Kolloid-Zeitschrift

Zeitschrift für wissenschaftliche und technische Kolloidchemie

(früher „Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide“)

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie

Herausgegeben von

Prof. Dr. Wolfgang Ostwald in Leipzig, Brandvorwerkstraße 77

Erscheint monatlich 1mal

Verlag von THEODOR STEINKOPFF
Dresden und Leipzig

Preis für den Band M. 75. -

Ueber die Oberflächenspannung von Nachtblaulösungen.

Von R. de Izaguirre (z. Z. Leipzig). (Eingegangen am 25. Oktober 1921.)

Die direkte Methode, Aenderungen des Dispersitätsgrades kolloider Systeme durch ultramikroskopische Auszählung der in der Volumeneinheit vorhandenen Teilchen zu messen, kann nur in seltenen Fällen durchgeführt werden. Meistens ist es einfacher, diese Aenderungen durch Messungen der physikalisch-chemischen Eigenschaften, die mit dem Dispersitätsgrad variieren, zu bestimmen. Die Eigenschaften, die in jedem besonderen Falle studiert werden müssen, sind durch die eigentümliche Beschaffenheit des betreffenden Systems festgelegt. Die wässerigen Nachtblaulösungen stellen ein Beispiel dar, in dem die Mannigfaltigkeit der Erscheinungen, die in kolloiden Lösungen vorgehen, besonders durch Messungen der Oberflächenspannung beobachtet werden kann.

Das Nachtblau ist ein Farbstoff der Triphenylmethylgruppe, dessen Atomzahl 84 und dessen chemisches Molekulargewicht 575,5 beträgt. Seine wässerigen Lösungen sind sorgfältig von verschiedenen Forschern studiert worden. Sie haben die ultramikroskopische Unauflösbarkeit dieser Lösungen gezeigt. O. Teague und B. H. Buxton¹⁾, H. Freundlich und W. Neumann²⁾ und W. Biltz und F. Pfennig³⁾ haben die Nichtdialysierbarkeit seiner Lösungen dargetan. Der osmotische Druck dieser Lösungen und der Einfluß, den Elektrolytzusätze auf ihn bewirken, ist auch

von W. Biltz und A. v. Vegesack⁴⁾ studiert worden. W. Biltz und H. Steiner⁵⁾ haben auch die Viskositäten von Lösungen technischen und gereinigten Nachtblaus gemessen. Schließlich ist Nachtblau der erste organische Farbstoff, der jemals durch Ultrafiltration von seinem Dispersionsmittel getrennt wurde [W. Ostwald]⁶⁾; er erwies sich hier als derartig typisch kolloid, daß es seitdem als besonders bequemes Kolloid zur Prüfung der Ultradichte von Filtern und Dialysatoren vielfach verwendet worden ist.

Die Veränderungen der Oberflächenspannung wässriger Lösungen von Nachtblau und anderer Farbstoffe durch Elektrolytzusatz hat J. Traube⁷⁾ studiert, der die außerordentliche Empfindlichkeit dieser Eigenschaft gegenüber Elektrolyten wahrgenommen hat. Eine eingehendere Untersuchung dieser Erscheinung und die Vergleichung mit anderen physikalisch-chemischen Eigenschaften erschien nun von besonderem Interesse.

Das verwendete Nachtblau war von Dr. Grübler & Co. (Leipzig), das als sehr gut gereinigt gefunden wurde. Erst nach ausgedehnter Dialyse konnte man Spuren von Elektrolyten beobachten; diese Dialyse aber änderte die Beschaffenheit der Lösung. Die in diesen Versuchen angewandten Stalagmometer

¹⁾ O. Teague u. B. H. Buxton, Zeitschr. f. physik. Chem. 60, 479 (1907).

²⁾ H. Freundlich u. W. Neumann, Koll.-Zeitschr. 3, 80 (1908).

³⁾ W. Biltz u. F. Pfennig, van Bemmelen-Gedenksboek 1910, 108 ff.

⁴⁾ W. Biltz u. A. von Vegesack, Zeitschr. f. physik. Chem. 73, 481 (1910).

⁵⁾ W. Biltz u. H. Steiner, Zeitschr. f. physik. Chem. 73, 507 (1910).

⁶⁾ W. Ostwald, Koll.-Zeitschr. 22, 72, 143 (1918).

⁷⁾ J. Traube, Kolloidchem. Beih. 3, 237 (1912).

gaben für Wasser 125 — 130 Tropfen. Um vergleichbare Ergebnisse zu bekommen, wurde immer auf Wasser gleich 100 umgerechnet.

Es wurde die Abhängigkeit der Oberflächenspannung der wässrigen Nachtblaulösung bei verschiedenem Gehalt an Nachtblau studiert. Dabei wurde von einer einprozentigen Lösung ausgegangen und durch die gleiche Methode, wie sie bei den Bestimmungen der Äquivalentleitfähigkeit verwendet wird, wurden verdünntere Lösungen hergestellt. Die Tabelle I zeigt die erhaltenen Werte. In der letzten Spalte sind die Ergebnisse auf Wasser = 100 umgerechnet.

