen aufgebaut sind, die er als „Micelle“ bezeichnet. Diese Strukturelemente stellen Bündel von parallel geordneten „Hauptvalenzketten“ dar. Diese wiederum bauen sich aus kleineren, durch Hauptvalenzkräfte aneinander gereihten, identischen Elementarkörpern auf, z. B. Cellobioseresten bei der Cellulose. Die die Hauptvalenzkette miteinander zu Bündeln vereinigenden Kräfte sind die van der Waalschen Kohäsionskräfte, die sich aus Inkrementen für einzelne Atomgruppen additiv zusammensetzen. Die Micellartheorie erklärt das chemische und elastische Verhalten sowie die Festigkeit der natürlichen Faserstrukturen⁸²⁾.

Die zur Ermittlung des Molekulargewichtes hochmolekularer Stoffe häufig ver-

⁷⁸⁾ Katz, Physikal. Ztschr. 25, 321 [1924]. Katz u. Mark, ebenda 25, 431 [1924].

⁷⁹⁾ Katz, ebenda 25, 659 [1924]; ferner Katz, „Die Quellung“, Ergebnisse der exakt. Naturwiss. 3, 316 ff.; 4, 154 ff., Berlin 1924, 1925.

⁸⁰⁾ Herrmann, Gerngross u. Abitz, Ztschr. physikal. Chem. B 10, 371 [1930].

⁸¹⁾ Siehe Literaturregister.

⁸²⁾ K. H. Meyer, Biochem. Ztschr. 208, 1 [1929]; ferner K. H. Meyer u. Mark, „Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe“, Leipzig 1930. Vgl. auch diese Ztschr. 41, 935 [1928].

wendete Bestimmung ihrer Diffusionsgeschwindigkeit scheint nach einer Untersuchung von Krüger und Grunsky⁸³⁾ in vielen Fällen zu versagen, offenbar infolge von Nebenvalenzwirkungen zwischen den Micellen sowie Affinitätswirkungen zwischen diesen und den Lösungsmittelmolekülen. Sollten sich diese Beobachtungen an einem ausgedehnteren Material bestätigen, so dürfte ihnen eine grundsätzliche Bedeutung für die Bewertung der Molekulargewichtsbestimmung aus Diffusionsmessungen zukommen⁸⁴⁾.

In dem Gebiet der Naturstoffe steht die Untersuchung einer Gruppe in besonders engen Zusammenhang mit Fragen der Kolloidchemie: Die Proteine. Die Auffassung der Kolloide als Elektrolyte stützt sich großenteils auf Erfahrungen an den Eiweißstoffen. Eine Darstellung der physikalischen Chemie der Proteine geben Pauli u. Valkó in ihrem Buch „Elektrochemie der Kolloide“. Eine Reihe systematischer Untersuchungen stammen aus Paulis Laboratorium. Er bestimmte das Säuren- und Basenbindungsvermögen einiger Proteine, sowie die Änderung der Leitfähigkeit und der Viscosität dieser Lösungen in Abhängigkeit von der Acidität. Er fand einen vollkommenen Parallelismus zwischen Viscosität und Dissoziation der als vielwertige Elektrolyte aufzufassenden Eiweißstoffe. Weber⁸⁵⁾ bestimmte die Hydratation bei variiertter Acidität durch Ermittlung des nichtlösenden Raumes. Er fand innerhalb der Fehlergrenzen keine Hydrationsänderung, ebenso keine Volumkontraktion oder Dissoziationswärme. Seine abweichenden Ergebnisse dürften sich ähnlich wie die erwähnten Unterschiede in den Ergebnissen von Krüger⁸⁶⁾ und Gortner erklären. —

Eine sehr sorgfältige Studie der Elektrolytbindung an Ei albumin führte Sörensen durch; Hoffmann und Gortner untersuchten in ähnlicher Richtung eine große Zahl, besonders pflanzlicher Proteine und bestimmten deren isoelektrische Punkte⁸⁷⁾. Das Verhalten der Globuline untersuchte besonders Spiegel-Adolf⁸⁸⁾, auf deren zusammenfassende Darstellung wir verweisen können. Phänomenologisch interessant sind ferner die Arbeiten von Muralt und Edsall⁸⁹⁾ über das Myosin, das einzige bisher bekannte stark anisotrope Eiweiß. Sein Verhalten wird vielleicht für das optische Verhalten des Muskels, dessen Hauptbestandteil es darstellt, eine Erklärung geben können.

