

123. Hans Werner: Studien über die Stabilität von Suspensionen dispergierter grober Teilchen in Lösungen, III.¹⁾: Einfluß der Konzentration von disperser Phase und von Salz auf die Klärung.

[Aus d. Chem. Staatsinstitut Hamburg, Universität.]

(Eingegangen am 25. Februar 1928.)

Bei der Klärung von Suspensionen dispergierter grober Teilchen in Lösungen lassen sich in den meisten Fällen folgende Vorgänge scharf unterscheiden: 1) Zusammentreten der dispergierten Teilchen zu Aggregaten, 2) Fallen der Teilchen, 3) Entstehen und Zusammensinken des Bodensatzes, 4) Blankwerden; ferner als Begleitvorgang: 5) Bildung verschiedenartiger Strukturen des Bodensatzes und als akzessorische Vorgänge noch: 6) Bildung von Schaum und 7) Haftenbleiben suspendierter Teilchen an der Gefäßwand und an den Schaumhäutchen.

Um qualitativ und quantitativ feststellen zu können, in welcher mittelbaren oder unmittelbaren Beziehung die einzelnen Vorgänge zueinander stehen, ist es notwendig, daß man alle Vorgänge an ein und demselben System beobachten kann. Wie ich fand, ist ein besonders geeignetes Grundsystem eine Aufschlämmung von *Bolus alba*²⁾ in wäßriger Salzlösung. An diesem System beobachtete ich den Klärverlauf in kalibrierten Mischzylindern von 25 cm Höhe³⁾ bei 20°⁴⁾. Bei meinen früheren Versuchen⁵⁾ verwandte ich als gelöstes Salz Magnesiumchlorid. Um in den Kreis meiner Untersuchungen als weitere Zusatzstoffe nicht nur Salze und Säuren, sondern auch Basen einbeziehen zu können, habe ich nun auch Kaliumchlorid-Lösungen⁵⁾ als Dispersionsmittel verwandt.

I) Zusammentreten der suspendierten Teilchen zu Aggregaten.

Das Zusammentreten suspendierter Teilchen zu Aggregaten kann ein umkehrbarer oder ein nicht umkehrbarer Vorgang sein⁶⁾. In den vorliegenden grobdispersen System haften die *Bolus*-Teilchen in den Aggregaten

¹⁾ Studien über die Stabilität von Suspensionen dispergierter grober Teilchen in Lösungen, II.: B. 60, 1930—1933 [1927].

²⁾ In dem verwendeten *Bolus*-Pulver ließen sich mit den üblichen analytischen Methoden keine Verunreinigungen nachweisen. Die quantitative Analyse ergab genau die Formel des reinen Kaolinit, $H_4Al_2Si_2O_9$. Die Analyse mit dem Wiegnerschen Apparat (Landw. Versuchsst. 91, 41ff., [1918]) ergab folgende Zusammensetzung: Teilchen mit einem Äquivalentraduis > 6 μ : 0.6%; 6—5 μ : 1.0%; 5—4 μ : 2.2%; 4—3 μ : 5.8%; 3—2 μ : 3.6%; 2—1 μ : 86.2%; < 1 μ : 0.8%.

³⁾ B. 60, 1940—1945 [1927].

⁴⁾ Alle Versuche wurden im Thermostaten bei $20.0 \pm 0.1^\circ$ ausgeführt.

⁵⁾ Im Folgenden will ich nur über die Ergebnisse meiner Versuche mit Suspensionen von *Bolus* in Wasser (Kaliumchlorid-Konzentration = 0) und in Kaliumchlorid-Lösungen berichten. Versuche mit Suspensionen von *Bolus* in Magnesiumchlorid-Lösungen, sowie von Aluminiumoxyd in Kaliumchlorid-Lösungen wurden im gleichen Umfange ausgeführt. Ihre Mitteilung erübrigt sich an dieser Stelle, da sich bei ihnen nichts prinzipiell Neues ergeben hat.

