Ueber Flockung von Kolloiden durch Nichtleiter.

Von Paul Klein.

(Eingegangen am 27. Juli 1921.)

(Aus der Technischen Hochschule Charlottenburg.)

Eine Anzahl von Einzelergebnissen über Flockungen durch indifferente Nichtleiter hat man, um dieselben mit der herrschenden Theorie in Einklang zu bringen, mehrfach auf die gleichzeitige Gegenwart von Elektrolyten zurückzuführen gesucht (s. w. u. H. Freundlich und P. Rona sowie O. Meyerhoff). Die im folgenden wiedergegebene Arbeit möge zeigen, bis zu welchem Grade dieser Schluß zulässig ist.

K. Spiro¹⁾ hat die Flockung von Eiweißstoffen durch Alkohole quantitativ verfolgt und gezeigt, daß Eiereiweiß durch z. B. zwei- bis vierprozentigen Amylalkohol geflockt werden kann. Moore und Roaf²⁾ zeigten u. a., daß auch Chloroform eine derartige Flockung verursacht. Ramsden³⁾ wies darauf hin, daß Chloroform, Aethyläther, i-Amylalkohol und Schwefelkohlenstoff manche Kolloide fällen.

Batelli und Stern⁴⁾ stellten fest, daß Nukleoproteide durch eine größere Anzahl oberflächenaktiver Stoffe geflockt werden. Warburg und Wiesel⁵⁾ fanden, daß Hefepreßsaft durch verschiedene Anästhetika gefällt wird.

Endlich erwähnen Bechhold, Dede und Reiner⁶⁾ in einer allerdings nach Fertigstellung dieser Arbeit veröffentlichten Mitteilung, daß man Hämoglobin und Eiweißlösungen, ferner Suspensionen fester Stoffe, wie Ton usw. durch Schütteln mit Benzol flocken könne.

Bekannt sind ferner die Sensibilisationsversuche von Kruyt und Duin sowie Freundlich und Rona⁷⁾. Diese Autoren zeigten, daß bei Gegenwart oberflächenaktiver Nichtleiter in einem Sole von Eisenoxydhydrat Flockungen durch weitaus geringere Mengen von Elektrolyten herbeigeführt werden, als ohne deren Gegenwart. Die Elektrolyten werden durch die Nichtleiter „sensibilisiert“, nach der Meinung Freundlich's und Rona's dadurch, daß die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels durch

die Nichtleiter vermindert wird⁸⁾. Freundlich und Rona sprachen nun die Ansicht aus, daß es sich bei den Versuchen von Batelli und Stern vermutlich auch nur um Sensibilisationen handle und O. Meyerhoff⁹⁾ ist geneigt, ganz allgemein anzunehmen, daß auch bei den Versuchen anderer Autoren es sich wohl nur um Sensibilisation gehandelt habe, da ja Eiweißlösungen im allgemeinen nicht als elektrolytfrei anzusehen sind.

In der Tat hat ja diese Ansicht eine gewisse Berechtigung, indessen die folgenden Versuchsreihen werden doch zeigen, daß ganz zweifellos auch Kolloide ohne Gegenwart von Elektrolyten durch indifferente Nichtleiter geflockt werden.

Herr Professor J. Traube, in dessen Laboratorium die vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, gab mir Kenntnis von gewissen Versuchsreihen, welche von ihm nicht veröffentlicht worden sind und welche sich auf die Flockung von Kohle und Schwefelsuspensionen durch oberflächenaktive Nichtleiter, wie i-Amylalkohol, tertiärer Amylalkohol, Heptylalkohol, Kaprylsäure, i-Amylacetat usw. beziehen. Professor Traube fand, daß eine Flockung dann eintrat, wenn die wässrige Lösung an Amylalkohol usw. gesättigt war. Amylalkohol und Butylalkohol wirkten flockend, dagegen nicht Propylalkohol und Aethylalkohol, weil diese Stoffe sich in jedem Verhältnis in Wasser lösten.

Versuche mit suspendierten Pulvern.