Charakteristisch für die Proteine ist ihre Eigentümlichkeit, durch erhöhte Temperatur, ultraviolette, radioaktive oder Röntgenstrahlung sowie auch andere Faktoren (z. B. extrem hohen Druck⁹⁰⁾) denaturiert zu werden. Eine umfassende Untersuchung der Denaturierung von Globulinen führte Spiegel-Adolf durch⁸⁸⁾. Die allgemeine Auffassung, daß die Denaturierung eine irreversible Änderung der Proteine darstellt, wird neuerdings in Zweifel gezogen⁹¹⁾.

Einen bedeutsamen Fortschritt in der Kenntnis der Proteine brachten die Arbeiten Svedbergs mit der Ultrazentrifuge⁹²⁾. Er konnte mit großer Sicherheit ent-

⁸³⁾ Krüger u. Grunsky, Ztschr. physikal. Chem. A 150 115 [1930].

⁸⁴⁾ Anm. Eine überraschend starke Beeinflussung der Diffusionsgeschwindigkeit hochmolekularer Stoffe durch Elektrolyte fand neuerdings Bruins, Kolloid-Ztschr. 54, 265, 272 [1931].

⁸⁵⁾ Weber u. Nachmannsohn, Biochem. Ztschr. 204, 215 [1929].

⁸⁶⁾ L. c., Fußnote 70.

⁸⁷⁾ Sörensen, Linderström-Lang u. Lund, Compt. rend. Lab. Carlsberg 16, Nr. 5, S. 1 [1926]; Journ. gen. Physiol. 8, 543 [1927]; Hoffmann u. Gortner, Coll. Symp. Monograph II, 209 [1925]; Gortner, Hoffmann u. Sinclair, ebenda V, 179 [1928].

⁸⁸⁾ M. Spiegel-Adolf, „Die Globuline“, Dresden und Leipzig 1930.

⁸⁹⁾ Edsall, Journ. biol. Chemistry 89, 289 [1930]. Muralt u. Edsall, ebenda 89, 315, 351 [1930].

⁹⁰⁾ Bridgeman, ebenda 19, 511 [1914]; Proceed. National Acad. Sciences, Washington 15, 680 [1929].

⁹¹⁾ Bancroft u. Rutzler jr., Journ. physikal. Chem. 35, 144 [1931]. Anson u. Mirsky, ebenda 35, 185 [1931].

⁹²⁾ Svedberg, Kolloid-Ztschr. 51, 10 [1930].

scheiden, welche Proteine als homodispers, welche als heterodispers gelten müssen. Als monodispers erwiesen sich die Albumine, während die Globuline stets polydispers sind. Er bestimmte ferner die Molekulargewichte zahlreicher Proteine; dabei ergab sich die merkwürdige Tatsache, daß diese ganzzahlige Vielfache einer kleinsten Einheit von 34.500 sind. Bei Zusatz von Säure oder Alkali in Mengen, die eine Aufspaltung der Proteine bewirken, zerfallen sie in Bruchstücke von entweder der Größe dieser Einheit oder ihres zwei- bzw. dreifachen Wertes. Erst ein Eingriff, der zur Zerstörung dieser Einheit führt, ergibt Produkte von veränderten physikalischen und chemischen Eigenschaften. Als Stabilitätsbereich gibt Svedberg für Serumalbumin einen pH-Bereich von 4—9 an, für Serumglobulin von etwa 4—8.

