so, daß die Geschwindigkeit zunimmt, wenn die Größe eines oder mehrerer dieser Faktoren zunimmt.

5. Der Begriff „Die kritische Temperatur“ eines solchen Sols kann in seiner ursprünglichen Gestalt nicht länger aufrecht erhalten werden, denn es gibt keine konstante obere Temperaturgrenze für die Existenz des Sols. Die Koagulationstemperatur hängt vielmehr von

der Geschwindigkeit ab, mit welcher die Temperatur des Sols zum Steigen gebracht wird. Es ist deshalb besser, von einer für das betreffende Sol „kritischen Kurve“ zu sprechen.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Upsala und Kristiania 1920.

Chemisches Universitätslaboratorium.

Chemische Reaktionen in Solgemischen.

Von H. Freundlich und Alexander Nathansohn.

(Eingegangen am 9. März 1921.)

Die in der vorangehenden Mitteilung¹⁾ beschriebene Wechselwirkung zwischen zwei negativen Solen, dem As_2S_3 - und dem S-Sol, regte dazu an, Versuche mit anderen Gemischen negativ geladener Sole anzustellen. Es zeigten sich dabei Erscheinungen, die – obgleich noch nicht mit voller Sicherheit zu deuten – doch schon jetzt einer vorläufigen Mitteilung wert sind.

Dazu gehört vor allem die Reaktion zwischen einem in der oben angegebenen Weise hergestellten Odén'schen Schwefelsol und einem nach Carey Lea – durch Reduktion mit Ferrosulfat und Natriumzitat – bereiteten Silbersol. Mischt man z. B. 5 ccm eines Schwefelsols von ca. 500 mg S-Gehalt im Liter mit 1 ccm graugrünlischen Silbersols von 400 mg Ag im Liter, so färbt sich beim Vermischen die Flüssigkeit braun und macht dann eine ganze Kette von Farbenänderungen durch; nach etwa 1 Minute ist sie weinrot, nach $1\frac{1}{2}$ Minuten geht sie ins violette über, nach $2\frac{1}{2}$ Minuten ist sie tiefviolett und wird dabei sehr klar, nach 4 Minuten fängt sie an zu verblassen, nach 5 Minuten ist sie stahlblau, nach 8 Minuten grünblau, nach 10 Minuten nimmt sie die grünbraune Farbe verwelkenden Laubes an, von da an verblaßt sie weiter. Nach 20 Minuten ist noch ein grünlicher Farbton zu sehen, nach ca. 25 Minuten hat sie eine blaßgelbbraune Färbung angenommen, die sich nicht weiter verändert. Koaguliert man während dieser Farbänderungen zu irgendeinem Zeitpunkte das Sol mit Aluminiumsalz, so haben die entstehenden Flocken die jeweilige Farbe des Sols und machen dann dieselbe Kette von Farbänderungen durch wie jenes, nur meist etwas langsamer, so daß nach etwa einer Stunde die Endfarbe erreicht ist.

Es liegt natürlich die Annahme nahe, daß im Schwefelsol etwas H_2S enthalten ist, und daß es sich hier um eine Reaktion des kolloiden Silbers mit dem Schwefelwasserstoff handelt; und dies um so mehr, als man tatsächlich beim Vermischen des Silbersols mit Schwefelwasserstoffwasser verschiedener Konzentration (das gesättigte H_2S -Wasser wurde auf $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{100}$ verdünnt) Farbveränderungen ähnlicher Art findet, deren Auftreten, Wechsel und Aufeinanderfolge im ganzen aber weniger regelmäßig ist als bei den erwähnten Solgemischen. Die Erscheinungen, die man bei Anwendung von Schwefelwasserstoffwasser sieht, stellen ein verblaßtes Abbild derer dar, die man an dem Solgemisch beobachtet.

Aber diese Annahme ist nicht ohne weiteres statthaft. Wie in der vorangehenden Abhandlung erwähnt wurde, reagiert H_2S mit der Pentathionsäure des Schwefelsols. Ist die Konzentration des H_2S hoch genug, so wird das ursprünglich gelblich durchsichtige Sol weiß und undurchsichtig und läßt einen nicht wieder peptisierbaren Schwefel fallen. Bei kleineren H_2S -Konzentrationen bleibt es äußerlich unverändert und zum Sol zugesetztes H_2S läßt sich auch nach längerer Zeit an der Rotfärbung mit Nitroprussidnatrium nachweisen. Wie weit es zum Teil noch mit den Mizellen reagiert, etwa in lockere Verbindungen übergegangen ist, wurde noch nicht geprüft. Jedenfalls hat man ein Recht, nur sehr kleine Konzentrationen von H_2S im Schwefelsol anzunehmen.

