

Über die Natur der Pseudolösungen.

Von

B. KURILOFF.

In einer Abhandlung „Über den Übergang von kristallinen zu kolloidalen Körpern“¹ habe ich bewiesen, daß wir den Übergang von kristallinen zu kolloidalen Körpern in solchen Gebieten suchen müssen, wo möglichst komplexe und verschiedenartige Molekülgattungen auftreten. Die Gleichgewichtsverhältnisse in Systemen aus ZnCl_2 , NH_3 und H_2O haben das erste Beispiel solcher Übergänge geliefert.² Die Versuche von W. ZUBKOWSKAJA,³ S. TSHUMANOFF,⁴ STASSEWITZ⁵ haben dasselbe Bild der Gleichgewichtsverhältnisse für andere Zn-Salze (ZnSO_4 , $\text{Zn}[\text{NO}_3]_2$) gegeben (vgl. SEVENTH, Internat. Kongreß, Sekt. X, B. KURILOFF, Neue Tatsachen zur Hypothese der kontinuierlich. chem. Kette“).

Es sind die für oben erwähnte Fälle zwei Gebiete der Gleichgewichtsverhältnisse zu unterscheiden: 1. das Gebiet der zunehmenden und 2. das Gebiet des abnehmenden Niederschlages. Im ersten Gebiete stellt die flüssige Phase eine wahre Lösung dar, die Konzentrationen der reagierenden Molekülararten entsprechen den Forderungen des Massenwirkungsgesetzes, d. h. die flüssige Phase besteht aus Molekeln event. Ionen. Im zweiten Gebiete aber stellt die flüssige Phase eine Pseudolösung dar; das Massenwirkungsgesetz findet keine Anwendung, d. h. die flüssige Phase besteht aus Mizellen. Der Übergang von kristallinen zu kolloidalen Körpern ist nichts anderes als eine Änderung des Dispersitätsgrades: mit der Änderung der Konzentration ändert sich die Größe der Partikeln in der flüssigen Phase: von Molekeln event. Ionen gehen wir zu Mizellen über. Eine wahre Lösung steht im Gleichgewichte mit dem Boden-

¹ Z. f. Elektrochem. 12, 209.

² B. KURILOFF, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1906; Atti d. VI. Congresso 230, Sitz. 2. Mai 1906.

³ Journ. russ. phys.-chem. Ges. 39 (1907), 989.

⁴ Journ. russ. phys.-chem. Ges. 40 (1908), 476.

⁵ Journ. russ. phys.-chem. Ges. 43 (1911), 354.

körper des Gebietes des zunehmenden Niederschlages, eine Pseudolösung gehört dem Gebiete des abnehmenden Niederschlages an.

Die oben erwähnten Versuche haben weiter gezeigt, daß die Bodenkörper der beiden Gebiete Additionsprodukte sind, d. h. Gebilde, die durch Anlagerung von Molekeln entstehen. Im Gebiete des zunehmenden Niederschlages haben solche Additionsprodukte eine konstante Zusammensetzung: $\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$, der Änderung der Konzentrationen in der flüssigen Phase ungeachtet; im Gebiete des abnehmenden Niederschlages hat der Bodenkörper eine variable Zusammensetzung: mit der Änderung der Konzentrationen der reagierenden Molekülgattungen in der flüssigen Phase ändert sich die Zusammensetzung des Bodenkörpers.

Was nun die Additionsprodukte anbelangt, so bin ich vor einigen Jahren bemüht gewesen, eine passende Klassifikation solcher Gebilde auszuarbeiten.¹ Eine eigentliche chemische Verbindung ist durch eine große Zahl von Eigenschaften charakterisiert; aber diese lassen sich auf wenige Typen zurückführen. Eine Reihe von Eigenschaften wird durch das Gesetz der konstanten chemischen Proportionen bedingt, andere durch die Wertigkeit der Elemente; ferner gibt es Eigenschaften, die im Massenwirkungsgesetz begründet sind (konstante Dissoziationsspannung, bestimmte Löslichkeit u. dgl.); endlich stellt auch das Phasengesetz nichts anderes dar, als eine kurze Zusammenfassung der Eigenschaften, welche bei den Reaktionen in inhomogener Phase auftreten.