Die Wirkung von Alkali auf Albumine und Globuline untersuchten Ettisch und Mitarbeiter⁹³). Die Überschreitung der Stabilitätsgrenze äußert sich in irreversiblen, zeitabhängigen Vorgängen, die sich an Änderungen der Viscosität, der Depolarisation, und besonders charakteristisch der Kupferbindung (die durch Potentialmessungen bestimmt wurde) verfolgen lassen. Die letztere Methode scheint besonders für eine tiefere Analyse des Aufbaues von Proteinen geeignet. — Ein Versuch, die Micellartheorie konsequent auf Eiweißstoffe zu übertragen, wurde von Sörensen⁹⁴) gemacht. — Die Bestimmung des isoelektrischen Punktes mittels der Kataphorese nach der Methode der wandernden Grenzschicht wurde von Svedberg u. Tiselius⁹⁵) vervollkommen, später gab Tiselius⁹⁶) eine sorgfältige Analyse der Fehlernmöglichkeiten der Methode und der einzuhaltenden experimentellen Bedingungen. Er führte eine Reihe sehr sorgfältiger Bestimmungen von isoelektrischen Punkten durch. — Mikroskopisch läßt sich die Ladung von Proteinen ermitteln, wenn man sie an Quarzteilchen adsorbiert und die kataphoretische Wanderung der Teilchen in Abhängigkeit von der Acidität des Mediums verfolgt⁹⁷). Endlich zeigen die Sedimentvolumina von Quarsuspensionen, deren Teilchen von Eiweiß umhüllt sind, in deren isoelektrischem Punkt ein ausgeprägtes Maximum⁹⁸). — Die Fähigkeit der Proteine, von ihnen unabhängigen Teilchen Proteineigenschaften zu erteilen, wurde zur Erklärung ihrer Schutzwirkung auf lyophile Sole herangezogen. Durch einige neuere Untersuchungen hat sich diese Vorstellung recht allgemein bestätigt⁹⁹). Die Sensibilisierung hydrophober Sole, d. h. die Herabsetzung ihrer Stabilität durch kleine Proteinkörper wurde an Eisenhydroxydsol eingehender untersucht. Sie beruht auf der Bindung der das Sol stabilisierenden Ionen (Fe^{++} und H^+) durch das Eiweiß⁹⁹).

Über Nebel und Rauche sei eine Untersuchungsreihe wegen ihrer allgemeineren theoretischen Bedeutung erwähnt. Whytlaw-Gray und Mitarbeiter¹⁰⁰) zeigten, daß sich derartige Systeme recht ähnlich wie

⁹³) Ettisch, Sachsse u. Beck, Biochem. Ztschr. 230, 68 [1931]. Ettisch, Sachsse u. Lange, ebenda 230, 93 [1931]. Ettisch u. Sachsse, ebenda 230, 115, 129 [1931].

⁹⁴) Sörensen, Kolloid-Ztschr. 53, 102, 170, 306 [1930]. Compt. rend. Lab. Carlsberg 18, 1 [1930].

⁹⁵) Svedberg u. Tiselius, Journ. Amer. chem. Soc. 48, 2272 [1926].

⁹⁶) Tiselius, The moving boundary method of studying the electrophoresis of Proteins. Nova Acta Reg. Soc. Scient. Upsaliensis (4) 7, Nr. 4 [1930].

⁹⁷) Freundlich u. Abrahamson, Ztschr. physikal. Chem. 133, 51 [1928].

⁹⁸) Freundlich u. Lindau, Biochem. Ztschr. 234, 170 [1931].

⁹⁹) Lindau, ebenda 219, 385 [1930].

¹⁰⁰) Patterson u. Whytlaw-Gray, Proceed. Roy. Soc., London (A) 113, 302 [1927]. Nonhebel, Colvin, Patterson u. Whytlaw-Gray, ebenda (A) 116, 540 [1927]. Patterson, Whytlaw-Gray u. Cawood, ebenda 124, 523 [1929].

Sole im Stadium beginnender Koagulation verhalten. Aus mikroskopischen und ultramikroskopischen Beobachtungen ergibt sich, daß im Rauch das Einzelteilchen als Aggregat kleinerer Partikel mit selbständiger Brown'scher Bewegung anzusehen ist. In Übereinstimmung damit ist die aus der Sedimentationsgeschwindigkeit errechnete Dichte der Teilchen beträchtlich geringer als die der sie aufbauenden Substanz in Masse. — Die Einzelteilchen eines Rauches tragen teils positive, teils negative Ladungen oder sind völlig ungeladen, was die stets zu beobachtende spontane Aggregierung zu größeren Teilchen verständlich macht. Für die Koagulationsgeschwindigkeit gelten ähnliche Beziehungen wie die v. Smoluchowskische Gleichung für die rasche Koagulation von Solen.

