Dabei ist aber noch folgende wichtige Tatsache, die Buxton ermittelte, hervorzuheben, Die Lage der ersten Fällungszone hängt, genau wie bei der gegenseitigen Einwirkung entgegengesetzt geladener Hydrosole, von den Mengenverhältnissen des Hydrosols und des hinzutretenden Elektrolyten ab, verschiebt sich also, wenn die Untersuchung unter denselben Verhältnissen vorgenommen wird, regelmäßig mit Aenderung der Konzentration sowohl des Hydrosols als des Elektrolyten. Die Lage des zweiten Schwellenwertes des Elektrolyten dagegen ist unabhängig von der Konzentration des Hydrosols und nur abhängig von der Konzentration des Elektrolyten.

Alle diese Erscheinungen lassen sich nun auch an den Jodsilberhydrosolen reproduzieren, auch sie geben unregelmäßige Reihen, deren Ursache keinem Zweifel unterliegt. Man stelle sich beispielsweise ein Hydrosol A_2 vor, welches nach dem Gesagten entstanden ist durch langsames Einfließen von 48 ccm $\frac{1}{100}$ $AgNO_3$ -Lösung in 50 ccm $\frac{1}{100}$ KJ -Lösung. Fügt man zu diesem Hydrosol etwa 0,5 ccm $\frac{1}{100}$ $AgNO_3$ -Lösung oder irgend eine andere $AgNO_3$ -Lösung, die den gleichen $AgNO_3$ -Gehalt besitzt, hinzu, so entsteht keine Fällung, man hat eine Nachzone vor sich. Bringt man aber mehr Silbernitrat, etwa eine Menge, die 1,7 ccm $\frac{1}{100}$ $AgNO_3$ entspricht, in dasselbe Hydrosol, so bemerkt man unvollkommene Fällung, die vielmehr ein Optimum aufweist, wenn eine 2,0 ccm $\frac{1}{100}$ norm. entsprechende Silbernitratmenge zum Hydrosol tritt, d. h. das Fällungsoptimum und die Lage der Fällungszone ist abhängig von

der absoluten Menge des hinzutretenden Elektrolyten sowohl, als des Hydrosols oder vielmehr des in demselben enthaltenen hydrosolbildenden Ions: sie müssen einander äquivalent sein. Auch eine etwas größere Menge, z. B. 4 ccm $\frac{1}{100}$ $AgNO_3$ erzeugt noch Fällung, weil man noch nicht über die Fällungszone hinaus ist. Fügt man aber zu dem beschriebenen Hydrosol beispielsweise 10 ccm oder eine beliebig viel größere Menge $\frac{1}{100}$ $AgNO_3$ hinzu, so entsteht keine Fällung, vielmehr erhält man nun ein positiv geladenes Jodsilberhydrosol (das negativ geladene wurde also umgeladen) und man befindet sich in der sekundären Nichtflockungszone. Nur eine erheblich konzentriertere als $\frac{1}{100}$ $AgNO_3$ -Lösung, z. B. eine $\frac{1}{10}$ norm. erzeugt in dem negativen Hydrosol wieder Fällung, vorausgesetzt, daß die in ihr enthaltene $AgNO_3$ -Menge wesentlich die 0,5 ccm $\frac{1}{100}$ $AgNO_3$ entsprechende übersteigt. Diese Fällung erstreckt sich bis zu den höchsten $AgNO_3$ -Konzentrationen (abgesehen natürlich von der bald sichtbar auftretenden Bildung des löslichen Komplexsalzes) und ist nur abhängig von der Konzentration des Elektrolyten, nicht von den Verhältnissen der Elektrolyt- zur Hydrosolmenge.

Aus dem Angeführten wird man erkennen, daß die Jodsilberhydrosole höchst durchsichtige und einfache Versuchsobjekte darbieten, die imstande sind, eine ganze Reihe von Tatsachen der Kolloidfällung anschaulich vor Augen zu führen und ihrer allgemeinen Erklärung die Wege zu ebnen.

Ueber die Koagulation des Berlinerblaus.

Von N. Pappadà.

(Eingegangen 6. November 1909)

(Aus dem chemischen Laboratorium des Technischen Instituts in Cremona.)