Eine typische chemische Verbindung hat die Eigenschaften aller vier Klassen, die Additionsprodukte brauchen aber nicht alle vier Grundeigenschaften aufzuweisen. Vom Standpunkte meiner Betrachtungen aus bedeutet das nichts anderes, als daß die Intensität der Eigenschaften der Änderung unterworfen ist, so daß in extremen Fällen die Intensität einer oder mehrerer Eigenschaften gleich Null wird. Nach solcher Abstufung der Eigenschaften ergeben sich bei der Klassifizierung der Additionsprodukte folgende Möglichkeiten:

¹ B. KURILOFF, Sur la théorie des ammoniakates en relation avec le problème chimique générale, *Ann. chim. phys.* (1906), 8 série 8, 518 (Russisch-Jekaterinoslaw 1905). Über die Abstufung der Intensität der Eigenschaften von chemischen Verbindungen und Additionsprodukten, *Chem.-Ztg.* 1911, 110, ausführlich: *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 40, 472; 44, 1; Berichte der Warschauer Universität 1911: Prinzip der Intensität der Eigenschaften (Evolutionsprinzip in der Chemie).

Eigenschaften:	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>
Gruppe I	×	×	×	×
„ II	○	×	×	×
„ III	○	○	×	×
„ IV	○	○	○	×
„ V	○	○	○	○

Das Zeichen ○ bedeutet, daß die Intensität der in der ersten Reihe darüber stehenden Klasse von Eigenschaften gleich Null geworden ist, das Zeichen × bedeutet, daß die entsprechende Klasse der Eigenschaften für das Additionsprodukt einen bestimmten Wert hat.

Von diesem Gesichtspunkt aus gehört der Bodenkörper im oben erwähnten Falle des Gebietes des zunehmenden Niederschlages den ersten zwei Gruppen meiner Klassifikation. Es lag nahe zu schließen, daß der Bodenkörper des Gebietes des abnehmenden Niederschlages gleichfalls den Additionsprodukten angehört, und zwar derjenigen Gruppe, für welche die Intensität der durch das Massenwirkungsgesetz (*c*-Tabelle) und die Phasenregel (*d*-Tabelle) bedingten Eigenschaften gleich Null wird. Diese Gruppe der Additionsprodukte weist noch eine andere Eigentümlichkeit auf: es zeigt nämlich ein solches Gebilde eine Änderung der Zusammensetzung mit der Zeit (V-Gruppe des Systems). Letztere Schlußfolgerungen wären nun aber von großer Bedeutung: sie geben die einfachste Definition für die Natur des kolloiden Zustandes: Pseudolösung oder Hydro-sol wäre dann nichts anderes als eine flüssige, makroskopisch homogene Phase bei Anwesenheit von Additionsprodukten der V-Gruppe des Systems und umgekehrt: im Falle der Bildung von Additionsprodukten der V-Gruppe müssen wir das Erscheinen einer Pseudolösung erwarten.

Diesen Schlußfolgerungen standen bis jetzt die herrschenden Vorstellungen über die Struktur der Hydrogele entgegen. Autoritäten wie BÜTSCHLI und VAN BEMMELN zufolge weisen die Hydrogele eine „wabige“ Struktur auf. Die Annahme solcher morphologischen „Wabenstrukturen“ schließt die Möglichkeit aus, die Hydrogele als chemische Verbindungen event. Additionsprodukte zu betrachten. Ein solcher prinzipieller Unterschied ist aber nach den sorgfältigen Untersuchungen von BACHMANN nicht mehr durchführbar. Diesem Forscher zufolge¹ hat „die Gallertstruktur ein körniges Aussehen“.

¹ W. BACHMANN, *Z. anorg. Chem.* **73**, (1911), 125.

Damit fällt auch der Einwand, der gegen die Annahme erhoben werden konnte, daß die Hydrogele nichts anderes sind als Additionsprodukte der V-Gruppe des oben erwähnten Systems.

Die Koagulation der Pseudolösung soll diesen Ansichten nach nicht anders verlaufen wie ein Übergang von kolloidalen zu kristallinen Körpern bei stetiger Konzentrationsänderung des Elektrolyts; d. h. wir müssen hier zwei Gebiete unterscheiden: 1. Gebiet des zunehmenden Niederschlages (Gebiet der Pseudolösungen) und 2. Gebiet des abnehmenden Niederschlages (Gebiet der wahren Lösung).

Folgende Versuche, die ich mit Eisenoxydhydrosol und Salzsäure durchgeführt, schienen mir die letzten Ansichten zu bestätigen.

