

Man bringt in 10 Reagensgläser 0, 1, 2 . . . . . 9 ccm destillierten Wassers und füllt mit einer 0,1 (oder 1)-proz. Dioxy-aceton-Lösung jeweils auf 10 ccm auf. So entstehen Lösungen von 0,1, 0,09, 0,08 . . . . 0,01 (oder 1,0, 0,9, 0,8 . . . . 0,1) % Dioxy-aceton. Je 1 ccm dieser (umgeschüttelten) Lösungen wird im bezeichneten Reagensglas im Wasserbad von 20° unter Umschütteln schnell mit 1 ccm der verd. Fehlingschen Lösung versetzt. Die Zeit bis zum scharf erkennbaren Einsatz der Reduktion wird mit der Stoppuhr gemessen. Aus den so gewonnenen Zeiten und den zugehörigen Dioxy-aceton-Konzentrationen wird die Kurve wie in Fig. 2 aufgestellt.

Dann wird 1 ccm der Lösung, die auf Dioxy-aceton geprüft werden soll, mit 1 ccm der verd. Fehlingschen Lösung versetzt und in derselben Weise wie vorher die Zeit bestimmt, die bis zum Einsatz der Reduktion verstreicht. Aus der vorher aufgestellten Kurve lässt sich dann die zugehörige Dioxy-aceton-Konzentration entnehmen. Liegt die zu ermittelnde Konzentration außerhalb der Kurve, so ist die Konzentration der Lösung entsprechend zu ändern.

Die gleiche Methodik dürfte z. B. auch für andere Stoffe, die Fehlingsche Lösung in der Kälte reduzieren, brauchbar sein.

Bei der vorliegenden Arbeit wurde ich von Fr. cand. rer. nat. Martha Congehl unterstützt.

### 189. R. Zsigmondy und C. Carius: Einfache Versuche zur ungefähren Ermittlung der Teilchengrößen in Hydrosolen.

(Eingegangen am 28. März 1927.)

Genauere Methoden zur Ermittlung von Teilchengrößen in kolloiden Lösungen sind u. a. gegeben durch die Ultramikroskopie und die Bestimmung der Sedimentations-Geschwindigkeit unter dem Einfluss der Schwerkraft und der Zentrifugalkraft. Beide Methoden sind aber nicht immer durchführbar, da sie an das Vorhandensein bestimmter Bedingungen geknüpft sind, die zuweilen nicht erfüllt sind. Die Größenbestimmung auf ultramikroskopischem Wege ist z. B. an die Sichtbarkeit und ungefähre Gleichteiligkeit der vorhandenen Kolloidteilchen gebunden, die Bestimmung der Sedimentations-Geschwindigkeit der Teilchen in kolloiden Lösungen an das Vorhandensein einer genügend kräftigen und vollkommenen Zentrifuge, die auch die feineren Teilchen zur Sedimentation zwingt, die Kenntnis des spez. Gewichts der Teilchen u. a. m.

Die Herstellung von solchen Maschinen ist The Svedberg zwar durch Konstruktion der Ultrazentrifuge gelungen, mit ihrer Hilfe kann man sogar größere Moleküle zur Sedimentation bringen; der kostbare Apparat befindet sich aber meines Wissens erst in zwei Exemplaren in Upsala und ist sonst wohl kaum zugänglich.

Beginnt man sich jedoch mit einer vorläufigen Feststellung der Größenordnung der Teilchen in kolloiden Lösungen, so bietet die Filtration durch Filter abgestufter Porengröße ein gutes Hilfsmittel, um Dinge ohne allzugroße Mühe in Erfahrung zu bringen, die sonst der Untersuchung schwer oder zuweilen sogar völlig unzugänglich sind.

Wir haben auf diese Weise kürzlich festgestellt, daß Hydrosole, die wegen ihres homogenen Aussehens und ihrer Unfähigkeit, in Schichten von laboratoriumsmäßig zu beherrschender Höhe merklich zu sedimentieren, für sehr feinteilig gehalten wurden, tatsächlich zuweilen sehr grobteilig sind, viel größer als absetzende Suspensionen von Gold (mit Teilchen zwischen

60—100 m $\mu$ ), die als grobteilig schon an ihrer enormen Trübung, die sich bis zur Undurchsichtigkeit steigern kann, sofort erkennbar sind.