Nach dieser Richtung lagen schon eine Anzahl von Versuchen vor, namentlich von F. B. Hofmann¹⁰⁾. Die erwähnte Arbeit von Bechhold, Dede und Reiner erschien erst, nachdem meine Versuche bereits ausgeführt waren.

Es wurden von mir wässrige Suspensionen untersucht von Kalziumsulfat (Anhydrit), Bariumsulfat, Bleisulfat, Mangansuperoxyd, Quecksilberjodid, Schwefelblumen, kolloidem Schwefel,

¹⁾ K. Spiro, Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 4, 300 (1903).

²⁾ G. Moore u. H. E. Roaf, Proc. Roy. Soc. Lond. [B.] 77, 86 (1906).

³⁾ C. E. Ramsden, Zeitschr. f. phys. Chem. 2, 47.

⁴⁾ F. Batelli u. L. Stern, Biochem. Zeitschr. 52, 226 (1912).

⁵⁾ O. Warburg u. F. Wiesel, Pflüger's Arch. f. d. ges. Physiol. 144, 465 (1912).

⁶⁾ H. Bechhold, L. Dede u. L. Reiner, Koll.-Zeitschr. 28, 6 (1921).

⁷⁾ H. Freundlich u. P. Rona, Biochem. Zeitschr. 81, 87 (1917).

⁸⁾ Diese Theorie beruht auf einer entsprechenden Angabe von Wo. Ostwald, der u. a. auch eine eigene Beobachtung, nach welcher ein Silberhydrosol durch Sättigen mit Propylalkohol gefällt wird durch obigen Umstand erklärt (s. Grundriß d. Kolloidchem. I. Aufl. Dresden 1909, S. 471).

⁹⁾ O. Meyerhoff, Pflüger's Arch. f. d. ges. Physiol. 86, 325 (1918).

¹⁰⁾ F. B. Hofmann, Zeitschr. f. physik. Chem. 83, 385 (1913); vgl. weitere Literatur bei H. Bechhold, L. Dede u. L. Reiner, loc. cit.

Kupfer, Silber, Zink, Eisen und Kohle. Als zweckmäßig erwies es sich, die Flockungsmittel in Form der äthylalkoholischen Lösung einzuführen, da auf diesem Wege eine wesentlich feinere Verteilung herbeigeführt wurde als durch Schütteln. Als Flockungsmittel wurden verwandt: i-Amylalkohol, Heptylalkohol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Anilin, Diphenylamin, Kapronsäure, Heptylsäure, Kaprylsäure und Nonylsäure.

In Übereinstimmung mit anderen Beobachtungen wurde festgestellt, daß in allen Fällen die festen Teilchen an der Außenfläche der Kügelchen des Flockungsmittels adsorbiert wurden. Die kleinen mit fester Substanz mehr oder weniger beladenen Kügelchen vereinten sich nun teilweise zu Flöckchen und Flocken und je nach ihrem spezifischen Gewichte stiegen dieselben an die Oberfläche empor oder sanken zu Boden oder hielten sich längere Zeit schwebend. Chloroformtröpfchen senkten sich zu Boden, Benzoltröpfchen, wenn nicht zu schwer beladen, begaben sich an die Oberfläche und bei passendem Mischungsverhältnis von Chloroform und Benzol konnte man die Tröpfchen beliebig lange Zeit schwebend erhalten. Wenn auch bei den Flotationsvorgängen bei der Erzgewinnung die Mengenverhältnisse andere sind, so haben diese Versuche doch auch nach dieser Richtung einiges Interesse.

Versuche mit einem Arsensulfidsol.

Das Sol, welches 9 Millimol Arsensulfid im Liter enthält, wurde nach Freundlich durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von arseniger Säure und nachherigem Vertreiben des überschüssigen Schwefelwasserstoffs durch Wasserstoff hergestellt. Das Sol kann als elektrolytfrei angesehen werden.