Es wurde Eisenoxydhydrosol durch zweimonatliche Dialyse mit destilliertem Wasser einer 10%igen Eisenchloridlösung gewonnen. Der Dialysator bestand aus Schweinsblase, die von Fett durch Kochen mit Wasser, Waschen mit Alkohol und nochmaligem Kochen mit Wasser befreit wurde. Die Pseudolösung im Dialysator erwarb mit der Zeit eine dunklere Farbe, wurde fast undurchsichtig und gab zuletzt eine leichte Trübung mit AgNO_3 , aber keine Reaktion auf Eisen mit Kaliumrhodanat und Ferrocyankalium. Die Analyse des Hydrosols gab für ein Liter:

$$\begin{array}{ll} \text{Fe}_2\text{O}_3 = 3.0820 \text{ g} & \text{Fe}_2(\text{OH})_6 = 0.01839 \text{ g-Mol.} \\ \text{Cl (nach CARIUS)} = 0.1876 \text{ g} & \text{Fe}_2\text{Cl}_6 = 0.00088 \text{ „} \end{array}$$

Die Zusammensetzung der Pseudolösung entspricht etwa Fe_2Cl_6 , $21\text{Fe}_2(\text{OH})_6$. Die spezifische Leitfähigkeit beträgt $25 \cdot 10^{-5}$ (Leitfähigkeit des benutzten Wassers 7.3×10^{-6}) die ultramikroskopische Beobachtung zeigt einen deutlichen matten Lichtkegel (Spaltultramikroskop von ZEISS mit Bogenlicht). Die Pseudolösung scheint wegen der starken Opaleszenz ganz trübe zu sein, dünne (1–2 cm) Schichten sind vollständig durchsichtig („Portwein“-Farbe). Auf Lackmuspapier neutral reagierend.

Der Übergang von Pseudolösung (event. von Kolloid) zu wahrer Lösung (event. Kristalloid) wurde durch Einwirkung von Salzsäure auf Eisenoxydhydrosol realisiert. Durch fortdauernden Salzsäurezusatz zu einer gegebenen Eisenoxydhydrosolmenge läßt sich eine kontinuierliche Änderung in der Färbung von rötlichgelb bis grün beobachten. Bei der ultramikroskopischen Untersuchung wurden folgende Tatsachen festgestellt:

Nach 24 Stunden verschwand die Trübung von selbst in den Proben 5, 6, 7; die Trübung der Proben 1, 2, 3 und 4 verschwindet beim Erhitzen der Gemische.

Nr.	Anzahl v. Kubikzentimeter der zugefügten Salzsäure (spez. Gew. 1.155 zu 1 ccm der Pseudolösung). Volum des Gemisches wurde bis 10 ccm mit Wasser verdünnt	Makroskopische Beobachtung	Ultramikroskopisches Bild sofort nach der Bereitung der Gemische
1	0.1	trübe, rötlichgelb	deutlicher Lichtkegel, wenige Submikronen mit Brownschen Bewegungen
2	0.25	do.	do.
3	0.5	noch trüber (Niederschlag)	deutlicher, bläulicher Lichtkegel, aufleucht. Teilchen mit Ringen
4	1.0	die Trübung wird weniger ausgeprägt	Submikronen fast nicht vorhanden, aufleucht. Teilchen erfüllen das Gesichtsfeld
5	2.0	do.	keine Submikronen
6	3.0	Pseudolösung wird allmählich durchsichtiger	do.
7	4.0	do.	do.
8	9.0	d. Trübung verschwind. Farbe — grün	optisches Vakuum

Diese Versuche beweisen, daß die Menge des Niederschlages mit der Zunahme der Salzsäure zunimmt, dann ein Maximum erreicht und schließlich der Niederschlag im Überschuß des Reaktivs sich löst. Wir haben also das gewöhnliche Bild des Überganges: das Gebiet des zunehmenden Niederschlages entspricht der Pseudolösung, das Gebiet des abnehmenden Niederschlages gehört der wahren Lösung an; letztere Schlußfolgerung ist durch ultramikroskopische Beobachtung bestätigt. Pseudolösungen sind rötlichgelbe, wahre Lösungen sind grünlich.

Die folgenden Versuche beweisen, daß die Menge des Niederschlages in Abhängigkeit von der Konzentration der Salzsäure bedeutenden Änderungen unterworfen ist.

Es wurden zu 25 ccm Eisenoxydhydrosol resp. 5.10, 25 und

Nr.	Nach der Bereitung	Nach 24 Stunden
1	Trübung, sedimentiert langsam, rötlichgelb	Trübung
2	do.	Niederschlagsfarbe rötlichbraun
3	Rötlichgelb, sedimentiert schneller	do.
4	Sedimentiert schneller, grün	Niederschlag verschwunden, Lösung grün

50 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1.15) zugefügt, und diese 4 Gemische in den Meßkolben mit Wasser bis auf 250 ccm verdünnt.