Nun spricht ein Umstand dafür, daß es sich gar nicht um eine Reaktion zwischen Schwefelwasserstoff und Silbermizellen handelt, sondern tatsächlich um eine zwischen Mizellen des Schwefels und denen des Silbers. Dies wäre natürlich recht beachtenswert, weil es sich ja

¹⁾ Koll.-Zeitschr. 28, 258 (1921).

um Kolloide gleicher elektrischer Ladung handelt, deren Teilchen sich, vermöge dieser Ladung, abstoßen müssen. Sollten sie miteinander reagieren, dann muß diese Abstoßung durch die Kräfte der chemischen Affinität überwunden werden. Daß es sich in der Tat so verhält, dafür spricht folgende Erscheinung: Man kann den beschriebenen Vorgang nicht nur mit den beiden genannten Solen erhalten, sondern man kann das Odén'sche Schwefelsol durch ein Schwefelsol nach v. Weimarn²⁾, das Carey Lea'sche Silbersol durch eine Kollargollösung ersetzen und in jeder der vier möglichen Kombinationen grundsätzlich die gleichen Erscheinungen beobachten. — Das Schwefelsol nach v. Weimarn wird in der Weise bereitet, daß man eine gesättigte alkoholische Schwefellösung in überschüssiges Wasser gießt; es enthält den Schwefel so gut wie sicher in der Form des in organischen Lösungsmitteln löslichen S_2 -Schwefels und keine Pentathionsäure, im Gegensatz zu dem Odén'schen Sol, in dem die Mizellen zum Teil S_4 -Schwefel und ferner Pentathionsäure, wohl adsorbiert, enthalten. — Die Geschwindigkeit des Vorganges ist nun außerordentlich stark von der Konzentration abhängig, und man kann auf diese Weise ein Odén'sches und ein Weimarn'sches Sol so aufeinander abstimmen, daß sie mit Carey Lea-Sol die gleiche Umwandlungsgeschwindigkeit der Farben zeigen. Versetzt man nun je 5 ccm dieser Schwefelsol statt mit dem Carey Lea'schen Sol mit je 1 ccm verdünnter Kollargollösung, so geht die Reaktion mit dem Odén'schen Sol noch etwas schneller vor sich als bei Verwendung von Carey Lea'schen Sol; gleich beim Vermischen wird die Lösung tiefdunkelbraun, dann geht sie über dieselben Farbstufen, wie oben beschrieben, in den gleichen Endzustand über; in dem beobachteten Falle hatte sie z. B. nach 2 Minuten den violetten Farbton angenommen, nach 3 Minuten war sie schon im Verblässen, nach 10 Minuten war die Endfarbe erreicht. Im Gegensatz dazu begann das Gemisch von Kollargol und Weimarn'schem Sol nach Ablauf dieser Zeit sich erst merklich zu verändern; erst nach 40 Minuten hatte es die violette Stufe erreicht und nach 75 Minuten die Endfarbe. Wenn es nur auf den Schwefelwasserstoffgehalt und auf die Schwefelwasserstoffbildung in den S-Solen ankommen würde, so sollte man erwarten, daß zwei Schwefelsol, die auf Carey Lea-Sol mit der gleichen

Geschwindigkeit wirken, dasselbe auch dem Kollargol gegenüber tun. In Wirklichkeit finden wir aber einen großen Unterschied, und es ist danach nicht unwahrscheinlich, daß wirklich die Mizellen der Sole miteinander reagieren, und daß aus irgend einem Grunde die Reaktion zwischen Kollargol- und Weimarn'schen Mizellen besonders träge verläuft, während der Reaktionsablauf in den drei anderen Kombinationen bedeutend rascher ist.

