

**243. K. A. Hofmann und Wilhelm Freyer:
Wasserlösliche Kolloide aus künstlichen Kohlen.**

[Mitteilung aus dem Anorg.-chem. Lab. der Technischen Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 13. Oktober 1920.)

Die Oxydierbarkeit der Kohle bei mittleren Temperaturen haben K. A. Hofmann¹⁾, K. Schumpelt und K. Ritter schon vor geraumer Zeit orientierungsweise untersucht und gefunden, daß die künstlich dargestellten Kohlen von aktivierte Chlorat-Lösungen²⁾, sowie von Calciumhypochlorit-Lösung teilweise so lebhaft oxydiert werden, daß die wäßrige Flüssigkeit unter starker Kohlendioxyd-Entwicklung bald ins Sieden gerät. Ätnatron ermöglicht die Oxydation von Kohlepulvern oder Ruß durch den Luftsauerstoff bei 120—180° erst nach verhältnismäßig längerer Zeit.

Gepulverter Diamant gibt nach Behandlung mit Calciumhypochlorit-Lösung und Auswaschen mit Salzsäure an verd. Ammoniakwasser ein Suspensoid ab, das aus etwa 87% Kohlenstoff neben Wasser und Sauerstoff besteht und als helle, fast weiße Trübung auch gute Filter durchdringt, bei langem Stehen aber allmählich ausflockt. Wir beabsichtigten damals, diese jedenfalls sehr merkwürdige Beobachtung weiter zu verfolgen, wurden aber durch den Krieg daran verhindert und sind auch vorerst infolge des enormen Preises für Diamantbort nicht imstande, unser Vorhaben auszuführen.

Statt dessen bildeten die früher von uns erwähnten dunklen Kolloide³⁾, wie sie als erste Oxydationsprodukte unter den verschiedensten⁴⁾ Bedingungen auftreten, den Gegenstand der folgenden Untersuchung, zu der auch die medizinische Bedeutung stark disperser Kohlepräparate ermutigte. Denn die Arbeiten von Adler, Wiechowski und Starkenstein⁵⁾ haben erwiesen, daß Tieren, denen man tödliche Gaben der verschiedensten Gifte beibrachte, am Leben blieben, wenn gleichzeitig gepulverte Tierkohle gereicht wurde. Diese adsorbiert das Gift und vermindert dadurch seine wirksame Konzentration. Insbesondere gegen die höhermolekularen Toxine und gegen alle Bakterien äußert sich diese Oberflächenwirkung, so daß H. Bechhold⁶⁾ fein verteilte pflanzliche und tierische Kohlen als «Bakterienfallen» bezeichnet. Auch für die Anfertigung von Tinten, Tuschen und dergl. schienen kolloide Kohlen Aussicht auf technische Verwertung zu bieten. Hierfür waren aber die bisher erzielten Ausbeuten

¹⁾ B. 46, 2854 [1913]. ²⁾ loc. cit. 46, 1665 [1913]. ³⁾ loc. cit. 2855.

⁴⁾ Bartoli und Papasogli, G. 12, 113.

⁵⁾ Münch. med. Wochenschr. 1915, 27. ⁶⁾ B. 46, 2855 [1913].

viel zu gering, und unsere Aufgabe bestand deshalb zunächst darin, brauchbare Ausgangsmaterialien zu beschaffen und geeignete Oxydationsmethoden aufzufinden.

1. Ausgangsstoffe.

Daß die käuflichen Kohlensorten sehr verschiedene Widerstandsfähigkeit gegen oxydierende Mittel zeigen, wurde schon früher von uns hervorgehoben¹⁾, und es schien zunächst, als sei hierfür der die Kohle liefernde Rohstoff ausschlaggebend -- etwa in der Weise, daß aliphatische Körper leichter angreifbare Kohle lieferten als aromatische Kohlenstoffverbindungen. So ist z. B. der amerikanische, aus Naturgasen der Petroleumquellen gewonnene Lampenruß dem aus Anthracen-Rückständen stammenden deutschen Ruß weit überlegen, sowohl für die Herstellung von Druckerschwärze, als auch hinsichtlich der Oxydierbarkeit zu Kolloiden.

Sehr umfangreiche Versuche zeigten uns aber, daß für diese Unterschiede der Produkte die chemische Struktur der Ausgangsstoffe nicht entscheidend ist, sondern die Temperatur, bei welcher der Ruß aus den gasförmigen Zwischenprodukten austritt.

Während der deutsche Ruß durch schwelende Verbrennung und Auffangen der Flammenprodukte in Kammern bei Temperaturen von mehr als 800° dargestellt wird, macht das amerikanische Verfahren²⁾ von der alten Erfahrung der Chinesen für die Tuschebereitung Gebrauch und kühlt die rußenden Flammen an metallischen Flächen.

Wir erhielten für unseren Zweck gleichartige Rußarten sowohl aus Petroleum-, Paraffin-, Äthylen- und Acetylen-Flammen, als auch aus brennenden Benzol- oder Naphthalin-Dämpfen, wenn dieselben bei beschränktem Luftzutritt gegen mit Wasser gekühlte Auffänger stießen und dadurch die Entwicklung der Flammentemperatur unterdrückt wurde. Brennt die Flamme ungehindert zur vollen Höhe aus, so bekommt man infolge der höheren Temperatur auch bei Sauerstoffmangel aus den verschiedensten aliphatischen oder aromatischen Rohstoffen dichteren, schlechter deckenden und schwerer angreifbaren Ruß.

Allerdings haften dem Ruß aus unterdrückter Flamme fettige oder empyreumatische Produkte an, die seine Benetzbareit durch Wasser verhindern, die sich aber durch nachträgliches zweistündiges Erhitzen auf 300° im bedeckten Schamottetiegel beseitigen lassen. Höhere Temperaturen sind hierbei zu vermeiden, weil sonst die hier gekennzeichneten wertvollen Eigenschaften dieses Rußes vermindert werden.

¹⁾ C. 1918, II 389. ²⁾ C. 1920, IV, 279.

Solcher Ruß von tiefschwarzer Farbe, grösster Deckkraft und relativ bester Reaktionsfähigkeit gegen Oxydationsmittel enthält 96.44 % C, 1.05 % H, ist also ziemlich reiner Kohlenstoff, denn die Differenz von $100 - 97.49 = 2.5\%$ kommt gröberenteils auf die beim Abwägen aus der Luft infolge der großen Adsorptionsfähigkeit aufgenommenen Gase und Feuchtigkeit.

Aus dem Pflanzenreich wählten wir schließlich Kiefernholz in Form von Sägespänen und entgasten diese im bedeckten Schamottetiegel im Hempel-Ofen durch allmähliche Steigerung der Temperatur auf 600° während 4 Stdn. Dieses Produkt ist natürlich kein reiner Kohlenstoff: die Analyse ergab 82.41 % C, 2.29 % H und 1.52 % Asche, — doch ließen sich, wie weiter unten gezeigt wird, hieraus brauchbare Kolloide gewinnen, die sich von den aus Ruß dargestellten schwarzen Produkten durch eine mehr braune Tönung unterschieden.