Ein aktuelles Interesse beanspruchen, namentlich im Hinblick auf das Flotationsproblem, die Schaumsysteme. Wenn auch die technische Seite des Problems sehr eingehend und erfolgreich bearbeitet wurde¹⁰¹), so ist seine allgemeine theoretische Lösung noch nicht völlig gelungen. Bemerkenswert ist eine Untersuchung einfacher Schaumsysteme von Bartsch aus dem I. Traubenschen Laboratorium¹⁰²). Er untersuchte Schäume der wässrigen Lösungen homologer Stoffe. Das Schaumvermögen steigt mit der Capillaraktivität der Stoffe und sinkt mit ihrer abnehmenden Löslichkeit, so daß in jeder homologen Reihe ein Maximum der Schaumbildung bei Gliedern mittlerer Kettenlänge auftritt. Gegenüber Elektrolyten und Schutzkolloiden verhalten sich derartige Schäume meist wie schwach negative hydrophobe Sole, sie werden durch Elektrolyte (analog der Flockung) sensibilisiert bzw. zerstört, durch Schutzkolloide stabilisiert.

[A. 67.]

L iteratur:

H. Bechhold: Die Kolloide in Biologie und Medizin, 5. Aufl., Dresden u. Leipzig 1929. — A. Fodor: Die Grundlagen der Dispersoidchemie, Dresden u. Leipzig 1925. — H. Freundlich: Kolloidchemie und Biologie, Dresden u. Leipzig 1924. — H. Freundlich: Grundzüge der Kolloidlehre, Leipzig 1924. — H. Freundlich: Fortschritte der Kolloidchemie, Dresden u. Leipzig 1926. — H. Handovský: Leitfaden der Kolloidchemie für Biologen und Mediziner, Dresden u. Leipzig 1925. — E. Hatschek: Die Viscosität der Flüssigkeiten, Dresden u. Leipzig 1929. — E. S. Hedges u. I. E. Myers, The Problem of Physico-Chemical Periodicity, London 1926. — Wo. Ostwald: Licht und Farbe in Kolloiden, Dresden u. Leipzig 1924. — Wo. Ostwald: Die Welt der vernachlässigten Dimensionen, 9. u. 10. Aufl., Dresden u. Leipzig 1927. — Wo. Ostwald: Grundriß der Kolloidchemie, 1. Hälfte, Dresden u. Leipzig 1923. — W. Pauli u. E. Valkó: Elektrochemie der Kolloide, Wien 1929. — The Svedberg: Kolloidchemie, Leipzig 1925. — R. Zsigmondy: Kolloidchemie, 5. Aufl., I. Teil Leipzig 1925, II. Teil Leipzig 1927.

J. Reitsöller: Die Herstellung kolloider Lösungen anorganischer Stoffe, Sonderdruck aus Liesegangs „Kolloidchemischer Technologie“, Dresden u. Leipzig 1927. — P. M. Travavis: Mechanochemistry and The Colloidal Mill, New York 1928.

W. Clayton: Die Theorie der Emulsionen und der Emulgierung, Berlin 1924. — Colloid Symposium Annual (früher: Colloid Symposium Monograph), Bd. 1—8, New York 1923—1931 (Sammlung zusammenfassender Arbeiten). — R. E. Liese-

¹⁰¹) Es sei auf die zusammenfassende Darstellung von Kellermann, Kolloid-Ztschr. 47, 288 [1929], verwiesen; ferner E. Mayer in Liesegangs „Kolloidchemische Technologie“. Berlin. Schmitt, „Der Flotationsprozeß“ in Auerbach-Hort, „Handbuch der technischen Mechanik“ VII, 615 (Leipzig 1930). Bruchhold, „Der Flotationsprozeß“ (1925). Eine Literaturzusammenstellung in der Diplomarbeit von Seebach, Charlottenburg 1928.

¹⁰²) Bartsch, Kolloidchem. Beih. 20, 1, 50 [1925]; Kolloid-Ztschr. 38, 177, 321 [1926].

g a n g : Kolloidchemie (Wissenschaftl. Forschungsber., Naturwiss. Reihe, Bd. 6), Dresden u. Leipzig 1926. — R. L o r e n z u. W. E i t e l : Pyrosole, Leipzig 1926. — A. S c h m a u s s u. A. W i g a n d : Die Atmosphäre als Kolloid, Braunschweig 1929. — R. Z s i g m o n d y u. P. A. T h i e s s e n : Das kolloide Gold, Leipzig 1925.