Sofort nach der Bereitung der Lösungen wurde die Menge des Eisenoxyds in den Lösungen durch Titration mit verdünnter Lösung von SnCl_2 (1 ccm entspricht 0.00490 g Fe_2O_3) geprüft. Die Titration wurde möglichst sorgfältig ausgeführt; 10 ccm der Lösungen entsprach in Hundertstel Kubikzentimeter.

Nr. 1	2	3	4
42	27	30	40

Die gesamte Menge des Eisenoxydhydrosols entsprach $\frac{92}{100}$ ccm SnCl_2 für 10 ccm Lösung.

Die angegebenen Zahlen zeigen, daß die Menge des Niederschlages für Nr. 2 ein Maximum erreichte und daß dann weiter mit Zunahme der Konzentration der Salzsäure der Niederschlag wieder abnahm.

Dieselben Versuche zeigen wiederum, daß der Bodenkörper sowohl als flüssige Phase in allen Fällen sich mit der Zeit ändert. Folgende ultramikroskopische Beobachtungen bestätigen diese Schlußfolgerung.

Nr.	Nach der Bereitung	Nach 6 Tagen
1	deutliche Lichtkegel (Submikronen)	dasselbe Bild
2	do.	dasselbe Bild und Ultramikronen (leuchtende Teilchen)
3	optisches Vakuum	optisches Vakuum

Die Änderung der Farbe bei dem Übergang von Pseudolösung zu wahrer Lösung läßt sich durch die Absorptionsmessungen verfolgen. Es wurden von mir Extinktionskoeffizienten ($\lg \text{tg } \alpha_1$ bis $\lg \text{tg } \alpha_2$) mit dem Königschen Spektralphotometer¹ für $d = 10$ mm, Beleuchtung Auerbrenner, Breite des Eintrittspaltes — 0.2 mm, $\lambda = 535 \mu\mu$ bestimmt. Folgende Zusammenstellung gibt die Resultate der Beobachtungen wieder; zu 10 ccm Eisenoxydhydrosol wurden 10.2 ccm Wasser resp. Salzsäure gegeben; die erste Spalte der Zusammenstellung gibt die Zahl g-Molen von Salzsäure in Liter und die letzte — die Werte der Extinktionskoeffizienten.

Die Extinktionskoeffizienten zeigen erstens, daß der Übergang von der Pseudo- zur wahren Lösung stark ausgeprägt ist, und

¹ Methode siehe: F. F. MARTENS und F. GRÜNBAUM, *Drude's Annal.* 12 (1903), 984.

Nr.		Nach der Bereitung	Nach 24 Stdn.	Nach 24 Tagen	Ext.-K.
1	Wasser	Trübung: Submikronen mit Brownscher Bewegung	Trübung	Trübung	0.94830
2	0.2061	klare Flüssigk., gelblichrot, Lichtkegel Amikronen	durchsichtig, gelblichrot (Farbe Portwein)	durchsichtig	0.78920
3	0.4107	do.	do.	do.	0.79002
4	1.021	Niederschlag	Niederschlag	Trübung verschwindet nicht bei Erwärmen	0.06044 mit Trübung
5	2.066	do.	Trübung	Trübung verschwindet beim Erwärmen, grüne Farbe	0.01615 nach Verschwind. d. Trübung
6	5.125	do.	grüne Flüssigk.	grüne Flüssigk.	0.00522
7	10.25	schnell verschwindender Niederschlag	do.	do.	0.01564

zweitens, daß bei derselben Konzentration von Fe_2O_3 die Extinktionskoeffizienten identisch sind, wenn es sich um Lösungen derselben Natur (Pseudo- event. wahre Lösungen) handelt.

Der Übergang von kolloidalen (resp. Pseudolösung) zu kristallinen Körpern (resp. wahre Lösung) geschieht bei der stetigen Änderung der Konzentration der Salzsäure. Wir haben hier nichts anderes als die Bildung von Additionsprodukten der V. Gruppe meines Klassifikationssystems; die Zusammensetzung des Bodenkörpers ändert sich mit der Zeit.¹ Es ist von großem Wert, daß die Absorptionsmessungen die Möglichkeit geben, die Änderung der Teilchengröße in der flüssigen Phase der Pseudolösungen zu verfolgen.