Mit steigender Temperatur werden, wie bekannt, die Pflanzenkohlen zwar kohlenstoff-reicher, aber in noch höherem Maße nimmt die Reaktionsfähigkeit gegen Oxydationsmittel ab.

Vor anderen pflanzlichen Stoffen wie Rohrzucker, reiner Cellulose, Glycerin-Rückständen usw. bieten Sägespäne, zumal solche von Nadelhölzern Vorteile, die teils im niedrigeren Preise, teils auch in der besseren Qualität des verkohlten Produktes liegen. Als ungeeignet erwies sich insbesondere wegen ihres hohen Schwefelgehaltes Sulfitlauge.

2. Oxydationsmittel und Darstellungsweise¹⁾.

Für die Oxydation der im Folgenden gebrauchten Kohlen, nämlich Ruß bei niederer Temperatur bereitet, den wir fortan einfach Ruß nennen wollen und von Sägespäne-Kohle, künftig einfach als Kohlepulver bezeichnet, kamen zunächst die früher²⁾ gebrauchten Oxydationsmittel: durch Osmium aktivierte Chlorat-Lösung, Chlorkalk oder Calciumhypochlorit nicht mehr in Betracht, weil sie meist zu weitgehend oxydieren. Luftsauerstoff in Gegenwart von Ätznatron wirkt auch nach Zusatz von Metalloxyden wie CuO zu langsam und gibt zu wenig Kolloid, weil dieses (loc. cit.) verhältnismäßig schnell zu Oxalsäure, Ameisensäure und Kohlensäure verbrannt wird.

Salpetersäure in verschiedensten Konzentrationen bildet zunächst stickstoff-haltige Kolloide, auf die hier noch nicht eingegangen werden soll.

¹⁾ Die Darstellungsmethoden sind zum Deutschen Patent angemeldet.

²⁾ B. 46. 2854 (1913).

Auch das nach der Literatur¹⁾ naheliegende Verfahren der anodischen Oxydation führte erst nach beträchtlichen Abänderungen zu brauchbaren Ergebnissen, als nämlich mit stark verdünntem Elektrolyten: 20 g Ruß, 50 g NaCl, 10 g NaOH auf 1 l Wasser bei 5—10 Volt Badspannung und 1 Ampère Stromstärke während 6 Stdn. unter Umrühren an Kohleelektroden bei äußerer Wasserkühlung gearbeitet wurde.

Diese Produkte sollen hier kurz als Elektrolyt-Kolloid bezeichnet werden.

Dem Wesen und der Wirkung nach kommt dem elektrolytischen Verfahren am nächsten die Behandlung von 10 g Ruß mit wässriger Lösung von 30 g NaOH und 50 g NaCl unter Einleiten von Chlor-gas während 10—12 Stdn. Die Trennung und Reinigung der Kolloide geschieht nach unten folgender Angabe.

Am einfachsten und sichersten kommt man zu brauchbaren Kolloiden in guter Ausbeute durch Oxydation mittels Kalium- oder Natriumchlorat in verd. Salzsäure.

Man erwärmt hierfür 20 g Ruß oder Kohlepulver in 500 ccm 15-proz. roher Salzsäure auf 40—50° und gibt in Anteilen von je 5 g 40 g Kalium-chlorat unter Umrühren hinzu und zwar so langsam, daß möglichst wenig Chlor entweicht. Je nach der Reaktionsfähigkeit des Materials braucht man hierzu 5—20 Stdn. Dann wird filtriert oder dekantiert, mit etwa 0.2-proz. Salzsäure das Chlorid ausgewaschen und darauf mit reinem Wasser wiederholt ausgezogen.

Das in neutralem Wasser lösliche Kolloid wird abfiltriert oder abdekantiert, mit einigen Tropfen Salzsäure wieder gefällt, ausgewaschen und zuletzt mit reinem Wasser abermals gelöst, filtriert und auf dem Wasserbad zur Trockne gedampft. Dieses Produkt soll hier als wasserlösliches Kolloid bezeichnet werden.

Aus dem in reinem Wasser unlöslichen Rückstand wird durch höchstens²⁾ 1-proz. Natronlauge ein anderes Kolloid gelöst und nach dem Filtrieren oder Dekantieren durch Salzsäure gefällt mit Wasser ausgewaschen. Schließlich wird dieses alkalilösliche Kolloid gleichfalls auf dem Wasserbad eingedampft.

Genetisch gehören diese Produkte in der Weise zusammen, daß aus dem nur alkalilöslichen Kolloid durch weitere Oxydation das wasserlösliche hervorgeht.

Der von der erstmaligen Oxydation ungelöst bleibende Rückstand ist nicht unveränderte Kohle bzw. Ruß, sondern er ist schon

¹⁾ Bartoli und Papasogli, G. 12, 113 und F. Foerster, Lehrbuch der Elektrochemie, II. Aufl., 388.

²⁾ Stärker konzentrierte Ätzalkalien, Alkali-carbonate oder -bicarbonate wirken fällend auch auf das gelöste Kolloid.

oxydiert, aber noch zu niedrig, als daß er von Wasser oder verdünntem Alkali gelöst werden könnte. Wegen seiner bräunlichen Tönung und feinstschlammigen Beschaffenheit eignet sich der aus Ruß stammende Rückstand für Tuschebereitung. Wird er der vorstehenden Behandlung erneut unterworfen (mittels 20 g KClO_3), so entsteht fast nur das wasserlösliche Kolloid, und zwar in bedeutend besserer Ausbeute als beim ersten Male. Hieraus, wie aus der schließlich vollständigen Kolloidisierung der verwendeten Kohle (bezw. Ruß) folgt, daß nicht etwa Beimengungen das Kolloid liefern, sondern daß die Kohle als Ganzes hierzu verbraucht wird. Weil nach sorgfältigem Arbeiten die Gesamtmenge der bei 100° trocknen Kolloide größer ist als das Gewicht des Ausgangsmateriale, muß dieses ohne bedeutende Nebenreaktionen in die Kolloide übergegangen sein und zwar unter Aufnahme von Sauerstoff.

Diese durch die folgenden Analysen erweiterte Feststellung läßt unser Verfahren¹⁾ zur Kolloidisierung als einen unmittelbaren Oxydationsvorgang erscheinen: Die Kohle wird durch Aufnahme von Sauerstoff und Wasser löslich. Mittelbar könnte eine Oxydation zur Bildung von kolloid-löslicher Kohle (wenigstens in Form eines reinen Suspensions-Kolloides) führen, indem sie durch teilweise Verbrennung die über 10^{-4} cm großen Rußteilchen so weit zerkleinert, daß diese sonst unveränderten Reste die Dimensionen von Suspensions-Kolloiden, etwa 10^{-4} bis 10^{-6} cm, erlangen. Diese Zerkleinerung der Teilchen, Erhöhung der Dispersität spielt zwar auch bei unseren Verfahren eine Rolle, aber nicht so sehr durch äußerliche Korrosion als vielmehr durch oxydierende Spaltung der Kohlenstoff-Agggregate in Produkte von ultramikroskopischer Größe.