⁶⁾ Namentlich von der Wiegnerschen Schule ist der Vorgang des Zusammentretens von Teilchen weitgehend studiert. Doch ist dort der Grad der Umkehrbarkeit

nur sehr locker aneinander. Nach kräftigem Durchschütteln dauert es ebenso lange wie das erste Mal, bis die Aggregate wieder entstanden sind und sich abgesetzt haben. Durch das Schütteln⁷⁾ ist also der ursprüngliche Dispersitätsgrad wieder entstanden. Im vorliegenden System spielt daher nur das umkehrbare Zusammentreten suspendierter Teilchen eine merkliche Rolle.

2) Fallen der Teilchen,

sowie 3) Entstehen und Zusammensinken des Bodensatzes.

Das Zusammentreten der Teilchen kann für das Fallen der Teilchen und für das Zusammensinken des Bodensatzes je nach den Konzentrations-Verhältnissen vorteilhaft, störend oder gleichgültig sein (als Beispiel siehe Figur 1). Ferner kann sich der Grad der Wirkung in ein und demselben Versuch mit der Zeit ändern (als Beispiel siehe Figur 2).

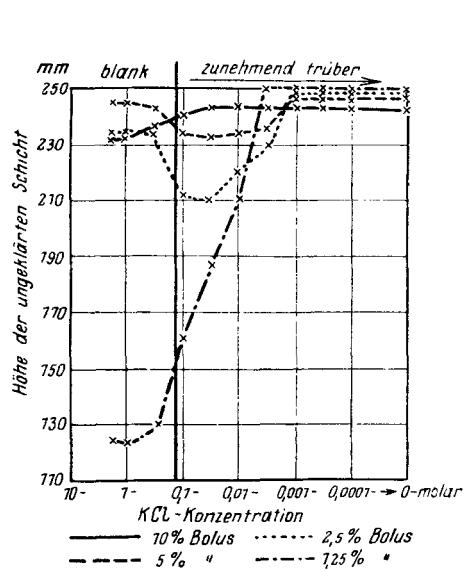


Fig. 1. Klärung von Suspensionen verschiedener Konzentration von Bolus und von Kaliumchlorid im Verlauf von 1 Stde.

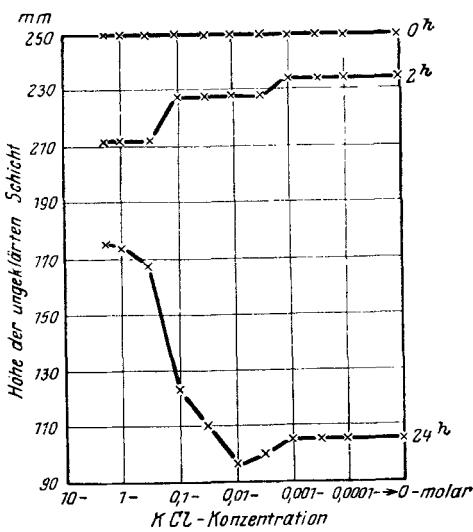


Fig. 2. Einfluß der Kaliumchlorid-Konzentration auf die Klärgeschwindigkeit 10-proz. Bolus-Suspensionen. Die obere Kurve enthält die abgelesenen Werte zur Zeit 0, die mittlere Kurve enthält die nach 2 Stdn. abgelesenen Werte, die untere Kurve die nach 24 Stdn. abgelesenen Werte. Die Zwischenwerte lassen sich aus der Figur 7 entnehmen.

nicht weiter berücksichtigt; vergl. hierzu: R. Gallay, Beitrag zur Kenntnis der Ton-Koagulation, Kolloidchem. Beih. 21, 431—489 [1926]; K. Müller: Die Theorie der Koagulation polydisperser Systeme, Koll.-Ztschr. 38, 1 [1926]; G. Wiegner und P. Tuorila: Über die rasche Koagulation polydisperser Systeme, Koll.-Ztschr. 38, 3 [1926]; P. Tuorila: Über die rasche und langsame Koagulation von polydispersen Systemen, Kolloidchem. Beih. 22, 191—344 [1926]; P. Tuorila: Über orthokinetische und perikinetische Koagulation, Kolloidchem. Beih. 24, 1—122 [1927].