Die folgende Tabelle stellt die Änderung der Werte der Extinktionskoeffizienten mit der Zeit dar:

Nr.	Nach der Bereitung	Nach 23 Tagen
1	0.94830	0.65739
2	0.78920	0.57543
3	0.79002	0.37350

Die Änderung des Extinktionskoeffizienten mit der Zeit wurde auch durch folgende Versuche kontrolliert:

¹ Vgl. DUCLAUX, *Ann. chim. phys.* 5 (1907), 31; *Compt. rend.* 143 (1906), 296; *Maltifano Revue Générale* 15 (1908), 617. — DUMANSKI, *Koll. Ztg.* 1 (1908), 281; 2 Suppl., Heft 1, XVIII, 1907.

Lösung: 10 ccm Eisenoxydhydrosol, 10.2 ccm HCl (0.2061 N).

Extinktionskoeffizienten:

Nach der Bereitung	Nach 24 Stunden	Nach 48 Stunden
0.72462	0.72369	0.71759

Lösung: 10 ccm Eisenoxydhydrosol, 10 ccm HCl (0.2061 N).

Nach der Bereitung	Nach 4 Tagen
0.76857	0.74091

Wenn die Lösung bei der größeren Konzentration (0.4107 N) manchmal trübe wird, dann nimmt der Extinktionskoeffizient zu.

Die Änderung der Zusammensetzung der Niederschläge mit der Konzentration der zugefügten Salzsäure gibt folgende Tabelle an.

Nr.	Konzentration der Salzsäure (Molen pro Liter)	Nach der Bereitung	2 Stunden nach der Bereitung
1	0.817	Niederschläge von rötlich- gelber Farbe	Trübung
2	1.021		Niederschlag von rötlich-gelber Farbe.
3	1.652		Lösung gelb, schwach rosa
4	2.066		do. do.
5	3.417		do. do.
6	5.125		Lösung nimmt eine grünliche Farbe an Lösung grün, die Menge des Niederschlages bedeutend weniger als in anderen Fällen

In allen 6 Versuchen wurde auf 50 ccm Eisenoxydhydrosol 50 ccm der Salzsäure der angegebenen Konzentration hin zugefügt. Die Niederschläge wurden abfiltriert; sie gingen durch die Poren der Filter ganz leicht hindurch und es konnte gezeigt werden, daß die Niederschläge in Wasser löslich sind.

Filtrat und Niederschläge wurden zusammengebracht und in Meßkolben bis auf 250 ccm verdünnt; nach 24 Stunden ergab sich:

Nr. 1 und 2: Trübung, rötlichgelbe Farbe, starke Opaleszenz.

Nr. 3, 4 und 5: Lösung gelblich, Maximum des Niederschlages N_3 , die Menge des Niederschlages von N_3 bis N_5 nimmt ab.

Nr. 6: Lösung grün, die Menge des Niederschlages ist sehr klein, verschwindet nach 24 Stunden.

Die Analyse wurde in der Weise ausgeführt, daß der durchsichtigen Flüssigkeit ein bestimmtes Volumen zur Bestimmung von Cl und Fe_2O_3 entnommen, und dann die gesamte Menge von Cl und Fe_2O_3 im Reste bestimmt wurde.

Nr.	Cl		Fe ₂ O ₃	
	Flüssige Phase	Niederschlag	Flüssige Phase	Niederschlag
3	2.930 g	± 0.04 g	0.0255 g	0.1392 g
4	3.663 g	± 0.04 g	0.0380 g	0.1187 g
5	6.051 g	± 0.04 g	0.0590 g	0.0962 g

Zusammenfassung und allgemeine Schlußfolgerungen.

1. Systeme aus Eisenoxydhydrosol, Salzsäure und Wasser lassen den Übergang von kolloidalen (resp. Pseudolösungen) zu kristallinen (resp. wahren) Lösungen verfolgen.

2. Dieser Übergang wird durch ein bestimmtes Maximum der Menge des Niederschlages und durch die Farbe der flüssigen Phasen gekennzeichnet.

3. Es besteht kein prinzipieller Unterschied zwischen diesem Übergange und dem Übergange in umgekehrter Richtung. Beide Erscheinungen werden durch die Konzentration der reagierenden Molekülgattungen bestimmt und die Bildung der Pseudolösungen ist mit der Bildung der Additionsprodukte verknüpft.

4. Faßt man im Sinne des § 2 die Bildung einer wahren Lösung als eine Zerstaubung der festen Phase der eigentlichen chemischen Verbindungen in Form von Molekeln resp. Ionen auf, so läßt sich auch die Bildung der Pseudolösung als eine Zerstäubung von Additionsprodukten verstehen.

5. Die Änderung der Teilchengröße in der Pseudolösung wurde durch spektrophotometrische Messungen verfolgt.

Warschau, Chemisches Institut der Kaiserlichen Universität, Mai 1912.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Oktober 1912.