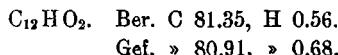
Überwiegend durch korrodierende Zerkleinerung wirken zahlreiche andere Oxydationsprozesse, wie z. B. Chlorat in verdünnt-schwefelsaurer Lösung nach Zusatz von etwas Vanadinsäure, Nitriersäure bei Zimmertemperatur, Arsensäure bei etwa 200° , schmelzendes Ätznatron auf Zusatz von Natriumperoxyd.

3. Zusammensetzung und chemisches Verhalten.

a) Ruß-Kolloide. Wegen ihrer hervorragenden Adsorptionswirkungen müssen diese Kolloide äußerst sorgfältig mit Wasser bezw. 0.2-proz. reiner Salzsäure gewaschen und bei 80° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet werden. Sie erscheinen dann als glänzend schwarze Splitter, bisweilen auch als Haare oder Nadeln (wasserlösliches Kolloid),

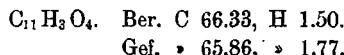
¹⁾ Zum Unterschied von den auf bloßer Zerkleinerung beruhenden Methoden cf. Carcolid von Boehringer Söhne, Dr. Karplus oder die durch Elektroden-Zerstäubung entstandenen Kohle-Suspensionen von Svedberg.

sind aber stets amorph. Für das mittels Chlorat dargestellte, in Wasser unlösliche, in sehr verdünnter Lauge oder auch in etwa 1-proz. NaHCO_3 -Lösung lösliche Kolloid aus Ruß führen die Analysen auf die Zusammensetzung $(\text{C}_{12}\text{HO}_2)_n$.



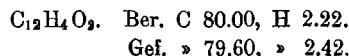
Von dem Mellogen, das Bartoli¹⁾ und Papasogli aus Retortenkohle durch anodische Oxydation in sauren Elektrolyten dargestellt haben und dem sie die Formel $\text{C}_{11}\text{H}_2\text{O}_4 + 1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ erteilen mit 58.7 % C und 2.22 % H, unterscheidet sich unser Kolloid demnach durch seinen weit geringeren Sauerstoffgehalt, wie auch die chemischen und physikalischen Eigenschaften in wesentlichen Punkten differieren.

Das bei weiterer Oxydation mit Chlorat folgende, in reinem Wasser lösliche Rußkolloid entspricht der Zusammensetzung $(\text{C}_{11}\text{H}_2\text{O}_4)_n$



doch liegt infolge weitergehender Oxydation der Kohlenstoffgehalt meist um 1—2 % niedriger, wie denn überhaupt diese Formeln nur ein ungefähres Bild von der Zusammensetzung geben können und nur insofern unbedingt gelten, als sie zeigen, daß unsere Rußkolloide sauerstoffhaltige Oxydationsprodukte der schwarzen reinen Kohle sind und zwar weit unterhalb der bisher bekannten stöchiometrischen Verhältnisse.

Auch bei der elektrolytischen Kolloidisierung nach weiter oben stehender Vorschrift wird der Ruß oxydiert, aber das Produkt ist schon bei höherem Kohlenstoffgehalt in reinem Wasser löslich als das vorhergehende. Nach dem Trocknen bei 80° wurde die Zusammensetzung entsprechend $(\text{C}_{12}\text{H}_4\text{O}_2)_n$ gefunden.



Während unsere Kolloide bei 100° beständig sind, verlieren sie bei 15-stündigem Erwärmen auf 130° etwa 5 % an Gewicht und ihre Löslichkeit nimmt dabei merklich ab; doch erfolgt erst bei 290° schnelle Zersetzung unter Austritt von Wasser, Kohlensäure und Kohlenoxyd, welch letztere ziemlich genau im Verhältnis von 2 : 1 Volumen stehen. Die Rückstände haben alsdann ihre Löslichkeit nicht vollkommen verloren und lassen sich durch Behandlung mit Chlorat und Salzsäure wieder in das wasserlösliche Kolloid überführen, weil ähnlich wie bei der Graphitsäure der Kohlenstoffkern zu groß ist, als daß der beim Erhitzen eintretende Verlust von einigen äußersten,

¹⁾ G. 11, 468 und 13, 37.

oxydierten Kohlenstoffatomen den gesamten Habitus merklich ändern könnte.

Weil die Kolloidteilchen, wie im Folgenden genauer nachgewiesen werden soll, etwa 100-mal größere lineare Dimension besitzen als die molekulardispersen Kohlenstoffverbindungen, sind sie in den gebräuchlichen Lösungsmitteln wie Chloroform, Benzol, Äther, Aceton, Eisessig nicht löslich; nur Alkohol und in geringem Maße auch Essigsäure-anhydrid löst das wasserlösliche Kolloid, nicht aber das bloß alkalilösliche.

Über die Struktur des kohlenstoff-haltigen Kernes läßt sich wegen der bei fortgesetzter Oxydation schließlich auftretenden Mellitsäure, wie bei den schwarzen Formen der Kohlenstoffe allgemein anzunehmen, daß die Kohlenstoffatome zu Sechsringen und in untergeordnetem Maße auch als Fünfringe angeordnet sind. O. Dimroth und B. Kerkovius¹⁾ haben nämlich gefunden, daß die unsern Kolloiden verwandten amorphen Säuren, welche bei der Oxydation von sorgfältig ausgeglühter Holzkohle mit rauchender Salpetersäure neben Mellitsäure entstehen, mit Bariumhydroxyd destilliert, außer Benzol und Naphthalin, auch Fluoren liefern.

Dagegen folgert Hans Meyer²⁾, der sich eingehend mit der Oxydation von Holzkohlen zu Mellitsäure beschäftigt hat, daß die erwähnten Kohlenstoffringe in der schwarzen amorphen Kohle nicht vorgebildet seien, sondern daß erst durch den Oxydationsprozeß Affinitäten an den einzelnen Kohlenstoffatomen frei werden, so daß unter Eintritt von Sauerstoff und Wasserstoff die Bildung von ringförmigen Molekülen erfolgt, wie sie unter andern Bedingungen aus Acetylen oder Kohlenoxyd auch entstehen. Für unsere kolloiden Oxydationsprodukte kann man demnach auch in Analogie mit H. Meyers Ergebnissen annehmen, daß die Kohlenstoffatome wenigstens teilweise cyclisch angeordnet sind, wenn auch vielleicht erst infolge des Oxydationsprozesses.

Eine solche kondensierte Struktur des Kerns folgt auch aus der beträchtlichen Widerstandsfähigkeit unserer Kolloide gegen Oxydationsmittel. Während das Mellogen von Bartoli (cf. loc. cit.) sich in wäßriger Lösung an der Luft allmählich zu Mellitsäure oxydiert, blieben unsere Präparate dagegen unbegrenzt beständig, auch nahmen die schon teilweise oxydierten Rückstände von der Darstellung, in Wasser suspendiert, während 36 Stdn. bei 20° keine nachweisbaren Mengen Sauerstoff auf.