Zu je 3 ccm dieses Sols wurde je 1 ccm einer äthylalkoholischen Lösung der oben genannten oberflächenaktiven Nichtleiter von verschiedener Konzentration zugegeben und es wurde festgestellt, daß stets dann, wenn die wässrige Lösung an dem Nichtleiter übersättigt war, eine irreversible Flockung von Arsensulfid eintrat. Hier handelt es sich um keine Sensibilisation. Versuche, durch Zusatz der Nichtleiter allein Flockung herbeizuführen, scheiterten. Dagegen trat bei Zusatz der alkoholischen Lösung dieser Stoffe augenblicklich eine Flockung ein. Bemerkenswert waren die Optima der Wirkungen für gewisse mittlere Kon-

zentrationen. Die anbei befindliche Photographie (Fig. 1) stellt eine Reihe von Versuchen dar,

Fig. 1

bei denen zu je 3 ccm Arsensulfidsol der Reihe nach je 1 ccm einer 10-, 16-, 20-, 25-, 30- bzw. 40prozentigen äthylalkoholischen Lösung von i-Amylalkohol zugesetzt wurde. Das Flockungs- und Emulgierungsoptimum zeigt Röhre 3; es entspricht einer Konzentration von etwa 5 Proz. i-Amylalkohol auf die gesamte Flüssigkeitsmenge berechnet. Indessen die Flockung beginnt bereits in Röhre 2, in welcher die Konzentration von 4 Proz. einer etwa gesättigten i-Amylalkohollösung entspricht. Ähnliche Optima der Flockung wurden auch in anderen Fällen beobachtet. So war beispielsweise die Flockung bei Zusatz von 1 ccm einer einprozentigen Heptylsäure- bzw. Nonylsäurelösung zu 3 ccm des Arsensulfidsols weit stärker als bei Zusatz von 1 ccm einer zehnprozentigen Lösung. 1 ccm einer 25prozentigen Anilininlösung zu 3 ccm Arsensulfidsol flockte stärker als die gleiche Menge einer 50prozentigen Lösung usw. Mit allen den oben genannten oberflächenaktiven Stoffen wurden Flockungen beobachtet. Für die Ansammlung der Flocken am Boden oder an der Oberfläche des Gefäßes war auch hier naturgemäß das spezifische Gewicht entscheidend.

Versuche mit Albuminlösung.

3 ccm einer einprozentigen Eieralbuminlösung (von Kahibaum) wurden gleichfalls mit je 1 ccm einer äthylalkoholischen Lösung obiger oberflächenaktiver Stoffe in wechselnden Konzentrationen versetzt. Es wurde in allen Fällen, sobald die Lösungen übersättigt wurden, eine irreversible Flockung erzielt. Oberflächenaktive Stoffe, welche in jedem Verhältnis in

Wasser löslich sind, ergaben keine Flockung, wenn die Konzentrationen nicht allzu groß sind. Dieser Umstand allein zeigt schon, daß es sich hier nicht um einen Sensibilisierungsvorgang handelt.

Sehr bemerkenswert ist namentlich auch vom Standpunkte von Traube's Narkosetheorie aus die Irreversibilität der Eiweißflockung. Da die flockenden Narkotika sich an der Zellgrenzfläche konzentrieren, so führen sie hier irreversible Eiweißflockungen herbei, welche für die schädliche und unter Umständen tödliche Wirkung der Narkotika die hauptsächlichliche Ursache sein dürften.

Versuche mit elektronegativ geladenen Solen von Gold, Kieselsäure, Eisenhydroxyd und Quecksilbersulfid.

Es gelang mir, nahezu elektrolytfreie rote Goldsole, welche durch Einleiten von reinem Kohlenoxyd in eine verdünnte neutrale Lösung von Goldchlorid hergestellt wurden, mit äthylalkoholischen Lösungen von *i*-Amylalkohol, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff zu flocken. Auch hierbei konnte besonders schön gezeigt werden, daß die Nichtleiter, allein zum Sol zugesetzt keine Flockung hervorzurufen vermögen. Bemerkenswert war das Verhalten eines mit Natriumsulfat in blau umgeschlagenen Goldsoles. Dieses schied sich bereits auf Zusatz der Nichtleiter selbst aus¹¹⁾.

Ebenso gelang es mir, ein einprozentiges Kieselsäuresol (v. Heyden) zu flocken sowie ein aus Eisenchlorid und Natronlauge nach F. Powis hergestelltes elektronegativ geladenes Sol von Eisenhydroxyd, wie auch ein durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Quecksilberchlorid erhaltenes Quecksilbersulfidol.