H. A m b r o n n u. A. F r e y : Das Polarisationsmikroskop, seine Anwendung in der Kolloidforschung und Färberei, Leipzig 1926. — W. B a c h m a n n : Kolloidchemische Untersuchungsmethoden (in: B e r l - L u n g e : Chemisch-Technische Untersuchungsmethoden), 8. Aufl., I. Bd., Berlin 1931. — H. G e s s n e r : Die Schlämmanalyse, Leipzig 1931. — F. V. v. H a h n : Dispersoidanalyse, die Methoden der Teilchengrößenbestimmung und ihre theoretischen Grundlagen, Dresden u. Leipzig 1928. — P. H. P r a u s n i t z u. J. R e i t s t ö t t e r : Elektrophorese, Elektroosmose, Elektrodialyse (Wissenschaftl. Forschungsber., Naturwiss. Reihe, Bd. 24), Dresden u. Leipzig 1931.

H. M a r k : Die Untersuchung von Fasern und Metallen mit Röntgenstrahlen (in B e r l - L u n g e : Chemisch-Technische Untersuchungsmethoden), 8. Aufl., Bd. I, Berlin 1931. —

H. M a r k : Die Verwendung der Röntgenstrahlen in Chemie und Technik, Leipzig 1926. — J. J. T r i l l a t : Les Applications des Rayons X, Paris 1930. — F. W e i g e r t : Optische Methoden der Chemie, Leipzig 1927.

K. H e s s : Chemie der Cellulose, Leipzig 1928. — P. K a r r e r : Einführung in die Chemie der polymeren Kohlenhydrate, Leipzig 1925. — K. H. M e y e r u. H. M a r k : Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe, Leipzig 1930. — M. S a m e c : Kolloidchemie der Stärke, Dresden u. Leipzig 1927. — M. S p i e g e l - A d o l f : Die Globuline, Dresden u. Leipzig 1930.

R. E. L i e s e g a n g : Kolloide in der Technik, Dresden u. Leipzig 1924. — Kolloidchemische Technologie, herausgegeben von R. E. L i e s e g a n g , Dresden u. Leipzig 1927 (2. Aufl. im Erscheinen).

In den letzten Jahren bringt die Kolloidzeitschrift eine Folge kolloidchemischer Sammelreferate aus den verschiedenen Gebieten, namentlich der angewandten Kolloidchemie, auf die wir hier nur hinweisen können.

Über eine neue Entstehungsweise von basischem Bleicarbonat.

Von Dr JUL. FRIED. SACHER, Düsseldorf.

Vorgetragen in der Fachgruppe für Chemie der Körperfärberei und Anstrichstoffe auf der Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Wien am 29. Mai 1931.

(Eingeg. 29. Mai 1931.)

Von den zahlreichen Herstellungsweisen für Bleiweiß, die vorgeschlagen wurden, haben nur wenige technische Bedeutung erlangt. Die zur Zeit fabrikatorisch verwendeten Verfahren weisen verschiedene Nachteile auf. Das in Deutschland noch vorwiegend angewandte Kammerverfahren bietet zwar den Vorteil, bei Verwendung reiner Ausgangsmaterialien und richtiger Betriebsführung ein sehr reines basisches Bleicarbonat zu ergeben, doch bedarf es eines Zeitraumes von 7 bis 8 Wochen, ehe die in die Kammern eingehängten Bleilappen in Bleiweiß übergeführt sind, was hohe Zinsverluste des im metallischen Blei investierten Kapitals und überdies einen erheblichen Verbrauch an Essigsäure bedingt. Dasselbe gilt im wesentlichen von dem Klagenfurter und dem holländischen Loogen-Verfahren. Die Erzeugungsweise durch Fällung basischer Bleilösungen wie auch die elektrolytischen Methoden ergeben nicht immer ein chemisch einheitliches Bleiweißprodukt, sondern häufig, zumal bei beschleunigter Arbeit oder ungenügender Betriebskontrolle, Gemenge von basischem Bleicarbonat und neutralem Bleicarbonat, dessen Anteil bekanntlich die farbtechnischen Eigenschaften des Bleiweißes wesentlich herabsetzt¹).