In vorliegender Mitteilung sollen die Resultate meiner Versuche über die Koagulation des Berlinerblaus mitgeteilt werden. Die Ergebnisse sind analog denen, welche ich bei der Kieselsäure¹⁾ erhalten und bereits veröffentlicht habe. Der Unterschied besteht nur darin, daß bei der Kieselsäure die Ausflockung erst nach einiger Zeit stattfindet und daß die Koagulationsgeschwindigkeit dort nach der Dauer des Koagulierungsvorganges gemessen wird; beim Berlinerblau geht die Ausflockung wegen der elektrolytischen

Leitung auf einmal vor sich, und die Koagulationswirkung der Elektrolyte wird gemessen durch die Aenderung der Konzentration des Elektrolyten und der Menge der aktiven Masse. Zunächst ist hervorzuheben, daß die Resultate gleich sind, wenn es sich um verschieden konzentrierte Kolloidlösungen handelt; ich habe stets die gleichen Resultate erhalten. Es scheint daher die Konzentration des Kolloides keinen nennenswerten Einfluß auf das Koagulationsphänomen zu haben. Dies unterstützt die Ansicht, gemäß welcher die Ausflockung des Kolloides durch Ausgleich der elektrischen

¹⁾ Società Chimica di Roma 1904; Gazz. Chim. Ital. 1905.

Ladungen bewirkt wird (nach meiner formulierten Annahme)²⁾.

In entsprechender Weise hat das Berlinerblau im Gegensatz zur Kieselsäure auch nicht die Eigenschaft zu gelatinieren.

Die kolloide Lösung wurde bereitet durch Auflösen des mit Eisenchlorid und Ferrozyankalium erhaltenen Niederschlages in einer Lösung von Oxalsäure. Die filtrierte Lösung war vollkommen klar und wurde durch dreißigtägige Dialyse gereinigt, bis man im Außenwasser keine Elektrolyten mehr nachweisen konnte.

Ich untersuchte Lösungen mit 0,2, 0,4, 0,5 und 2 Proz. Gehalt an Berlinerblau. Die Flüssigkeiten lassen beim Hinzufügen von Elektrolyten das Kolloid in Flocken fallen, welche von der gleichen Farbe sind wie die Lösung und sich bald am Boden des Gefäßes absetzen. In diesem Falle ist es nicht möglich, wie bei der Kieselsäure, die Koagulierungsgeschwindigkeit nach der Dauer des Koagulierens zu verfolgen. Die Elektrolyte bewirken in der kolloiden Lösung sofortige Koagulation, und die Koagulationsfähigkeit wird bestimmt durch diese

Änderung in der Konzentration der Elektrolyte. Ich benütze hierbei stets verdünnte Lösungen ($\frac{N}{10}$, $\frac{N}{20}$, $\frac{N}{50}$, $\frac{N}{100}$), bei welchen man die Dissoziation als vollständig betrachten kann.

Versuche mit zusammengesetzten nicht dissoziierten organischen Lösungen.

Die $\frac{N}{10}$ - und N-Lösungen, ferner auch konzentriertere von Methyl-, Äthyl-, Propyl-Alkohol, Äthylenglykol, Glycerin, Mannit, Glukose, Lävulose, Saccharose koagulieren die kolloide Lösung von Berlinerblau nicht.

Versuche mit Elektrolyten.

Die Resultate derselben sind in den nachfolgenden Tabellen niedergelegt. Die Menge der Berlinerblaulösung beträgt 2 ccm. Die Elektrolytmengen wurden zum Teil tropfenweise hinzugefügt und es bedeuten 30 Tropfen der Lösung 1 ccm*).

*) Anm. d. Red.: Es ist zu bedauern, daß der Verf. nicht eine Umrechnung der Fällungskonzentrationen auf molekulare Konzentrationen vorgenommen hat.
Wo. O.

²⁾ Gazz. Chim. Ital. 1906.

Tabelle I

Versuche über den Einfluß einwertiger Kationen auf die Koagulation.

Koagulierende Lösung	Konzentration (N = Normallösung)	Verlauf der Koagulation
HCl	$\frac{N}{10}$	die Koagulierung erfolgt durch 1 Tropfen
CsCl	"	" " " " 2 "
RbCl	"	" " " " 10 "
KCl	"	" " " " 2 ccm
NaCl	"	keine Koagulation
LiCl	"	" " " " " "
HNO ₃	"	die Koagulierung erfolgt durch 1 Tropfen
CsNO ₃	"	" " " " 2 "
RbNO ₃	"	" " " " 10—15 "
KNO ₃	"	" " " " 1,5—2 ccm
NaNO ₃	"	keine Koagulation
LiNO ₃	"	" " " " " "
H ₂ SO ₄	"	die Koagulierung erfolgt durch 1 Tropfen
Cs ₂ SO ₄	"	" " " " 2 "
Rb ₂ SO ₄	"	" " " " 10 "
K ₂ SO ₄	"	" " " " 1,5 ccm
Na ₂ SO ₄	"	keine Koagulation
Li ₂ SO ₄	"	" " " " " "
NaCl	$\frac{N}{2}$	die Koagulierung erfolgt durch 2 ccm
NaNO ₃	"	" " " " 2 "
Na ₂ SO ₄	"	" " " " 2 "

Die koagulierende Kraft der dreiwertigen Kationen kann nicht auf die Gegenwart der Wasserstoffionen zurückgeführt werden, welche von der hydrolytischen Spaltung des Salzes herkommen, denn die Säuren haben keine so kräftige koagulierende Wirkung wie die Salze von Aluminium, Chrom und Eisen.