Versuche mit elektropositiv geladenem Sol von Eisenhydroxyd und Aluminiumhydroxyd.

Die nach Graham's Methode hergestellten Sole (Eisenhydroxyd 0,55 prozentig und Aluminiumhydroxyd einprozentig) verdankt Herr Professor Traube der Firma Heyden.

Es gelang nicht, im Gegensatz zu den elektronegativ geladenen Solen, diese elektropositiv geladenen Sole zu flocken.

Theoretische Betrachtungen.

Aus obigen Versuchen gehen drei für die theoretische Auswertung dieser Vorgänge wichtige Tatsachen hervor: erstens, daß die Flockung durch Nichtleiter nur bei elektronegativen Solen gelingt, bei den positiven dagegen nicht; zweitens, daß die Flockung nur dann erfolgt, wenn der Sättigungspunkt der Lösung an Flockungsmittel überschritten ist und drittens, daß dieselbe nur durch alkoholische Lösungen dieser Substanzen bewirkt wirkt. Setzt man die Nichtleiter allein zu den Kolloiden, so erfolgt auch bei heftigstem Schütteln keine oder nur eine geringe Flockung. Dagegen sind bei Suspensionen und auch beim blauen Goldsol — also auch bei gröber dispersen Systemen — die Nichtleiter selbst wirksam.

Auf Grund dieser Tatsachen kann folgende Erklärung gegeben werden:

Die Nichteinktrolytflockung der hochdispersen Kolloide erfolgt in zwei Phasen. Die erste Phase besteht aus einer Dispersitätsgradverminderung und die zweite aus einer Adsorption der nunmehr erhaltenen größeren Teilchen an den Grenzflächen der ausgeschiedenen Kügelchen des Fällungsmittels.

Aus der vorhergehenden Arbeit von Traube und Klein geht nun hervor, daß alle die hier angewandten Lösungen von oberflächenaktiven Stoffen, wie selbst von *i*-Amylalkohol, Anilin usw., in der Nähe ihres Sättigungspunktes eine erhebliche Anzahl von Submikronen enthalten. Wird nun der Sättigungspunkt überschritten, indem dem Hydrosol eine große Menge des Flockungsmittels in alkoholischer Lösung zugesetzt wird, so hinterbleibt dasselbe nach der Auflösung des Alkohols in Wasser in einer hochdispersen, jedoch recht labilen Form. In diesem Zeitpunkt besteht demnach ein sehr unbeständiges Gemisch des zu flockenden Kolloids und des hochdispersen Flockungsmittels. Es liegt daher nahe, die genannte erste Phase auf eine gegenseitige Flockung zweier entgegengesetzt geladener Kolloide zurückzuführen.

Diese Auffassungsweise enthält eine Schwierigkeit. Sie erklärt nur die Flockung durch Nichtleiter, nicht die phänomenologisch ebenso erfolgende Flockung durch schwer lösliche oberflächenaktive Säuren und Basen; deren kolloide Lösungen haben nämlich, wie aus der erwähnten Arbeit von Traube und Klein hervorgeht, negative Ladung. Diese Schwierigkeit kann vielleicht vermieden werden, wenn wir bedenken, daß die gesättigten Lösungen der ge-

¹¹⁾ Siehe auch Zsigmondy, Kolloidchemie 2. Aufl. (Leipzig 1918), 136.

nannten Säuren und Basen nur zum Teil kolloid sind, teilweise sind sie jedoch molekular-dispers und dementsprechend auch ionisiert. Wir hätten also in diesen Fällen als erste Phase statt mit einer gegenseitigen Flockung von Kolloiden mit einer gewöhnlichen Elektrolytflockung zu tun.

Zusammenfassung.