⁷⁾ Auch durch Strömung können die Aggregate wieder dispergiert werden. Versuche über die quantitativen Beziehungen zwischen dem Zusammentreten von Teilchen und der Strömungs-Geschwindigkeit sind im Gange.

3a) Klärverlauf verschieden konzentrierter Suspensionen
von *Bolus alba* in Wasser.

Die Teilchen einer Suspension von *Bolus alba* in reinem Wasser fallen innerhalb weiter Grenzen um so schneller, je höher die *Bolus*-Konzentration ist⁸⁾ (siehe Figur 1). Bei hoher *Bolus*-Konzentration vollzieht sich nämlich der Fallvorgang qualitativ anders als bei niedriger.

Ist die *Bolus*-Konzentration niedrig (z. B. 1.25 g *Bolus* in 100 ccm), so beeinflussen sich die Teilchen gegenseitig nicht wesentlich in ihrer Fallgeschwindigkeit. Die Suspension wird also im oberen Teil des Klärgefäßes ganz allmählich klarer in dem Maße, wie die jeweils größten *Bolus*-Teilchen fallen.

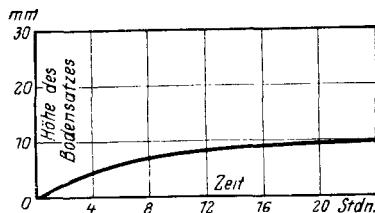


Fig. 3. Bewegung der (aufsteigenden) Grenzfläche zwischen dem Bodensatz und der darüberstehenden Schicht in einer Suspension von 1.25% *Bolus* in Wasser.

erreicht hat. Die Bewegung der Grenzfläche zwischen dem Bodensatz und der darüberstehenden Schicht während der Klärung ist in der Figur 3 graphisch dargestellt.

Ist die *Bolus*-Konzentration hoch (z. B. 10 g *Bolus* in 100 ccm), so beeinflussen sich die Teilchen infolge ihrer kleinen Abstände gegenseitig in ihrer Fallgeschwindigkeit stark. Es entsteht im oberen Teil des Klärgefäßes eine scharfe Grenzfläche⁹⁾ zwischen der mehr oder minder geklärten oberen Schicht und der ungeklärten unteren Schicht. Diese Grenzfläche fällt mit einer Geschwindigkeit abwärts, die um so größer ist, je größer die suspendierten Teilchen sind. Die Bewegung der Grenzfläche zwischen der mehr oder minder geklärten oberen Schicht und der ungeklärten unteren Schicht bei einer hohen *Bolus*-Konzentration ist in der Figur 4 graphisch dargestellt.

Bei mittlerer *Bolus*-Konzentration lassen sich fallende und aufsteigende Grenzfläche nebeneinander beobachten¹⁰⁾. Zunächst fallen die Teilchen, ohne sich gegenseitig wesentlich zu beeinflussen. Die Flüssigkeit wird im oberen Teil des Gefäßes ganz allmählich klarer, und am Grunde des Gefäßes hebt sich langsam die Grenzfläche zwischen Bodensatz und der darüberstehenden Schicht. Damit die fallende Grenzfläche auftreten kann, muß der Abstand der fallenden Teilchen erst klein genug geworden sein. Daher bildet sich die fallende Grenzfläche erst allmählich in mittlerer Höhe des Klärgefäßes aus. Schließlich nimmt die fallende Grenzfläche die steigende

⁸⁾ vergl. hierzu die Arbeiten der Wiegnerschen Schule, loc. cit.