Man könnte noch allenfalls gegen diese Ueberlegung den Einwand machen, daß gewisse Bestandteile des Odén'schen Sols auf die Schutzkolloide des Kollargols so einwirken, daß dessen Reaktion mit Schwefelwasserstoff beschleunigt würde, während im Weimarn'schen Sol bei Mangel derartiger Stoffe diese Reaktion träge verlief. Dagegen spricht aber, daß das Kollargol mit Schwefelwasserstoff nicht wesentlich anders reagiert als Carey Lea'sches Sol, so daß kein ersichtlicher Grund für die Trägheit des Reaktionsablaufs mit H_2S im Weimarn'schen Sol vorhanden wäre. Wir halten es deshalb für recht möglich, sowohl bei dieser wie bei den im folgenden zu beschreibenden Reaktionen, daß es tatsächlich auf chemische Reaktionen zwischen negativ geladenen Mizellen ankommt. Immerhin läßt sich ein sicheres Urteil in dieser Frage noch nicht fällen; wenn man sich vor Augen führt, daß jedes Sol ein Gleichgewichtssystem zwischen Mizellen und verschiedenen, zum Teil unbekannten Ionen darstellt, so ergibt sich eine Fülle von Möglichkeiten für die Deutung der beobachteten Erscheinungen.

Das Auftreten wechselnder Farben bei der Reaktion zwischen Silber- und Schwefelsol, wie bei der Einwirkung von H_2S auf Silbersol, beruht wohl sicher auf dem Vorhandensein gemischter Mizellen, die Silber neben Schwefel bzw. Sulfid enthalten, und vermöge wechselnden Gehalts und wechselnden Feinbaus ähnlich wie die Photochloride des Silbers ihre Farbe wechseln.

Das ultramikroskopische Bild der beschriebenen Vorgänge läßt bemerkenswerte Einzelheiten erkennen. Das von uns verwendete Odén'sche Schwefelsol war fast amikronisch, das Carey Lea'sche Sol wies kleine, stahlblau leuchtende Submikronen auf. Gleich nach dem Vermischen der Sole war eine neue Art von Submikronen zu erkennen, die, groß und gelblich leuchtend, von denen der Ausgangssole deutlich zu unterscheiden waren. Im weiteren Verlauf verschwinden neben diesen die stahlblauen Silbermikronen. Neue blaß leuchtende traten auf, die sich vermehrten, während die

²⁾ P. P. v. Weimarn u. Malyschew, Koll.-Zeitschr. 8, 216 (1911).

anfangs aufgetretenen stark leuchtenden Submikronen ihrerseits wieder verschwanden. Die blaß leuchtenden Mizellen, die schließlich übrig blieben, glichen völlig denen, die man in Sulfidsolen sieht, waren also wohl Silbersulfidmizellen. Man gewinnt daraus den Eindruck, daß die beschriebenen „Zwischenmikronen“ Komplexe darstellen, die Schwefel resp. Sulfid mit Silber gemischt enthalten und deshalb bei dem allmählichen Verbrauch des Silbers verschwinden. Es läßt sich natürlich nicht mit Sicherheit sagen, ob sie durch Zusammentreten der vorgelassenen S- und Ag-Ultramikronen entstanden sind, oder durch allmähliche Reaktion der Silberultramikronen mit dem an sie herantretenden Schwefelwasserstoff, der aus dem anderen Sole kommt.

Wohl aber scheint dies ultramikroskopische Verhalten auszuschließen, daß Schwefelmizellen mit Silberionen oder etwa H_2S mit Silberionen reagiert. Da das Schwefelsol amikronisch war, leuchtet nicht ein, warum bei der Wechselwirkung mit Ag⁺-Ionen die submikronischen gelb glänzenden Mizellen entstehen sollten; und wenn ohne Beteiligung der ursprünglichen Mizellen H_2S mit Ag⁺-Ion reagierte, möchte man von vornherein das Auftreten der blassen AgS-Mizellen erwarten, wiederum nicht die genannten gelb glänzenden Teilchen.