Tabelle I.

	Tropfenzahl	$100 \times \frac{\text{Tropfenzahl}}{124}$
Wasser	124	100
0,002 Proz. Nachtblau	126	101,6
0,004 " "	128	103,2
0,0066 " "	130	104,8
0,01 " "	131	106
0,014 " "	132	106,4
0,02 " "	133	107,2
0,033 " "	134	108,4
0,050 " "	136	109,6
0,066 " "	138	111,3
0,10 " "	140	113,0
0,20 " "	144	116,1
1,00 " "	155	125

Im Gegensatz zur Viskosität ist der Einfluß der allmählichen Konzentrationserhöhung des Nachtblaus auf die Tropfenzahl um so kleiner, je größer die Nachtblaukonzentration wird.

Die Zusätze von Elektrolyten bringen überraschende Veränderungen der Nachtblaulösungen hervor, die zuerst von J. Traube⁸⁾ beobachtet wurden. Jene Änderungen sind von besonderer Wichtigkeit bei den Halogensalzen und können als ein typisches Beispiel dafür angesehen werden, wie Ionen, die vom chemischen Standpunkt aus sehr ähnlich sind, ganz verschiedene kolloidchemische Wirkungen hervorbringen können.

Gießt man in eine wässrige Lösung von Nachtblau tropfenweise eine verdünnte KJ-Lösung, so nimmt die Tropfenzahl der Nachtblaulösung zunächst schnell ab, um einen minimalen Wert unter dem Wasserwert zu erreichen, nimmt dann aber schnell zu, erreicht ein Maximum und vermindert sich zuletzt allmählich bis zum Wasserwert. Kurz vor diesem tritt die Koagulation ein. Die in drei dieser leicht reproduzierbaren Versuche erhaltenen Ergebnisse, welche mit je 20 ccm einer 0,2-prozen-

tigen Nachtblaulösung durchgeführt wurden, sind in Tabelle II angegeben.

Tabelle II.
Wasser 124 Tropfen = 100.

Zusätze berechnet in Tropfen einer 0,001 n KJ-Lösung	Versuch I		Versuch II		Versuch III	
	Z	100 Z	Z	100 Z	Z	100 Z
		124		124		124
1					144	116
2					144	116
3					144	116
4	144	116			143	115,2
5			143	115,2		
10			142	114,4		
16	143	115,2				
19					142	114,4
20	142	114,4	141	113,7		
40	138	111,3	140	112,9		
60			136	109,7		
79					129	104
80	128	103,2	130	104,8		
130			121	97,7		
180	119	96,0	120	96,8		
280	117	94,4	118	95,2		
380					118	95,2
480			120	96,8		
580	128	103,2	128	103,2		
680						
780					127	102,4
1080			126	101,6		
1280	126	101,6			126	101,6
1480			125,5	101,2		
2280					125	100,8
2480			125	100,8		
2880	125	100,8				
3280					124	100
3480			124	100		

Die dem Versuch II entsprechenden Werte stellt Fig. 1 dar.

Fig. 1

Die Veränderungen der Oberflächenspannung der wässrigen Lösungen bei Zusatz von Bromkalium sind den bei KJ erhaltenen ähnlich; die Konzentrationen von KBr aber, die nötig sind, um die Eigentümlichkeiten dieser

⁸⁾ J. Traube, loc. cit.

Kurve zu zeigen, sind erheblich größer als jene von KJ. Die entsprechende Kurve wird dadurch nach rechts verschoben. Die Werte sind ebenfalls leicht reproduzierbar. In der folgenden Tabelle sind die Zahlenwerte einer Versuchsreihe, die mit 10 ccm 0,2 prozentiger Nachtblaulösung durchgeführt wurde, angegeben.

Tabelle III.

Wasser 124 Tropfen = 100.

Zusätze berechnet in Tropfen einer 0,1 n KBr-Lösung	Z	$\frac{100 Z}{124}$
—	144	116
1	137	110,4
2	124	100
3	119	96
4	117	94,4
5	117	94,4
7	116	93,6
10	131	105,6
13	129	104,0
17	128	103,2
21	128	103,2
27	127	102,4
42	126	101,6
72	125	100,8
112	124	100

Wenn man an Stelle von KBr eine 0,1 n HBr-Lösung anwendet, so findet man ganz ähnliche Werte, wie aus der Tabelle IIIa hervorgeht.

Tabelle IIIa.

20 ccm Nachtblaulösung. Wasser 124 Tropf. = 100.