Durch wiederholtes Abdampfen mit der hundertfachen Menge 60-proz. Salpetersäure wurde das wasserlösliche Rußkolloid äußerlich kaum verändert.

¹⁾ A. 399, 120.

²⁾ M. 35, 163.

Mellitsäure war nur in geringer Menge entstanden, und der Rückstand enthielt noch reichlich die Hälfte des Kolloids von der ungefährnen Zusammensetzung $C_{11}H_3O_4$ mit nur 1.1% gebundenem Stickstoff. Auch die Löslichkeitsverhältnisse dieses Produktes waren unverändert geblieben.

Hydroperoxyd führt das bloß alkalilösliche Rußkolloid in eine wasserlösliche Form über, die peroxydischen Sauerstoff enthält. Dabei wird das überschüssige Wasserstoffperoxyd ausgiebig katalysiert.

Kaliumpermanganat in verdünnter alkalischer Lösung wirkt bei 15° binnen 36 Stdn. ein, so daß von 0.025 g alkalilöslichem Kolloid rd. 0.01 g Sauerstoff, von 0.025 g wasserlöslichem Kolloid 0.013 g Sauerstoff verbraucht werden.

Am schnellsten wirken Hypochlorit oder Hypobromit in Natriumbicarbonat-Lösung, indem alsbald braunelbe bis farblose Oxydationsprodukte entstehen.

Säurenatur der Ruß-Kolloide.

Zwar bilden diese Stoffe nur kolloide Lösungen, sie sind aber doch chemisch charakterisierbare Säuren und bilden stöchiometrisch formulierbare Salze. Das nicht in reinem Wasser, aber in sehr verdünnter Alkali-bicarbonat-, -carbonat- oder -hydroxyd-Lösung lösliche Kolloid wird durch Kohlensäure nicht gefällt und bindet Ammoniak so fest, daß die beim Eindampfen der bräunlich-schwarzen Lösung zur Wasserbadtrockne entstehenden, glänzend schwarzen, haarförmigen Gebilde noch 2.6% NH₃ gebunden enthalten und in reinem Wasser löslich bleiben. Auch die Fällbarkeit durch überschüssiges Bicarbonat, Carbonat oder Ätzalkali, sowie durch die Salze und Hydroxyde der Erdalkalien, deutet unter Berücksichtigung der hierfür erforderlichen Konzentrationen eher auf die Löslichkeiterniedrigung von Salzen, als auf bloße Adsorptionsvorgänge.

Viel ausgeprägter ist die Säurenatur in dem höher oxydierten wasserlöslichen Rußkolloid.

Durch Eindampfen entsteht das bei 90° noch beständige Ammoniumsalz $(C_{11}H_3O_4 \cdot NH_3)_n$ mit 7.87% NH₃ ber. und 8.03% NH₃ gef. in Gestalt von glänzend schwarzen Haaren.

Fällt man die Lösung von 1.1 g Kolloid in verdünntem, kohlensäurefreiem Ammoniakwasser durch eine Lösung von 3.5 g kryst. Bariumchlorid, so erhält man ein wahres Bariumsalz von der Formel $[(C_{11}H_3O_6)_2Ba]_n$ mit 22.82% Ba ber. und 23.07% Ba gef., dessen Zusammensetzung auch bei Verwendung der doppelten Menge Bariumchlorid sich nicht merklich ändert.

Aus der neutralen Lösung dagegen wird durch Bariumchlorid in den erstgenannten Verhältnissen ein gleichfalls schwarzer Niederschlag gefällt, der nur 8.74% Ba und dazu 3.88% Cl enthält. Weil letztere ziemlich genau im Atomverhältnis BaCl₂ stehen, ist hier die Bildung eines Adsorptionsproduktes anzunehmen.

Die Fällbarkeit dieser Kolloide durch Magnesium- und Calciumsalze, auch durch Calciumbicarbonat ist so charakteristisch und vollständig, daß wir beabsichtigen, hierauf ein colorimetrisches Verfahren zur Bestimmung der Härte des Wassers zu gründen.

Aus der Bildung von Salzen, insbesondere eines Ammoniumsalzes, folgt die Anwesenheit von mindestens einer Carboxylgruppe auf im ganzen 11 Kohlenstoffatome im wasserlöslichen Kolloid. Schreibt man demgemäß die Formel $(C_{10}H_2O_2.CO_2H)_n$, so bleibt vorerst noch die Bindungsweise der beiden andern Sauerstoffatome unklar. Diese treten bei der Zerfallstemperatur von etwa 290° als Wasser und Kohlenoxyd aus, welch letzteres zum Kohlendioxyd ziemlich genau im Volumenverhältnis 2 CO₂ : 1 CO steht.

Diese Abspaltung von Kohlenoxyd bei verhältnismäßig niedriger Temperatur erlangt Bedeutung in Erinnerung an die früher¹⁾ mitgeteilte Beobachtung, daß Ruß und Kohlepulver bei der Oxydation mit aktivierter Chlorat-Lösung, wie auch mit Calciumhypochlorit-Lösung neben Kohlendioxyd beträchtliche Mengen Kohlenoxyd abgeben. Da ferner Rhead und Wheeler²⁾, sowie Mahler³⁾ das gleichzeitige Auftreten von CO₂ und CO auch bei der langsamen Verbrennung amorpher Kohlen durch Luftsauerstoff nachgewiesen haben, liegt der Schluß nahe, daß in den anfänglichen Oxydationsprodukten der Kohle labile Carbonylgruppen enthalten sind, die bei stärkerer Häufung wohl auch die braunen, rotbraunen und gelben Farben der weiteren Oxydationsprodukte bedingen.

Wohl einwandfrei gelang uns der Nachweis von Carbonyl in folgender Weise: Die Rußkolloide, wie auch gewisse Rußarten selbst, zersetzen schon bei gewöhnlicher Temperatur konzentriertere Hydrazin-hydrat-Lösungen unter Aufschäumen, wobei Stickstoff, Wasserstoff und etwas Ammoniak entstehen. Dampft man die tief braunschwarzen Filtrate zur Wasserbadtrockne und behandelt man den wieder in wenig Wasser gelösten Rückstand mit gesättigter Natrium-bicarbonat-Lösung (welche die Kolloide nur wenig löst zum Unterschied von der verdünnten Lösung), so entstehen Natriumsalze, die noch bemerkenswerte Mengen Stickstoff gebunden enthalten, z. B. aus wasserlöslichem Kolloid: gef. 2.95 % N, 10.46 % Na, was einem Natriumsalz $(C_{11}H_2O_4Na)_n$ ber. 10.41 % Na entspricht, in dem ein Teil des Sauerstoffs durch Stickstoff ersetzt ist.

b) Kohlepulver-Kolloide. Diese Produkte, soweit sie hier beschrieben werden, sind in derselben Weise mittels Chlorat und Salzsäure dargestellt worden, wie die vorhin besprochenen Rußkolloide.