Die beschriebene Erscheinung ist nicht die einzige ihrer Art. Mischt man statt eines Schwefelsols in der beschriebenen Weise ein klares amikronisches Arsentrisulfidsol mit Carey Lea'schem Silbersol, so färbt sich das Gemisch braun, und wenn man es ins Dunkle stellt, wird diese Farbe zunächst tiefer, dann hört nach etwa einer Stunde jede merkliche Veränderung auf, und das Sol hält sich tagelang unverändert. Dieses braune Solgemisch weist nun neben Silbermikronen große gelb bis gelbbraun leuchtende Teilchen auf, ähnlich, wie wir sie bereits im vorigen Beispiel beschrieben haben. Stellt man das Solgemisch ans Licht, so beginnt eine Veränderung der Farbe; sie geht von olivgrün in smaragdgrün über und von da in einen orangegelben Ton. Zunächst erscheint das Sol auch in diesem Zustande noch als klar; im Laufe der Zeit trübt es sich stark ohne weitere Veränderung der Farbe. Das ultramikroskopische Bild zeigt, daß nach Erreichung des Endzustandes die leuchtenden Zwischenmikronen verschwunden sind. An ihrer Stelle hat man wieder blaß leuchtende Teilchen, wie man sie in Sulfidsolen kennt. Flockt man das Sol in diesem Endzustande mit Aluminiumsalz,

so erhält man lebhaft orangefarbene Flocken. — Die Farbänderungen im Lichte erfolgen nun unter Bildung von Schlieren, und zwar so, daß diese von der mit Sauerstoff in Berührung stehenden Oberfläche ausgehen. Es lag also die Vermutung nahe, daß hier ein durch das Licht katalysierter Oxydationsprozeß im Spiele ist. Daher wurde zur Kontrolle in einem Röhrchen das braune Solgemisch mit Olivenöl einige cm hoch überschichtet und so dem Lichte ausgesetzt. Nun begann auch eine Farbenänderung, sie führte aber nicht über grün, sondern unmittelbar ohne Zwischenstufe zu einem orangefarbenen Ton, der dem ohne Sauerstoffabschluß beobachteten gleich. Was eigentlich hier vorgeht, und ob in den beiden beschriebenen Fällen der Endzustand der gleichen Zusammensetzung des Sols entspricht, wird die analytische Untersuchung lehren. Zweifellos haben wir es aber mit der Bildung einer komplexen Silberarsenschwefelverbindung zutun, die kaum anders als durch Reaktion zwischen den Solmizellen entstehen kann. Doch erfordert dieser verwickelte Fall natürlich eine ganz besonders eingehende Untersuchung.

Endlich wurde Ähnliches an Gemischen von S- und Se-Solen beobachtet. Selenosol, nach Kruyt³⁾ durch Eintragen von SeO_2 in Hydrazinlösung hergestellt, wird durch Vermischen mit Odén-Sol innerhalb etwa 10 Minuten verfärbt, und es entstehen, je nach dem Konzentrationsverhältnis, weißliche oder gelbe Sole, deren Teilchen aus einem Gemisch von Schwefel und Selenosulfid bestehen; dieses setzt sich langsam ab. Man kann sich brauchbare Selensole auch in Anlehnung an das alte Verfahren von H. Schulze⁴⁾ herstellen, indem man stöchiometrische Mengen von SO_2 und SeO_2 vermischt. Gewöhnlich fällt beim Stehen des so hergestellten Sols ein Teil des Selen aus, das sich, abfiltriert, teilweise wieder mit Wasser peptisieren läßt. Das so entstehende Sol ist offenbar mit dem Odén'schen Sol verwandt, wie seine Unempfindlichkeit gegen Säure zeigt. Wahrscheinlich spielen hier Selen-schwefelsäuren dieselbe Rolle, wie dort die Pentathionsäure. Auch dieses Sol reagiert unter Entfärben mit Odén'schem Schwefelsol, aber langsam, innerhalb etwa 36 Stunden. Macht man es aber ganz schwach alkalisch, so erfolgt die Reaktion ebenso schnell wie bei dem

³⁾ H. R. Kruyt u. A. E. van Arkel, *Rec. d. trav. chim. d. Pays-Bas* **39**, 656 (1920).

⁴⁾ H. Schulze, *Journ. f. prakt. Chem.* **32**, 390 (1885).

Kruyt'schen Sol. Der Mechanismus der Reaktion ist vorläufig auch noch nicht aufgeklärt.

Von Fällen, bei denen schlechterdings keine merkbare Veränderung beobachtet wurde, seien folgende genannt:

Schwefelsol + Goldsol (durch Reduktion mit Formaldehyd gewonnen)

Schwefelsol + Kieselsäuresol

As_2S_3 -Sol + Goldsol

As_2S_3 -Sol + Kieselsäuresol.