⁹⁾ Über die Entstehung derartiger Grenzflächen siehe R. Gallay, loc. cit.

¹⁰⁾ Ist ein wenig Kaliumchlorid zugegen, so tritt die Erscheinung wesentlich deutlicher auf.

Grenzfläche, die inzwischen sehr unscharf geworden ist, in sich auf und sinkt noch etwas weiter ab.

3b) Klärverlauf in Suspensionen bei verschiedenen Konzentrationen von Bolus alba und von Kaliumchlorid.

In Kaliumchlorid-Lösungen vollzieht sich der Klärvorgang anders als in reinem Wasser. Enthält das Dispersionsmittel eine geringe Menge Kaliumchlorid (z. B. in solcher Menge, daß die Lösung 0.01- bis 0.1-molar ist), so fallen die Teilchen, im Gegensatz zu denen rein wäßriger Suspensionen, um so schneller, je niedriger die Bolus-Konzentration ist (siehe die Figuren 1 und 5). Auch bei Suspensionen in Kaliumchlorid-Lösungen zeigen sich je nach den Konzentrations-Verhältnissen qualitative Unterschiede.

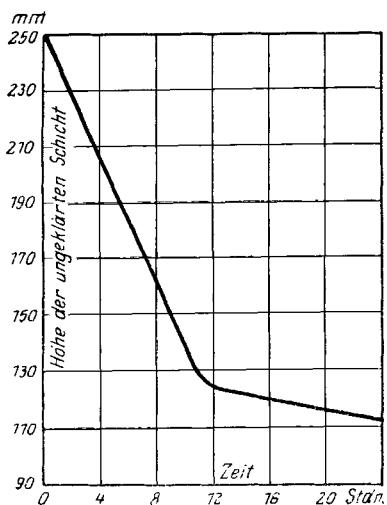


Fig. 4. Bewegung der (fallenden) Grenzfläche zwischen der mehr oder weniger geklärten oberen Schicht und der ungetrübten unteren Schicht in einer Suspension von 10% Bolus in Wasser.

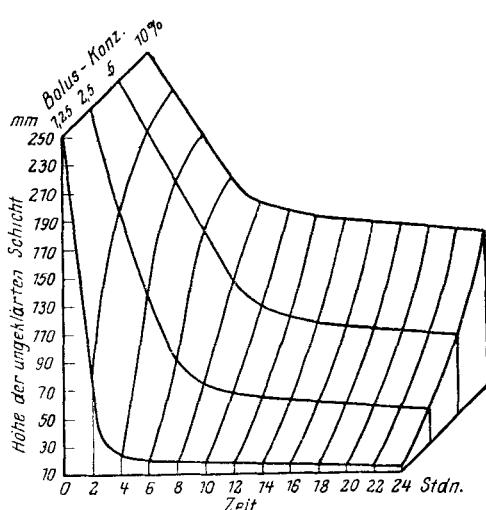
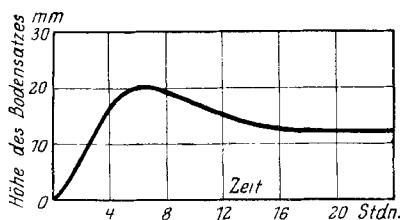


Fig. 5. Einfluß der Bolus-Konzentration auf die Klärung von Suspensionen in 0.1-molarer Kaliumchlorid-Lösung.

Enthält die Suspension wenig Bolus und wenig Kaliumchlorid (z. B. 1.25 g Bolus in 100 ccm einer 0.005-molaren Kaliumchlorid-Lösung), so ballen sich die Teilchen zu Flocken (von unregelmäßiger Gestalt¹¹) zusammen. Diese Flocken fallen infolge ihrer Größe schneller als die nicht geflockten Teilchen. Ähnlich wie in der rein wäßrigen Suspension entsteht auch hier am Grunde des Klärgefäßes ein Bodensatz, dessen Grenzfläche gegen die darüberstehende Schicht aufsteigt. Doch verläuft die Kurve aus

¹¹) Der qualitative und quantitative Einfluß der chemischen Konstitution der dispersen Phase auf die Anordnung der Teilchen in den Flocken soll noch untersucht werden. Es ist zu erwarten, daß sich auf diesem Wege unsere Kenntnisse über chemisch-physikalische Bindungen vertiefen lassen.