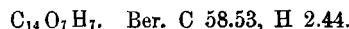
¹⁾ K. A. Hofmann, B. 46, 2859 [1913].

²⁾ Soc. 101, 846.

³⁾ C. 1910, II 426.

Weil das von uns verwendete Kohlepulver (siehe unter Abschnitt 2. anfangs) infolge seiner niederen Herstellungstemperatur erheblich reaktionsfähiger ist als Ruß, sind die Ausbeuten noch besser als bei diesem; der Sauerstoff-Gehalt ist wesentlich höher, die Farbe der verdünnt-alkalischen Lösungen ist mehr braun als schwarz; die Löslichkeit in reinem Wasser ist auffallenderweise erst bei weitergehender Oxydation (im Vergleich mit Rußkolloid) zu erreichen. Dem allgemeinen Habitus nach, in der Salzbildung und der Fällbarkeit durch überschüssige Alkalien, sowie durch Hydroxyde oder Salze der Erdalkalien stehen sie den Rußkolloiden sehr nahe.

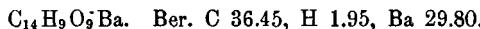
Das in Wasser nicht lösliche, durch wiederholte Fällung der Lösung in 1-proz. Natronlauge mittels Salzsäure und Auswaschen mit Wasser gereinigte Kohle-kolloid stellt nach dem Trocknen bei 80° ein glänzend schwarzes, amorphes, körniges Pulver dar, von der Zusammensetzung $(C_{14}H_7O_7)_n$.



Gef. » 58.80, » 2.68.

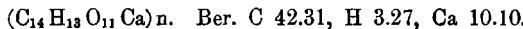
Die intensiv dunkelbraune Lösung in Ammoniakwasser gibt beim Eindampfen und Trocknen im Vakuum ein in Wasser wieder lösliches Ammoniumsalz von gef. 8.13 % NH₃-Gehalt, was auf ein sekundäres Ammoniumsalz $C_{14}H_7O_8(NH_4)_2$ mit 9.9 % NH₃ hinweist in der Annahme, daß das zweite Ammoniak-Molekül gegen den Trocknungsvorgang nicht vollkommen widerstandsfähig ist.

Durch Fällen der kohlensäure-freien Ammoniaklösung mit Bariumchlorid-überschuß entsteht das Bariumsalz $(C_{14}H_9O_9Ba)_n$, schwarzer Niederschlag, bei 80° trocken.



Gef. » 35.97, » 1.94, » 29.72.

Das analog dargestellte Calciumsalz enthält, auch bei 80° getrocknet, noch mehr Wasser gebunden als das vorige und entspricht der Formel



Gef. » 42.32, » 3.29, » 10.43.

Weil sich hier Barium und Calcium genau äquivalent vertreten, kann an der echten Säurenatur dieses Kolloides nicht gezweifelt werden, obwohl auch unter andern Bedingungen starke Adsorptionserscheinungen vorkommen, wie nachher gezeigt werden soll.

Bei fortgesetzter Behandlung mit Chlorat und Salzsäure steigt der Sauerstoffgehalt des Kolloides zunächst bis zur Zusammensetzung $(C_{14}H_7O_8)_n$, wobei das Produkt in reinem Wasser löslich und die Farbe dieser Lösung rein dunkelbraun wird. Hieraus fallen durch die Salze der Erdalkalien mit starken Säuren reine Adsorptionsgebilde als schwarzbraune Niederschläge aus, wie z. B. mit verdünntem

Bariumchlorid ein Niederschlag entsteht mit 10.61 % Ba und 5.3 % Cl, der mithin Barium und Chlor im Verhältnis Ba : 2 Cl enthält.

Beim Erhitzen des alkalilöslichen Kolloides auf die Zersetzungstemperatur von 290° erfolgt Abspaltung von Wasser, Kohlendioxyd und Kohlenoxyd, welch letztere im Volumverhältnis 2CO₂ : 1CO stehen. Das CO₂ stammt aus den beiden Carboxylgruppen (auf insgesamt 14 C), deren Anwesenheit sich aus den voranstehenden Salzen ergibt.

Das Vorhandensein von Carbonyl folgt aus dem zum Rußkolloid analogen Verhalten gegen Hydrazin-Hydrat. Dieses wird teilweise zu Stickstoff, Wasserstoff und wenig Ammoniak katalysiert, teilweise auch chemisch gebunden. Durch Fällen mit gesättigter Natriumbicarbonat-Lösung entsteht ein primäres Natriumsalz, (C₁₄H₆O₇Na)_n, in welchem teilweise Sauerstoff durch Stickstoff ersetzt ist; gef. 2.93 % N, 8.16 % Na. Nach Fällen mit Essigsäure und wiederholtem Auswaschen bleiben für die bei 70° konstante Substanz noch 5.47 % N gebunden.

Zusammenfassend läßt sich über die vorstehenden Kolloide aussagen, daß die mittels Chlorat und verdünnter Salzsäure und wohl auch die durch anodische Oxydation gebildeten, sehr beständigen schwarzen bis braunschwarzen, in Wasser oder sehr verdünntem Alkali-bicarbonat, -carbonat oder -hydroxyd löslichen Produkte trotz ihrer hochpolymeren Beschaffenheit charakterisierbare Carbonsäuren sind, die außerdem noch reaktionsfähige Carbonylgruppen enthalten.

Nähtere Auskunft über die chemische Struktur verspricht das bereits in Angriff genommene Studium des Verhaltens gegen Essigsäure-anhydrid.

4. Physikalische Eigenschaften der Kohlenstoff-Kolloide. a) Farbe.

Die Frage, ob die im amorphen Kohlenstoff gehäuften reinen Kohlenstoffbindungen eine Lichtabsorption hervorbringen, die der Stärke nach vergleichbar ist mit der Intensität organischer Farbstoffe, ließ sich bisher nicht behandeln, weil auch die feinsten Rußteilchen einen mindestens tausendmal kleineren Dispersitätsgrad besitzen als die molekular oder ultrakolloidal gelösten Farbstoffe, so daß die Oberfläche der Rußteilchen viel zu klein ist, um das Lichtabsorptionsvermögen genügend zu entwickeln.

Unsere Kohlenstoff-Kolloide bilden in Lösung Teilchen von minimal $2 \cdot 10^{-6}$ cm Dimension und kommen damit an die hochmolekularen Farbstoffe von ca. 10^{-7} cm ziemlich nahe heran.

Eine zunächst nur ganz oberflächliche Prüfung, die wir demnächst vervollständigen wollen, ergab, daß das kohlenstoffreichste Ruß-Kolloid $C_{12}H_1O_2$ mit rd. 81 % C, in sehr verdünnter Natronlauge gelöst, bei einer Verdünnung von 1 g auf 100 l bei 1.5 cm Schichtdicke im hellen Tageslicht noch deutlich grau erscheint und bei 1 g auf 500 l die Grenze der Wahrnehmbarkeit bietet.