Zu derartigen Untersuchungen eignen sich Membranfilter abgestufter Porengröße<sup>1)</sup>, deren mittleren Poredurchmesser man selbst annähernd bestimmen kann, indem man mehrere Goldhydrosole verschiedener, jedoch bestimmter Teilchengrößen<sup>2)</sup> durch die Filter filtriert und nachsieht, ob die kolloiden Gold-Lösungen abwischbar an der Oberfläche zurückgehalten werden, ob sie durch die Filter hindurchgehen, oder ob sie eindringen und im Innern zurückgehalten werden. Sind die Goldteilchen größer als die größten Filterporen, so werden sie abwischbar an der Oberfläche des Filters zurückbleiben<sup>3)</sup>, sind sie sehr viel feiner, so passieren sie die Filter.

Filtriert man nun ein Hydrosol unbekannter Teilchengröße durch ein solches „geeichtes“ Filter, so kann man aus dem Verhalten bei der Filtration sofort einige Rückschlüsse auf die Teilchengröße ziehen. Hält das Filter z. B. Goldteilchen von 120 m $\mu$ <sup>4)</sup> zurück, läßt aber solche von 30 m $\mu$  durch, so ist anzunehmen, daß ein Eisenoxyd-Sol, dessen disperse Phase von diesem Filter abwischbar zurückgehalten wird, Teilchen von mindestens 120 m $\mu$  Durchmesser enthält, daß kleinere aber nicht in bemerkenswerter Menge vorhanden sind.

Läßt sich dagegen ein Hydrosol durch Filtration mit diversen Filtern verschiedener Porenweite in mehrere Fraktionen zerlegen, dann ist wohl mit Sicherheit erwiesen, daß Teilchen verschiedenen Durchmessers vorhanden sind, deren ungefähre Größe man durch Filtration ermitteln kann.

Auf genauere Angaben und eine zweckmäßige Methode zum Ausschluß von Fehlerquellen soll in einer späteren Arbeit eingegangen werden.

Im Prinzip ist diese Methode schon von Bechhold<sup>5)</sup> angewendet worden, um Hydrosole nach Teilchengrößen zu trennen, bzw. sie nach ihrer relativen Teilchengröße zu ordnen<sup>6)</sup>.

Unsere Versuche haben Folgendes ergeben:

1. Die Teilchen von ca. 15 Jahre gealterten Hydrosolen<sup>7)</sup> der Kiesel säure, die in dieser Zeit nicht abgesetzt hatten und im Ultramikroskop nur teilweise und schwer zu erkennen sind, wurden von sehr grobporigen

<sup>1)</sup> Näheres über Membranfilter und ihre Strukturen s. Kap. 11 und 24 meines Lehrbuches der Kolloidchemie, V. Aufl., Leipzig 1925. Nähre Auskunft über die Filter erteilt Dr. E. Kratz, Göttingen.

<sup>2)</sup> Vorschriften zur Herstellung geeigneter Eichflüssigkeiten s. Zsigmondy und Thiessen, „Das kolloide Gold“, Bd. I der Sammlung Kolloidforschung in Einzeldarstellungen, S. 65—67.

<sup>3)</sup> Adsorption der Goldteilchen muß dabei vermieden werden, vergl. Zsigmondy und Thiessen, I. c.

<sup>4)</sup> 1 m $\mu$ , neuere Schreibweise für 1 μ = 1/1000 000 mm.

<sup>5)</sup> H. Bechhold, Ztschr. physikal. Chem. 60, 257—318 [1907], 64, 328—342 [1908].

<sup>6)</sup> Es ist aber zu bemerken, daß die Teilchen von Hydrosolen, die mit einem bestimmten Namen bezeichnet werden, z. B. kolloides Eisenoxyd, ebenso kolloide Kiesel säure oder kolloides Berlinerblau usw. sehr verschiedene Größe besitzen können, ferner, daß bei sehr feinen Ultrafeinfiltern die Bestimmung der Größe von Kolloidteilchen wegen des Einflusses des sie umgebenden Ionenschwärms und wegen des Einflusses der adsorbierten Schicht im Innern des Filters recht unsicher wird, man also zunächst bei Aussagen über Teilchengröße auf Grund der Anwendung sehr feinporiger Filter sehr vorsichtig sein muß (Kolloidchemie, V. Kap. 25).

<sup>7)</sup> Die Hydrosole erschienen nur schwach opalescierend.