Bodensatzhöhe und Zeit (siehe Figur 6) hier relativ steiler aufwärts als in reinem Wasser, weil das Volumen des Bodensatzes infolge seiner lockeren Lagerung größer ist. Später zeigt die Kurve einen Knick nach abwärts¹²⁾.



Figur 6.

Bewegung der Grenzfläche zwischen dem Bodensatz und der darüberstehenden Schicht in einer Suspension von 1.25% Bolus in 0.005-molarer Kaliumchlorid-Lösung.

mit der Größe der Flocken. Denn bei gleicher Bolus-Konzentration werden die größeren Flocken früher dicht gelagert als die schwach geflockten oder gar die nicht geflockten Teilchen. Die Größe der Flocken wächst mit der Kaliumchlorid-Konzentration. Daher entsteht die sinkende Grenzfläche, wenn nur die Konzentration des Kaliumchlorids hoch genug ist, auch bei niedriger Bolus-Konzentration¹³⁾.

Sind beide Konzentrationen hoch, so entstehen zwar viele große Flocken, aber die ganze Suspension nimmt sehr bald „Bodensatz-Struktur“ an, d. h. die großen Flocken lassen sich dann nur noch schwer gegeneinander bewegen, so daß die Flüssigkeit nicht mehr schnell durch die Flocken hindurch nach oben hin entweichen kann. Deshalb sinken die Flocken trotz ihrer Größe hier nur langsam.

Werden die Konzentrationen von Bolus und Kaliumchlorid immer weiter erhöht, so entsteht schließlich nur noch eine einzige riesige Riesenflocke, die den ganzen Klärraum erfüllt, so daß kein eigentliches Fallen mehr stattfindet. Diese Riesenflocke sinkt nur sehr langsam in sich zusammen, so daß in endlicher Zeit nur ein sehr geringes Volumen der ursprünglichen Suspension geklärt wird. Hierdurch wird verständlich, warum bei hoher Bolus- und Kaliumchlorid-Konzentration das Kaliumchlorid zunächst, nämlich so lange, wie die Riesenflocke noch nicht gebildet ist, die Klärgeschwindigkeit erhöht, später aber, wenn die Riesenflocke entstanden ist, die weitere Klärung stark verzögert, wie aus der Figur 2 hervorgeht.

¹²⁾ Besonders deutlich wird dieser Effekt, wenn man dem System außerdem noch Stärke in geeigneter Konzentration zusetzt. Denn dann verläuft derselbe Vorgang statt in 24 Std. schon in 30 Min.; vergl. hierzu H. Werner, B. 60, 1040—1045 [1927].

¹³⁾ Enthält die Suspension nur sehr wenig Bolus (z. B. 0.1 g Bolus in 100 ccm), so entstehen unter der Einwirkung des Kaliumchlorids zwar große Flocken, aber die Abstände der Flocken sind zu groß, als daß die Flocken sich noch zu einer scharfen Grenzfläche zusammendrängen könnten. Daher fallen die Flocken hier unabhängig voneinander, um so schneller, je größer sie sind, so daß die Suspension allmählich klarer wird.

Der Knick besagt, daß das Volumen des Bodensatzes durch Aufnahme fallender Teilchen um einen geringeren Betrag zunimmt, als das Volumen durch das Zusammensinken des Bodensatzes abnimmt.