Das zum Vergleich herangezogene hochmolekulare Dianil-Tiefschwarz war noch bei 1 g auf 200 l gut zu erkennen, bei 1 g auf 1000 l kaum mehr. Berücksichtigt man, daß für den dunkelblauen Ton dieses Farbstoffes das Auge empfindlicher ist als für die Graufärbung der verdünnten Rußkolloid-Lösung; so kommt man zu dem vorläufigen Ergebnis, daß die Farbintensität der schwarzen Kohle von derselben Größenordnung ist als die der höher molekularen Farbstoffe.

b) Dispersitätsgrad.

Unter dem Kardioid-Ultramikroskop nach Siedentopf von Zeiß in Jena zeigten die Lösungen von alkalilöslichem Ruß-Kolloid mittels $NaHCO_3$ gelöst, desgl. Kohle-Kolloid alkalilöslich und Ruß-Elektrolytkolloid wasserlöslich bei entsprechender Verdünnung lauter fast gleichgroße Submikronen mit lebhafter Brownscher Bewegung, frei von Amikronen, sowie von mikroskopisch sichtbaren Teilchen.

Die Dimensionen wurden bei den alkalilöslichen Präparaten zu $3-4 \cdot 10^{-6}$ cm, bei den wasserlöslichen zu $1.7-2 \cdot 10^{-6}$ cm ermittelt; bei letzteren bewirkte ein Zusatz von $NaHCO_3$ in äquivalenter Menge keine Änderung der Teilchengröße.

Bekanntlich beträgt die lineare Teilchengröße im hochroten Goldhydrosol von Siedentopf $2 \cdot 10^{-6}$ cm. Unsere Kolloide haben demnach in reiner, wäßriger oder sehr verdünnter, bicarbonatischer Lösung einen sehr hohen Dispersitätsgrad, was für die medizinische Verwendung von größter Bedeutung sein wird.

Entsprechend dieser sehr hohen Dispersität der Teilchen, dringen $0.25-0.75$ -proz. Lösungen unserer Kolloide in Wasser bezw. in 0.25 -proz. Natronlauge durch die Kollodiumfilter Nr. 1, 5, 10, 15, 20 nach Zsigmondy, wie sie die Firma de Haen liefert. Nur bei dem dichtesten Filter war ein deutlicher dunkler Belag abgefangen worden, doch ging auch hier der größte Teil ins Filtrat.

Die Teilchengröße ist demnach durchschnittlich noch kleiner als die Porenweite des Filters Nr. 20.

Immerhin sind unsere Präparate auch in starker Verdünnung rein kolloid gelöst, denn der Gefrierpunkt einer 1-proz. $NaHCO_3$ -Lösung bleibt nach Zusatz unserer verschiedenen, weiter oben beschriebenen Kolloide innerhalb der Beobachtungsgrenzen unverändert. Die lineare

Größenordnung der den Gefrierpunkt stark beeinflussenden chemischen Moleküle liegt bekanntlich bei 10^{-7} — 10^{-8} cm, so daß unsere Kolloidteilchen von etwa $3 \cdot 10^{-6}$ cm rd. 30000-mal größere Volumen haben als erstere.

c) Ladungssinn und Fällungsgrenzen.

Wie schon wiederholt betont wurde, sind unsere Kohlenstoff-Kolloide von niederstem Oxydationsgrade in Wasser nur löslich nach Zusatz von Alkali, Alkali-carbonat oder -bicarbonat. Sie reagieren demgemäß mit dem negativen Hydroxyl-Ion und nehmen dessen Ladung auf. So wandern sie auch unter einem Spannungsgefälle von 110 Volt an die Anode und werden dort schließlich ausgeflockt. Ebenso verhalten sich die schon in reinem Wasser löslichen, höher oxydierten Kolloide sowohl in wässriger wie in verdünnt bicarbonatischer Lösung. Sie sind also gleichfalls elektronegativ geladen. Ein stärkerer Überschuß von Ätzalkali, Carbonat oder Bicarbonat fällt aber unsere Kolloide mit steigender Konzentration zunehmend aus, weshalb bei der Darstellung und Reinigung als Lösungsmittel nur solche von etwa 1 % der genannten Stoffe verwendet werden sollen.

Auch abgesehen von den Salzen und Hydroxyden der Erdalkalien wirken verschiedene Elektrolyte fällend. Damit dies unter Koagulation des Hydrosols geschieht, muß die Konzentration des Elektrolyten, in bezug auf das Hydrosol gemessen, einen bestimmten Minimalwert überschreiten, den man als »Schwellenwert«¹⁾ oder »Elektrolytschwelle« bezeichnet.

Aus den verschiedenen Werten hierfür geht hervor, daß verschiedene Salze verschiedene Fällungsvermögen besitzen, indem dieses je nach dem untersuchten Kolloid entweder vom Anion oder vom Kation abhängt und mit der Wertigkeit des aktiven Ions schnell fällt.

Wir bestimmten bei einem Anfangsvolumen der Kolloidlösung von 20 ccm und einem Endvolumen von ca. 24 ccm die Menge Salz in Grammen, welche erforderlich ist, um bei stets gleichbleibender Menge des Kolloids die Koagulation so weit zu bringen, daß bei Zimmer-temperatur nach zweistündigem Stehen durch ein Blauband-Filter 589 von Schleicher & Schüll die Flüssigkeit farblos durchließ, also alles Kolloid darauf zurückgehalten wurde.

Untersucht wurden:

- A. Ruß-Kolloid alkalilöslich, 0.5 % in 0.5-proz. NaHCO_3 -Lösung;
- B. Kohlepulver-Kolloid alkalilöslich, desgl.;

¹⁾ Näheres hierüber bei H. Freundlich: Das Ausfällen kolloider Lösungen durch Elektrolyte, Ph. Ch. 44, 129 [1903]; 73, 385 [1910].

C. Ruß-Kolloid wasserlöslich, desgl.;

D. Ruß-Kolloid wasserlöslich, zu 0.5 % in reinem Wasser gelöst.

In der folgenden Tabelle sind nicht die Mengen des Salzes, sondern die Mengen des Kations (Metall bzw. NH₄) in Grammen eingetragen, die auf 24 ccm Endvolumen obigen Fällungseffekt geben.

Salz	Lösung A	B	C	D
LiCl	1.25	1.45	1.17	1.10
Li ₂ SO ₄	1.02	1.17	0.99	0.93
NH ₄ Cl	1.92	2.33	1.86	1.66
(NH ₄) ₂ SO ₄	1.70	2.07	1.66	1.54
NH ₄ NO ₃	1.52	1.80	1.48	1.36
NaCl	0.89	1.36	0.80	0.66
Na ₂ SO ₄	0.96	1.30	0.90	0.75
NaNO ₃	0.82	1.17	0.78	0.67
KCl	0.31	0.95	0.30	0.22
K ₂ SO ₄	0.33	0.86	0.28	0.23
KNO ₃	0.43	0.89	0.41	0.34
RbCl	0.27	0.68	0.22	0.15
CsCl	0.24	0.58	0.20	0.15
Na ₃ PO ₄	2.38	2.89	2.32	2.12
K ₃ PO ₄	2.32	3.01	2.16	1.93

Die Verbindungen der Erdalkalien wurden hierbei nicht berücksichtigt, weil sie mit unsren Kolloiden unlösliche Salze bilden (cf. unter Abschnitt 3).