Meine Versuche über die Koagulation des Berlinerblaus führen mich zu nachstehenden Folgerungen:

1. Die Lösungen der organischen nicht dissoziierten Stoffe rufen keine Ausflockung des Berlinerblaus hervor.

2. Die Elektrolyte rufen Koagulation hervor; das Kolloid hat positive elektrische Ladung.

α) Die Koagulationswirkung durch Salze der einwertigen Kationen erfolgt, wächst mit dem Atomgewicht der Kationen, und zwar vom Lithium zum Cäsium.

β) Die Koagulationswirkung der Salze der ein-, zwei-, dreiwertigen Kationen wächst mit der Stärke der elektrischen Ladung derselben.

Zwischen der Koagulation bei der Kieselsäure und der des Berlinerblaus besteht nur der Unterschied, daß sie im ersten Fall langsam im andern aber gleichsam plötzlich vor sich geht; der Grund dieses verschiedenen Verhaltens liegt in der Struktur der einzelnen Kolloide. Darauf werde ich in einer andern Arbeit über die Gelatinierung der Kieselsäure zurückkommen. Ein weiterer Unterschied zwischen den beiden Lösungen besteht darin, daß die Kieselsäure gelatiniert, das Berlinerblau aber nicht.

Endlich sind die Wasserstoffionen unter den einwertigen Ionen die am stärksten wirkenden Koagulationsmittel für das Berlinerblau, während sie bei der Kieselsäure zur kolloiden Lösung derselben führen.

Tabelle II. Versuche über den Einfluß der Anionen auf die Koagulation.

Koagulierende Lösung	Konzentration	Verlauf der Koagulation
CsJ	N	gleiche Geschwindigkeit der Koagulation; sie wurde durch 2 Tropfen hervorgerufen.
CsBr	10	
CsCl	"	
CsNO ₃	"	
Cs ₂ SO ₄	"	
RbJ	"	gleiche Koagulationsgeschwindigkeit; die Koagulation erfolgt durch 10--15 Tropfen.
RbBr	"	
RbCl	"	
RbNO ₃	"	
Rb ₂ SO ₄	"	
KJ	"	gleiche Koagulationsgeschwindigkeit; die Koagulation erfolgt durch ungefähr 2 ccm.
KBr	"	
KCl	"	
KNO ₃	"	
K ₂ SO ₄	"	
NaJ	"	keine Koagulation bei Anwendung von 3 ccm.
NaBr	"	
NaCl	"	
NaNO ₃	"	
Na ₂ SO ₄	"	
LiCl	"	keine Koagulation durch 3 und 4 ccm.
LiNO ₃	"	
Li ₂ SO ₄	"	

Tabelle III

Versuche über den Einfluß zweiwertiger Kationen auf die Koagulation.

Koagulierende Lösung	Konzentration	Verlauf der Koagulation
BaCl ₂	N	} koagulieren gleich stark; die Koagulation wird hervorgerufen durch 1 Tropfen.
	10	
BaJ ₂	N	
	10	
Ba(NO ₃) ₂	N	} ruft die Koagulierung mit 2 Tropfen hervor; mit einem Tropfen sehr langsam.
	10	
SrCl ₂	N	
	10	
CaCl ₂	N	} die Koagulation erfolgt bei 2 Tropfen, bei einem tritt keine Koagulierung ein.
	10	
BaCl ₂	N	} Koagulation bei 1 Tropfen.
	20	
SrCl ₂	N	} 1, 2 und 3 Tropfen rufen keine Koagulation hervor.
	20	
CaCl ₂	N	} wie beim Strontium $\frac{N}{20}$
	20	
CdCl ₂	N	} koaguliert bei 1 Tropfen.
	10	
"	N	} " " 1 "
	20	
"	N	} koaguliert bei 3 Tropfen.
	50	
"	N	} " " 5 "
	100	
CdSO ₄	N	} " " 5 "
	100	

Tabelle IV

Versuche über den Einfluß dreiwertiger Kationen auf die Koagulation

Koagulierende Lösung	Konzentration	Verlauf der Koagulation
Al ₂ (SO ₄) ₃	N	} die Koagulierung erfolgt bei 2 Tropfen.
	100	
Cr ₂ (SO ₄) ₃	N	} " " " " 2 "
	100	
Fe ₂ (SO ₄) ₃	N	} " " " " 2 "
	100	
Fe ₂ Cl ₃	N	} " " " " 1 "
	100	

NB. Ein Auszug aus dieser Arbeit ist veröffentlicht in der „Gazz. Chim. Ital.“ (Sulla natura della coagulatione).