Für Suspensionen, in denen entweder nur die Bolus-Konzentration oder nur die Kaliumchlorid-Konzentration hoch ist, gilt Folgendes: Die Wahrscheinlichkeit, daß die Flocken sich gegenseitig berühren können, und daß eine sinkende Grenzfläche entsteht, wächst nicht nur mit der Zahl der Flocken, sondern auch

Daher wird, wie umfangreiche Reihenversuche ergaben, die optimale Fallgeschwindigkeit der Teilchen mit um so niedrigerer Kaliumchlorid-Konzentration erreicht, je höher die Bolus-Konzentration ist. Ein Teil der ermittelten Zahlenwerte findet sich in den Figuren 7 und 8.

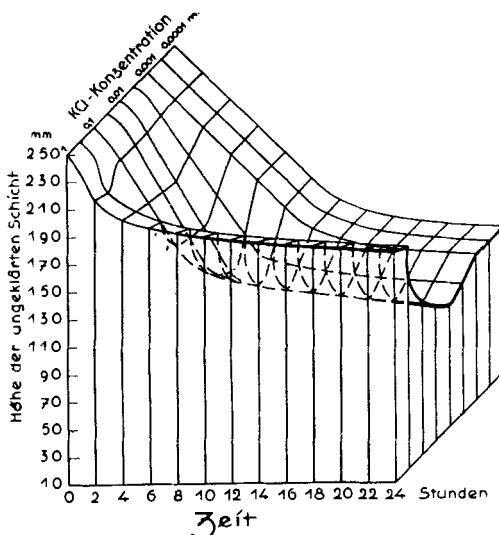


Fig. 7. Einfluß der Kaliumchlorid-Konzentration auf die Klärung 10-proz. Bolus-Suspensionen.

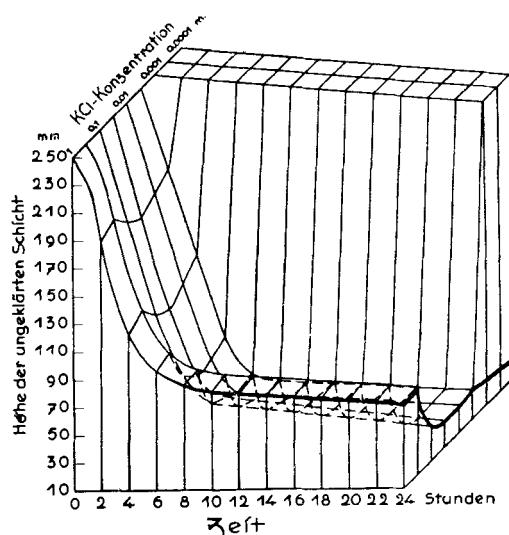


Fig. 8. Einfluß der Kaliumchlorid-Konzentration auf die Klärung 2.5-proz. Bolus-Suspensionen.

4) Blankwerden.

Für die Praxis ist es nicht nur wichtig, die Hauptmenge der Teilchen möglichst schnell absitzen zu lassen. In vielen Fällen soll die Flüssigkeit, die über dem Bodensatz steht, auch völlig blank werden. Für das Blankwerden in einer bestimmten kurzen Zeit ist eine bestimmte Mindestgröße aller Teilchen erforderlich. Für das Blankwerden ist es also günstig, wenn Teilchen zu Aggregaten zusammentreten. Es zeigte sich nun, daß innerhalb weiter Grenzen jede Suspension in relativ kurzer Zeit blank geklärt wurde bei einer Kaliumchlorid-Konzentration über 0.1-Molarität¹⁴⁾, einerlei, wie hoch die Bolus-Konzentration ist.

Besonders wertvoll für die Praxis ist es, daß 1) die Konzentration der suspendierten Teilchen innerhalb sehr weiter Grenzen schwanken darf, und daß trotzdem Absitzen und Blankwerden statthaben; und daß 2) die Salz-Konzentration, bei welcher konzentrierte Trüben gerade noch blank werden, zugleich der optimalen Salz-Konzentration für das Absitzen sehr nahe liegt und den geringsten Aufwand an Salz erfordert.