Da C und D sich auf dasselbe wasserlösliche Ruß-Kolloid beziehen, wobei C für 0.5-proz. NaHCO₃-Lösung, D für reines Wasser gilt, ergibt sich aus dem Vergleich der die Beständigkeit des Sols erhöhende Einfluß von seiten der durch das Bicarbonat zugeführten Hydroxyl-Ionen. Durchweg sind die zur Fällung erforderlichen Mengen des Kations für C (die bicarbonatische Lösung) größer als für D (reine, wäßrige Lösung).

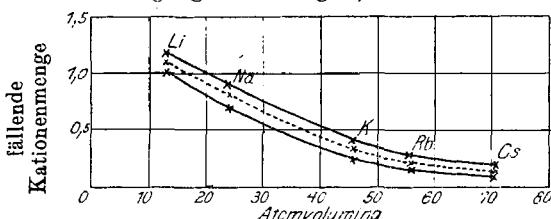
Damit stimmt auch die Tatsache, daß von Na₃PO₄, wie von K₃PO₄ viel größere Mengen (auf das Kation berechnet) erforderlich sind, um die Fällung zu bewirken, als von den andern Natrium- bzw. Kaliumsalzen; denn diese tertären Phosphate reagieren stark alkalisch. Ihre Hydroxyl-Ionen schützen demnach diese Kolloide vor Koagulation oder Fällung.

Die übrigen Anionen, wie Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, üben keine ersichtliche positive oder negative Fällungswirkung aus, denn die zur Fällung erforderlichen Mengen des Kations sind bei Chlorid, Sulfat, Nitrat für dasselbe Kation jeweils annähernd gleich. Daß dies nicht genau

zutrifft, liegt wohl hauptsächlich an der Schwierigkeit, die Fällungsgrenzen schärfer zu bestimmen.

Die fällende Wirkung der Kationen ist, wie die senkrechten Reihen lehren, sehr verschieden stark; es ist z. B. von NH_4^+ rund die achtfache Menge erforderlich als von Cs^+ , und für A, B, C, D ergibt sich gleichermaßen dieselbe Reihenfolge, nach der fällenden Kraft geordnet, NH_4^+ ; Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , worin NH_4^+ die geringste, Cs^+ die größte Fällungswirkung äußert. Abgesehen von Ammonium, das nicht streng den Alkali-Elementen zugeordnet werden darf, stimmt diese Reihe mit der Reihe der Atomgewichte und der Atomvolumina überein. Daß letztere für die fällende Wirkung maßgebend sind, lehrt die folgende graphische Zusammenstellung, in der die Atomvolumina als Abszissen, die aus den verschiedenen Salzen desselben Metalls gewonnenen Durchschnittswerte der fällenden Kationenmenge als Ordinaten eingetragen sind.

gültig für Lösung A, C und D



Die obere ausgezogene Kurve bezieht sich auf Lösung A. Ruß-Kolloid alkalilöslich 0.5 % in 0.5-proz. NaHCO_3 -Lösung; die mittlere punktierte auf C Ruß-Kolloid wasserlöslich 0.5 % in 0.5-proz. NaHCO_3 -Lösung; die untere ausgezogene auf D Ruß-Kolloid wasserlöslich 0.5 % in reinem Wasser.

Der regelmäßige und parallele Verlauf der Linien läßt klar erkennen, daß mit zunehmendem Atomvolumen die zur Fällung des Kolloids erforderliche Menge des Kations abnimmt, dessen fällende Wirksamkeit mithin zunimmt, wie ja bekanntermaßen auch bei den molekulardispersen Salzen der Alkalimetalle mit z. B. Überchlorsäure die Löslichkeit mit steigendem Atomvolumen des Kations regelmäßig abnimmt.

Der Vergleich von A mit C lehrt, daß das wasserlösliche Kolloid (C) schon bei geringerer Kationen-Konzentration aus der Bicarbonat-Lösung gefällt wird als das in reinem Wasser nicht lösliche Kolloid (A). Dies hängt mit dem unmittelbar Vorausgehenden in der Weise zusammen, daß dem wasserlöslichen Kolloid eine ausgeprägte Säurenatur zukommt (siehe unter Abschnitt 3) als dem in Wasser nicht löslichen Kolloid. Für ersteres gilt deshalb der Satz von der Abnahme der Löslichkeit der Alkalosalze mit zunehmendem Atomvolumen stärker als für das letztere.

Der Vergleich von C mit D (mittlere punktierte und untere ausgezogene Linie) zeigt, daß bei demselben wasserlöslichen Ruß-Kolloid die Anwesenheit der OH⁻-Ionen aus dem Bicarbonat der Fällung entgegenwirkt.

Schließlich ergibt die Tabelle in B noch, daß dem bedeutend sauerstoff-reicheren Kolloid aus Kohlepulver eine größere Widerstandsfähigkeit gegen die fällende Wirkung der Kationen zukommt als den sonst analogen Ruß-Kolloiden. Die Reihenfolge der Kationen-Wirksamkeit ist aber auch hier dieselbe wie dort.

d) Elektrische Leitfähigkeit und Adsorptionsvermögen.

Die im vorigen Teil nachgewiesene Schutzwirkung der OH⁻-Ionen gegen die Ausfällung beruht auf der Adsorption dieser Ionen durch das Kolloid, das hierdurch seine stabilisierende negative Ladung erhält. Dementsprechend wird durch unsere Kolloide die elektrische Leitfähigkeit verdünnter Natronlauge sehr beträchtlich vermindert.

Die spez. Leitfähigkeit von NaOH 0.5 % = 0.0224 bei 11.5° sinkt durch Zusatz von 0.25 % alkalilöslichem Ruß-Kolloid auf 0.00866, von 0.5 % desselben Kolloids auf 0.00718, von 0.75 % auf 0.00522.

Auf Adsorption beruht auch die Schutzwirkung, die Kolloide gegenseitig auf einander ausüben können.

Zsigmondy¹⁾ bezeichnet als »Goldzahl« diejenige Anzahl von Milligrammen Kolloid, welche eben nicht mehr ausreicht, um 10 ccm einer gut bereiteten, hochroten Goldlösung vor dem sofortigen oder kurze Zeit nach dem Zusatz von 1 ccm 10-proz. NaCl-Lösung eintretenden Farbenumschlag in violett zu bewahren.

Wir verwendeten eine rote Goldlösung von 0.0055 % Au-Gehalt und eine NaCl-Lösung von 100 g NaCl in 900 ccm Wasser.