Die Zahl der untersuchten Fälle reicht nicht aus, um einen endgültigen Schluß zu erlauben. Es hat aber den Anschein — vorausgesetzt, daß es sich sicher um eine Reaktion zwischen den Mizellen selbst handelt — als ob die gegenseitige chemische Verwandtschaft das Zusammentreten gleichgeladener Teilchen bedingt.

Zusammenfassung.

1. Es wurde eine Reihe von chemischen Wechselwirkungen zwischen gleichgeladenen Solen gefunden, bei denen es sich vielleicht um eine unmittelbare Reaktion zwischen den

Mizellen handelt, und zwar zwischen Schwefelsol (nach Odén und nach Weimarn) und Silbersol (nach Carey Lea und Kollargol), unter Bildung von Silbersulfidsol, zwischen As_2S_3 -Sol und Silbersol (nach Carey Lea und Kollargol) unter Bildung des Sol's einer noch nicht festgestellten Silberarsenschwefelverbindung, und zwischen Schwefelsol (nach Odén) und Selenosol (nach H. Schulze und Kruyt) unter Bildung eines Schwefelselenols.

2. Bei der Wechselwirkung von Schwefel- und Silbersol beobachtet man eine Kette von Farbtönen — braun, weinrot, violett, stahlblau, grünblau, grünbraun, schließlich blaß gelbbraun — die wahrscheinlich daher rühren, daß ähnlich wie bei den Photochloriden, Mizellen mit wechselndem Gehalt von Silber und Schwefel bzw. Sulfid auftreten. Auch bei der Wechselwirkung von As_2S_3 - und Silbersolen beobachtet man eine charakteristische Farbenfolge.

Dahlem.

*Kaiser-Wilhelm-Institut
für physikalische Chemie und Elektrochemie.*

Studien über Schutzkolloide. Zehnte Reihe: Saponin als Schutzkolloid.

I. Mitteilung: Allgemeine kolloidchemische Untersuchungen über Guajac-Saponin und Quillaja-Saponin.

Von A. Guthier, J. Huber und R. Haug. (Eingegangen am 30. April 1921.)

(Mitteilung aus dem Laboratorium für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart.)

Im weiteren Verfolge der Studien über Schutzkolloide haben wir uns mit dem Saponin beschäftigt, jenem interessanten, so weit verbreiteten Glykosid, das sich in Wurzeln (Senega), Wurzelknollen, Rinden (Quillaja, Guajacum), Früchten, Stengeln und Blättern (Guajacum) findet und dessen kolloide Natur schon lange bekannt ist¹⁾. Man weiß, daß die Saponine sich ähnlich wie Eiweißstoffe aussalzen lassen, daß sie beim Ausfällen gewisse gelöste Farbstoffe mitreißen, daß ihre wässrigen Lösungen nur schwer diffundieren, feinzerteilte Pulver in Suspension halten und besonders die Eigenschaft besitzen, seifenartig zu schäumen²⁾. Letzterer Eigenschaft verdanken ja die Saponine ihre technische Verwendung.

¹⁾ Betr. aller Einzelheiten wird im Interesse der Raumersparnis auf die Zusammenstellungen in der Spezialliteratur (R. Kobert, Eulenburg's Realenzyklopädie der Medizin) verwiesen.

²⁾ Vgl. Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. 1, 333 (1907).

Experimenteller Teil.

Die Untersuchung wurde zu Anfang des Sommersemesters 1914 mit einer von E. Merck-Darmstadt bezogenen Probe von Guajac-Saponin begonnen. Als wir die Arbeit im Januar 1919 wieder aufnehmen konnten, war die Substanz nicht mehr im Handel zu erhalten, und wir mußten ein anderes Produkt, nämlich Quillaja-Saponin verwenden, um unsere Versuche zu Ende führen zu können. Da die beiden Präparate sich in physikalisch- und kolloidchemischer Beziehung gleichartig verhielten, erscheint es uns richtig, die Beschreibung der verschiedenen Versuchsreihen zu vereinigen.

1. Verhalten bei der Dialyse.

Wir begannen unsere Versuche damit, daß wir das Verhalten der Saponinlösungen während der Dialyse studierten. Es wurde erkannt, daß Saponin langsam durch Pergament diffundiert und daß die geringen Mengen an anorganischen