¹⁴⁾ Bei Magnesiumchlorid genügt hierfür etwa $1/20$ der Kaliumchlorid-Konzentration. Mit Untersuchungen über den Einfluß der Natur des Salzes (Ionen-Volumen) auf die Klärung bin ich beschäftigt.

5) Bildung verschiedenartiger Strukturen des Bodensatzes.

Die Struktur des Bodensatzes ändert sich im allgemeinen mit der ursprünglichen Konzentration der dispersen Phase und des Salzes. Sind beide Konzentrationen niedrig (z. B. 1.25 g Bolus in 100 ccm einer 0.005-molaren Kaliumchlorid-Lösung), so entsteht zunächst ein lockerer, wasser-haltiger Bodensatz. Ähnlich der Grenzfläche zwischen zwei übereinander geschichteten Flüssigkeiten behält die Grenzfläche zwischen dem Bodensatz und der darüberstehenden Schicht beim vorsichtigen Neigen des Gefäßes eine horizontale Lage. Hier sind die Aggregate im Bodensatz also gegeneinander leicht beweglich¹⁵⁾.

Steigt die Salz-Konzentration, so haften die Aggregate im Bodensatz deutlich aneinander¹⁶⁾. Wird auch noch die Konzentration der dispersen Phase erhöht (z. B. 10 g Bolus in 100 ccm einer 2.5-molaren Kaliumchlorid-Lösung), so haften die Aggregate des Bodensatzes noch mehr aneinander. Beim vorsichtigen Neigen des Gefäßes verschiebt sich die Grenzfläche zwischen dem Bodensatz und der darüberstehenden Schicht dann nur sehr langsam. Dabei werden charakteristische Strukturen sichtbar.

Je höher bei gleicher Bolus-Masse die Kaliumchlorid-Konzentration ist, um so größer ist das Volumen des Bodensatzes.

6) Bildung von Schaum, sowie 7) Haftenbleiben suspendierter Teilchen an der Gefäßwand und an den Schaumhäutchen.

Schon beim leichten Umschütteln der Klärgefäße entsteht bei hoher Salz-Konzentration im allgemeinen eine sehr beständige Schaumschicht, die tagelang bestehen bleibt. Diese Schicht ist um so größer, je höher die Konzentration des Salzes ist, und je höher die Konzentration der dispersen Phase ist.

Im oberen leeren Teil des Klärgefäßes bleibt nach dem Umschütteln ein geringer Teil der dispersen Phase durch Adhäsion an der Gefäßwand haften. Der Anteil ist um so größer, je höher die Konzentration des Salzes ist, und je höher die Konzentration der dispersen Phase ist. Ist die Salz-Konzentration niedrig, so verteilen sich die haften gebliebenen Anteile der dispersen Phase gleichmäßig über die ganze Wandfläche. Bei mittelhoher Salz-Konzentration, z. B. in 0.01-molarer Kaliumchlorid-Lösung, treten die Teilchen zu makroskopisch gerade sichtbaren Aggregaten zusammen. Soweit diese Aggregate an der Gefäßwand haften, sind sie recht gleichmäßig angeordnet und besonders deutlich zu erkennen. Dagegen entstehen bei hoher Salz-Konzentration nach wenigen Minuten delta-artig verzweigte Figuren, wie man sie von saurer Milch her kennt. Die Figuren prägen sich um so mehr aus, je höher die Konzentration des Salzes ist, und je höher die Konzentration der dispersen Phase ist. Dieselben Erscheinungen wie an der benetzten Gefäßwand lassen sich, allerdings etwas weniger deutlich, auch auf den Schaumhäutchen beobachten.

¹⁵⁾ Erst nach sehr langer Zeit lagern sich die Teilchen zu einem festen Kuchen zusammen.