Für wasserlösliches, durch Elektrolyse bereitetes Kolloid wurden folgende Goldzahlen gefunden: 12° = 0.085 mg Kolloid, 36—37° = 0.170 mg Kolloid, 84° = 0.544 mg Kolloid. Dabei hatte das Alter der Kohlekolloid-Lösung keinen bemerklichen Einfluß auf diese Schutzwirkung.

Danach gehört dieses Kolloid, und ähnliches dürfte wohl auch für unsere anderen hier behandelten Präparate gelten, in die erste bis zweite Klasse der wirksamsten Kolloide in der von Zsigmondy vorgeschlagenen Einteilung, also in die Nähe von Leim, Hausenblase, Casein.

Zur näheren Charakterisierung von Kolloiden dient auch das Adsorptionsvermögen von Jod, Methylenblau und Alizarin.

¹⁾ Fr. 40, 697.

Unsere Lösungen enthielten:

- A. 1 % Ruß-Kolloid alkalilöslich, in 1-proz. Natriumbicarbonat-Lösung;
- B. 1 % Kohle-Kolloid, desgl.;
- C. 1 % Ruß-Kolloid, wasserlöslich, desgl.

Hiervon wurden je 10 ccm mit 25 ccm $\frac{1}{10}$ -Jod-Lösung versetzt, dann mit 10 ccm 2-proz. Salzsäure ausgeflockt und unter öfterem Umschütteln 2 Stdn. stehen gelassen. Zu dem Filtrat wurde schließlich das nicht adsorbierte Jod zurücktitriert.

Es waren adsorbiert worden von je 0.1 g Kolloid

$$A = 3.65 \text{ ccm}, B = 4.3 \text{ ccm}, C = 4.25 \text{ ccm}.$$

Zum Vergleich sei angeführt, daß die medizinische Carbo Ligni für 0.1 g nur 2.1 ccm $\frac{1}{10}$ -Jod, die stärkst adsorbierende Kohle Weinheim aber für 0.1 g 6.6 ccm $\frac{1}{10}$ -Jod adsorbiert.

Unsere Kolloide stehen also hierin der best adsorbierenden pulvriegen, unlöslichen Kohle nahe.

Für die Adsorption von Methylenblau und Alizarin wurde die Farbstoff-Lösung (0.5 % Methylenblau-Lösung bzw. 0.5 % Alizarin in 0.5-proz. Natronlauge) zu je 10 ccm der Kolloid-Lösung zugetropft, und der Punkt der Sättigung durch Tüpfeln auf Filterpapier ermittelt.

Es wurden adsorbiert von je 0.1 g Kolloid

$$\text{Methylenblau: } A 1.25 \text{ ccm}, B 1.1 \text{ ccm}, C 0.6 \text{ ccm}.$$

$$\text{Alizarin: } > 1.1 \quad > 1.05 \quad > 0.7 \quad >$$

Nach neuesten Erfahrungen¹⁾ erscheint es aber zweifelhaft, ob die Entfärbungskraft der Kohlepräparate im Sinne von Wiedowski²⁾ ein Wertmesser für ihre pharmazeutische Wirksamkeit sei.

Jedenfalls sind hierfür entscheidender die Ergebnisse der Versuche, welche Hr. C. Bachem im Pharmakologischen Institut der Universität Bonn mit unserm Kohle-Kolloid ausgeführt hat. Er teilt³⁾ hierüber mit:

»Ein Vergleich der auf dieser Tabelle verzeichneten tödlichen Dosen lehrt, daß die tödliche Gabe Diphtherie-Toxin bei gleichzeitiger Kohle-Verabfolgung bei der Kohle Hofmann ein Vielfaches ist gegenüber der Kohle Weinheim und dem Carcolid. Diese hohe entgiftende Wirkung auch andern Bakteriengiften gegenüber zu erproben, sei hiermit angeregt.«

Für die medizinische Verwendbarkeit unserer Kolloide erscheint von besonderer Bedeutung ihre Fähigkeit, daß sie beim Schütteln mit Silberoxyd in alkalischer Flüssigkeit unter der Einwirkung des

¹⁾ Vierteljahrsschrift f. prakt. Pharm. 1918, 2.

²⁾ Ber. d. Pharm. Ges. 1917, 87.

³⁾ Medizin. Klinik 1919, Nr. 34, S. 7.

Lichtes kolloides Silber aufnehmen. Auch mit kolloidem Selen und Schwefel lassen sie sich beladen, ohne ihre Löslichkeit zu verlieren.

e) Dichte, Oberflächen Spannung, innere Reibung der Lösungen.

Das spez. Gewicht der alkalischen Lösungen folgt bei 8.5° der Formel $D_{\text{sol}} = D_1 + C[K]$, worin $[K]$ die Menge des Kolloids in Grammen auf 100 ccm der Lösung, D_1 das spez. Gewicht der Natronlauge, in der das Kolloid gelöst wurde, bedeutet. C ist hier nicht konstant, sondern fällt mit steigender Konzentration:

[K]	0.25	0.25	0.5	0.75	7.22
D_1	1.0012	1.0029	1.0029	1.0029	1.0029
C	0.0212	0.0212	0.0122	0.0100	0.0053.

Zur Bestimmung der Oberflächen Spannung wurde die Steighöhe H des Sols in der Thermometer-Capillare gemessen. Dabei ergab sich H für 0.5-proz. Natronlauge bei 18° = 3.50 cm, für dieselbe Lauge mit 0.25, 0.50 bzw. 0.75 % Kolloid = 3.10, 3.15 bzw. 3.13 cm. Die Kolloidteilchen binden demnach das Ätznatron und vermindern seine Wirkung auf die Oberflächen Spannung, und zwar schon bei 0.25 % Kolloid so weitgehend, daß weitere Kolloidmengen keine Änderung mehr hervorbringen.

Die Steighöhe von reinem Wasser = 3.92 cm wird durch wasserlösliches Kolloid bei 0.138 % auf 3.50, bei 0.17 % auf 3.23 cm herabgedrückt. Unsere Kolloide verändern demnach die Oberflächen Spannung des Lösungsmittels weit weniger als z. B. arabisches Gummi, Dextrin, Gelatine, Fettsäuren usw. und verhalten sich mehr wie ultramikroskopische Suspensionen denn als Emulsoide. Dementsprechend wird auch die innere Reibung von Wasser und 0.5-proz. Natronlauge durch Zusätze von unserm Kolloid bis zu 0.75 % nicht bemerkenswert geändert. Sie nimmt nur so wenig zu, daß unsere Kohle-Kolloide keinesfalls zu den gelatinierenden Emulsoiden, sondern zu den Suspensoiden gerechnet werden müssen. Für eine Verwendung¹⁾ zu Einführungen in den Blutkreislauf ist diese Eigenschaft unserer Kolloide naturgemäß von großem Vorteil.

¹⁾ Die betreffenden Präparate werden von der Firma Beer Söhne, Köln a. Rh., Beethoven-Str. 19, hergestellt.