Die von J. F. S a c h e r erfundene Erzeugungsweise für Bleiweiß ist ein Knetverfahren, bei dem Bleiglätte als Ausgangsmaterial in der weiter unten beschriebenen Art verwendet wird; die etwas höheren Bleigestehungskosten in Form von Bleiglätte an Stelle des metallischen Bleies werden durch andere Vorteile des Fabrikationsganges mehr als ausgeglichen. Die Idee, Bleiglätte in anfeuchtetem Zustande unter Zusatz von etwas Bleiacetat im Kohlensäurestrom zu kneten, stammt von B u t t o n und D y e r ; diese später von B e n s o n verbesserte Fabrikationsmethode wurde bereits vor rund 80 Jahren bekannt und ist später als „englisches Verfahren“ bezeichnet worden²). Auch das sogenannte „russische“ bzw. „hebräische“, in Inowrazlaw lange Zeit

angewandte Verfahren³) ist ein Knetverfahren, bei dem Bleiglätte unter Zusatz von etwas Wasser und Bleiacetat von Hand geknetet und unter der Einwirkung von Luftkohlensäure in Bleiweiß übergeführt wird. Die Herstellungsweise nach Leopold F a l k ⁴), wobei neutrales Bleicarbonat und Bleiglätte in Gegenwart von etwas Wasser und Bleiacetat geknetet werden, stand einige Zeit in Rußland und auch in Deutschland in Verwendung, soll sich aber als zu kostspielig erwiesen haben⁵).

Neu ist bei meinem Verfahren die Art der chemischen Übertragung von Kohlendioxyd und Wasser auf das Bleioxyd. Nach dieser Herstellungsweise wird möglichst fein verteilte Bleiglätte in einer geeigneten Apparatur mit wässriger Ammoniaklösung angeteigt und unter beständigem Kneten bzw. Mahlen der Reaktionsmasse bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur unter gewöhnlichem oder erhöhtem Drucke Ammoniakgas und Kohlendioxyd, letzteres in Mengen nach Maßgabe der chemischen Bindung durch das Bleioxyd eingeleitet, wobei bereits nach kurzer Zeit die Bleiweißbildung erfolgt. Das Ammoniak als solches bzw. in Form seiner Verbindungen mit Kohlendioxyd wirkt hierbei lediglich als Überträger von Kohlendioxyd und Wasser auf das Bleioxyd und wird immer wieder quantitativ regeneriert. Der Prozeß kann auch in der Weise ausgeführt werden, daß die Bleiglätte zunächst nur mit Wasser bis zu einem eben knetbaren Teige angerührt und gasförmiges Ammoniak und Kohlendioxyd der Reaktionsmasse zugeführt werden. Auch kann festes Ammoniumcarbonat dem wässrigen Bleiglätte teige anfangs zugemischt werden, wodurch die Einleitung der Reaktion noch beschleunigt wird. Der chemische Prozeß geht folgendermaßen vor sich: Durch den Zusammentritt von Ammoniak und Kohlendioxyd entstehen zunächst je nach dem Mengenverhältnisse dieser beiden Gase Ammoniumbicarbonat, carbaminsaures Ammonium bzw. Ammoniumcarbonat oder Gemische dieser Verbindungen.

Für die Entstehung des basischen Bleicarbonates ist es völlig belanglos, welche von diesen Verbindungen mit

¹) Vgl. diesbezüglich E. Z i m m e r : „Bleiweiß und andere Bleifarben“, 1926, S. 20—22, 25—27. J. F. S a c h e r : „Über elektrolytische Methoden in der Farbenindustrie“, Farben-Ztg., Bd. 16, Nr. 45 [1910/1911]; „Zur elektrolytischen Herstellung von Bleiweiß“, Chem.-Ztg., Bd. 55, S. 189 [1931].

²) D. R. P. 241 005, 265 910, Chem.-Ztg., Bd. 34, S. 568 [1910].

³) Vgl. auch J. F. S a c h e r , „Über das F a l k s c h e Bleiweiß“, Chem.-Ztg., Bd. 34, S. 1261 [1910].

⁴) Handbuch der Gewerbeökonomie von K. K a r m a r s c h u. F. H e e r e n , Prag, 1854, Bd. 1, S. 289.