¹⁶⁾ In diesem Falle können sich die Aggregate im Bodensatz unter bestimmten Bedingungen zu wagerecht liegenden Ellipsoiden anordnen. Die Erscheinung wird noch näher untersucht.

Die nähere Untersuchung dieser Erscheinungen verspricht besonders wertvolle Einblicke zu geben. So kann sie z. B. Teilvorgänge der Milch-Verdauung im Säuglingsmagen erklären helfen.

Zusammenfassung.

1) Das Zusammentreten suspendierter Teilchen zu Aggregaten kann ein umkehrbarer oder ein nicht umkehrbarer Vorgang sein; für die untersuchten groben Teilchen ist er umkehrbar.

2) Das Zusammentreten der Teilchen kann für das Fallen der Teilchen und für das Zusammensinken des Bodensatzes je nach den Konzentrations-Verhältnissen vorteilhaft, störend oder gleichgültig sein. Ferner kann sich der Grad der Wirkung mit der Zeit ändern. Die optimale Fallgeschwindigkeit der Teilchen wird mit um so niedrigerer Salz-Konzentration erreicht, je höher die Konzentration der dispersen Phase ist.

3) Jede Suspension wird in relativ kurzer Zeit blank geklärt bei einer ganz bestimmten Mindest-Konzentration an Salz, die von der Konzentration der suspendierten Teilchen innerhalb sehr weiter Grenzen unabhängig ist. Die erforderliche Mindest-Konzentration an Salz ist von der Art des Salzes abhängig.

4) Diejenige Salz-Konzentration, bei welcher konzentrierte Trüben gerade noch blank werden, liegt der Salz-Konzentration sehr nahe, die für das Fallen der Teilchen optimal ist, und erfordert den geringsten Aufwand an Salz.

5) Es wird gezeigt, wie sich die Struktur des Bodensatzes mit der Konzentration von Salz und von disperser Phase ändert.

6) Schon bei leichtem Umschütteln entsteht bei hoher Salz-Konzentration im allgemeinen eine sehr beständige Schaumschicht, die um so höher ist, je höher die Konzentration des Salzes ist, und je höher die Konzentration der dispersen Phase ist.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

124. William Küster und Otto Hörrh: Über das Vorkommen von Ergosterin im Rinderblut.

[Aus d. Laborat. für organ. u. pharmazeut. Chemie d. Techn. Hochschule Stuttgart.]
(Eingegangen am 10. März 1928.)

So viele Untersuchungen bisher auch schon über das im roten Blut der Wirbeltiere und im Menschenblut vorkommende Sterin ausgeführt worden sind, sie beziehen sich doch alle, so weit uns die Literatur zugänglich war, auf die Bestimmung des im freien Zustande oder auf die des als Ester vorhandenen Cholesterins, also auf das Mengenverhältnis dieser Stoffe unter normalen und pathologischen Zuständen im Serum einerseits, in den Blutkörpern andererseits.

Die Möglichkeit, daß neben Cholesterin noch ein anderes Sterin vorliegen könne, wurde nicht in Betracht gezogen. An sie zu denken, veranlaßten den einen von uns Versuche, die ausgeführt wurden, um den Nachweis zu führen, daß ein freies Sterin mit dem Blutfarbstoff in enger Bindung steht. Hierbei wurden auch beim freien Sterin unscharfe Schmelzpunkte beobachtet, eine Trennung gelang allerdings wegen der allzu geringen Mengen nicht. Daß es sich um Ergosterin handeln könnte wurde aber aus dem Vorkommen desselben in der Hefe geschlossen, da alles, was in diesem einzelligen Organismus angetroffen wird, auch bei höher organisierten Lebewesen vorhanden ist¹⁾.

¹⁾ vergl. W. Küster: „Der Mensch und die Hefe“, Biochem. Tagesfragen, I. Stuttgart. Wissenschaftl. Verlagsges. m. b. H., 1923.