1. Oberflächenaktive Nichtleiter sind auch ohne Mitwirkung von Elektrolyten befähigt, Flockungen von Suspensionen wie negativ geladenen Kolloiden (Suspensoiden und Emulsoiden) herbeizuführen. Nach früheren Versuchen von Traube werden Suspensionen von Kohle, Schwefel usw. durch oberflächenaktive Stoffe geflockt, sobald die wässrige Lösung an diesem Stoffe gesättigt ist. Für Sole elektropositiv geladener Kolloide, wie Arsensulfid, Eiweiß, Gold, Kieselsäure und Quecksilbersulfid gilt dasselbe. Die Flockung erfolgt indessen nur dann, wenn der oberflächenaktive Stoff im Zustande feinsten Verteilung zweckmäßig in Form äthylalkoholischer Lösung zugefügt wird. Elektropositiv geladene Sole, wie Eisenoxydhydrat und Aluminiumoxydhydrat werden nicht geflockt.

2. Die Flockung einer Eiweißlösung durch Narkotika ist zum mindesten solange irreversibel, als das Narkotikum am Eiweiß adsorbiert ist. Diese Tatsache dürfte für die schädlichen und tödlichen Wirkungen der Narkotika bedeutungsvoll sein.

3. Die Flockung durch beschränkt lösliche oberflächenaktive Nichtleiter erfolgt vermutlich in zwei Phasen. Die erste Phase besteht aus einer Dispersitätsgradverminderung durch gegenseitige Flockung zweier Kolloide: die zweite aus der Adsorption der nunmehr gebildeten

größeren Teilchen an den Grenzflächen der ausgeschiedenen Tröpfchen des Nichtleiters. Diese Auffassung erfordert eine positive Ladung für die primär gebildeten Kolloide der Nichtleiter.

Anmerkung von J. Traube. Ich halte die Hypothese von Herrn Klein für sehr beachtenswert. Vielleicht darf ich aber meinerseits noch darauf aufmerksam machen, daß für oberflächenaktive Stoffe, wie beispielsweise i-Amylalkohol, die Oberflächenspannung der gesättigten wässrigen Lösung gegen Luft sehr angenähert gleich ist der Oberflächenspannung des i-Amylalkohols als solchem. Angenommen nun, es handle sich um eine Kohlesuspension, so wird an der Oberfläche der Kohle eine Schicht Amylalkohols oder eine hochprozentige wässrige Lösung desselben adsorbiert. Solange nun die Kohle in einer verdünnten i-Amylalkohollösung suspendiert ist, besteht eine Grenzflächenspannung zwischen der adsorbierten Schicht und dem Dispersionsmittel. Diese Grenzflächenspannung wird aber gleich oder nahezu gleich 0 im Falle der Sättigung der Lösung. In diesem Augenblick erfolgt die Flockung. Sollte nicht ein Zusammenhang bestehen können zwischen jenen beiden Faktoren? Man hätte dann anzunehmen, daß durch den Wegfall der Grenzflächenspannung die die Kohleteilchen trennende Kraft verschwindet, und es wäre eine gewisse Analogie hergestellt zu den Vorgängen in der isoelektrischen Zone, nur daß hier an Stelle der elektrischen Ladungen die Oberflächenspannungen zu setzen wären.

Ich möchte hier nur das Problem von einem anderen hypothetischen Standpunkte aus beleuchten, ohne gegen die mir recht sympathische Hypothese des Herrn Klein Stellung zu nehmen.

Ein Beitrag zur Katalyse des Wasserstoffperoxydes durch kolloides MnO_2 .

Von A. Lottermoser und R. Lehmann. (Eingegangen am 12. August 1921.)

Gelegentlich eines Gutachtens über Sauerstoffbäder hat der eine von uns (Lottermoser) eine starke Abhängigkeit des Verlaufes der Wasserstoffperoxydkatalyse von der Art der in natürlichem Wasser gelösten Elektrolyten beobachtet, so daß der Wunsch entstand, diese Beeinflussung genauer zu studieren. Es

handelte sich bei dem erwähnten Gutachten um einen Zusatz von Perborat und Kaliumpermanganat zum Badewasser in solchen Mengen, daß in der Badezeit von ca. 30 Minuten aller Sauerstoff in Freiheit gesetzt wurde. Derselbe bleibt aber in übersättigter Lösung und entwickelt sich an der Haut des Badenden in