Membranfiltern fast vollkommen abwischbar zurückgehalten. Das Filtrat enthielt nur mehr ganz geringe Mengen Kieselsäure, die beim Eintrocknen zurückblieb. Die Kieselsäure-Hydrosole sind also nicht immer, wie gewöhnlich angenommen wird, sehr feinteilig, sondern können auch sehr grobteilig sein. Auch Gele, wie sie in der analytischen Chemie erhalten werden, zeigen sich unter geeigneten Bedingungen viel leichter und vollkommener abfiltrierbar als durch Papierfilter, worauf einige neuere Methoden der quantitativen Abscheidung von Kieselsäure in der technischen Analyse beruhen<sup>8)</sup>. Wären die Kolloidteilchen der Kieselsäure oder einem Hydrat derselben massiv erfüllt, so würde sich das Hydrosol wie eine stark getrübte Suspension verhalten; die Klarheit der Sole, ihre Beständigkeit usw. deuten aber darauf hin, daß Sekundärteilchen vorhanden sind, die wegen ihres sehr hohen Wasser-Gehaltes nahezu denselben Brechungsexponenten besitzen, wie die intermizellare Flüssigkeit (fast reines Wasser).

Andere Hydrosole, wie kolloides Quecksilber, Arsensulfid und Antimonsulfid, ließen sich durch verschiedene feinporige Filter in Fraktionen mit verschiedenen Teilchengrößen zerlegen.

Ganz Ähnliches wurde bei der Untersuchung von Hydrosolen des Eisenoxyds gefunden.

Zwei käufliche Eisenoxyd-Hydrosole (von Gehe & Co. und von E. Merck) und ein dialysiertes, das Sol VI der Dissertation von M. Biltz<sup>9)</sup>, wurden mit Filtern verschiedener Porenweite geprüft. Das 3,5-proz. Eisenoxyd-Hydrosol von Gehe & Co. besaß Teilchen, die durch ein sehr grobporiges Membranfilter (6-Sekunden-Filter) vollkommen zurückgehalten wurden, kleinere waren nicht nachweisbar. Dagegen erwiesen sich die beiden anderen Hydrosole als polydispers und konnten mit Membranfiltern verschiedenen Porendurchmessers in 4–6 Fraktionen verschiedener Teilchengrößen zerlegt werden.

Erst ein mittelfeines Filter (70-Sekunden-Filter) hielt die Hauptmenge der Ultramikronen in einem 11-proz. Merckschen Eisenoxydsol zurück, nachdem drei gröbere Filter (5-, 10- und 30-Sekunden-Filter) nur einen kleinen Teil des Eisenoxyds (0,7%, 0,4% und 1,0%) zurückgehalten hatten. Das Filtrat ließ sich noch in 4 Fraktionen verschiedener Teilchengröße zerlegen; die feinsten Teilchen, ein geringer Bruchteil der Gesamtmenge, gingen sogar durch ein benzopurpurin-dichtes Feinfilter hindurch.

Ähnliche Verhältnisse lagen beim dialysierten, 6 Jahre alten Eisenoxyd-Sol von M. Biltz vor, bei dem noch folgende interessanten Ergebnisse erzielt wurden: Als der noch nasse Rückstand (mit einem 6-Sekunden-Filter erhalten) in Wasser zerteilt wurde, bildete sich ein Hydrosol gleich dem ursprünglichen; wurde aber eine 0,001-n. Salzsäure zur Peptisation verwandt, so zerteilten sich die Teilchen noch weiter, so, daß das nun gebildete Eisenoxyd-Hydrosol noch durch feinere Filter hindurchging.

Man kann also mit Hilfe von genügend feinen Filtern abgestufter Porengröße sich sehr schnell davon überzeugen, ob ein mehr oder weniger feinteiliges, ein gleichteiliges oder ein ungleichteiliges Hydrosol vorliegt.

Göttingen, im März 1927.

<sup>8)</sup> W. Hoffmann, Ztschr. angew. Chem. 1927, Über die Verwendung von Membranfiltern zur Bestimmung der Kieselsäure in der Bodenanalyse. — H. Hart, Mitteilung aus dem Zement-techn. Institut der Techn. Hochschule Berlin, erschienen in der Ztschr. Zement, 1927. — G. Jander, Unveröffentlichte Versuche.

<sup>9)</sup> Inauguraldissertation M. Biltz, Göttingen 1923. — Wintgen und Biltz, Ztschr. physikal. Chem. 107, 403–422 [1923].