Zusätze berechnet in Tropfen einer 0,1 n HBr-Lösung	Z	$\frac{100 Z}{127}$
—	150	118,2
1	145	114
3	129	101,6
5	122	96,2
7	119	93,7
12	116	92,2
17	124	97,8
22	134	105,6
27	133	104,8
37	131	103
67	130	102,2

Die Ergebnisse, die in Tabelle III und IIIa angegeben sind, stellt Fig. 2 graphisch dar. Die Übereinstimmung der beiden Kurven spricht für die geringe Wirksamkeit der Kationen.

Mit Chlorkalium ist die Verschiebung der den erhaltenen Werten entsprechenden Kurve noch viel größer. Obwohl ihre allgemeine Form nicht verändert ist, so findet man jetzt

Fig. 2

das Minimum, welches in den oben angeführten Beispielen unter dem Wasserwert liegt, über diesem.

Tabelle IV.

10 ccm 0,2 prozentige Nachtblaulösung.

Wasser 124 Tropfen = 100.

Zusätze berechnet in Tropfen einer 0,1 n KCl-Lösung	Z	$\frac{100 Z}{124}$
—	144	116
1	144	116
3	144	116
8	141	113,7
13	137	110
18	133	107,2
28	130	104,8
38	131	105,6
48	133	107,2
58	137	110,4
68	140	113
83	135	109
103	132	106,4
123	131	105,6
143	130	104,8
173	128	103,2
223	127	102,4
323	126,5	102
470	126	101,6
770	125	100,8

Fig. 3

Tabelle IV und Fig. 3 zeigen die Ergebnisse eines dieser Versuche.

Um die verschiedene Wirksamkeit der drei angewandten Halogensalze zu vergleichen, sind die oben gegebenen Kurven in Fig. 4 im gleichen Maßstabe zusammengestellt. Der angewandte Maßstab gestattet nur ein Stück der KCl-Kurve darzustellen.

Fig. 4

Der allgemeine Verlauf der Kurven ist unabhängig von der Konzentration des Nachtblaus, wie schon J. Traube⁹⁾ bemerkt hatte. Als Beispiel zeigt Tabelle V die mit einer einprozentigen Nachtblaulösung erhaltenen Werte, zu welcher eine KJ-Lösung gegeben wurde.

Tabelle V.

10 ccm einprozentige Nachtblaulösung.
Wasser 124 Tropfen = 100.

Zusätze berechnet in Tropfen einer 0,01n KJ-Lösung	Z	100 Z 124
—	155	125
1	155	125
2	155	125
3	154	124,2
7	154	124,2
12	150	121
17	147	118,5
22	141	113,2
32	133	107,2
42	126	101,7
52	122	98,4
62	122	98,4
72	120	96,8
82	116	93,6
92	116	93,6
102	115	92,8
112	116	93,6
122	114	92
132	110	88,8
142	111	89,6
152	117	93,4
202	128	103,2
302	125	100,8

⁹⁾ J. Traube, loc. cit.

Durch dreitägige Dialyse in einem Pergamentfaltenfilter, die mit langsam fließendem destillierten Wasser durchgeführt wurde, wurde eine einprozentige Lösung hergestellt, in welcher die Änderungen der Oberflächenspannung bei KJ-Zusatz studiert wurden. Die Analyse der Außenflüssigkeit bewies die Reinheit des angewandten technischen von Dr. Grubler & Co. bezogenen Nachtblaus. Nach W. Biltz¹⁰⁾ ist im Außenwasser PO_4 -Ion nachweisbar. In dem von uns verwendeten Produkte gab nach Verdampfen einiger Liter Außenflüssigkeit auf ein kleines Volumen, die Ammoniummolybdatreaktion nur schwache Spuren Phosphat. SO_4 -Ionen wurden auch nicht gefunden. Da die frischdialysierte Nachtblaulösung dieselbe Tropfenzahl wie die nichtdialysierte Lösung gab, ist die Anwesenheit von Halogen ausgeschlossen.

Tabelle VI.

10 ccm dialysierte Nachtblaulösung.
Wasser 126 Tropfen = 100.

Zusätze berechnet in Tropfen einer 0,01n KJ-Lösung	Versuch I		Versuch II	
	Z	100 Z 126	Z	100 Z 126
—	156	123,8	156	123,8
1			155	123
2	154	123	153	121,3
3			149	118,2
4	149	118,2	144	114,2
6	142	112,7	133	105,5
8	137	108,7	131	104
10	133	105,5	128	101,6
12			126	100
14			125	99,2
18			122	96,8
20	123	97,7		
23			119	94,5
30	122	96,8		
33			117	92,8
40	119	94,5		
43			116	92
60	117	92,8		
63			115	91,2
80	118	93,6		
100	121	96		
113			132	104,8
120	131	104		
130	134	106,2		
140	131	104		
170	129	102,3		
213			128–9	102
220	128	101,6		

Die Veränderungen der Oberflächenspannung einer frischdialysierten einprozentigen Nachtblaulösung sind den einer nichtdialysierten

¹⁰⁾ W. Biltz u. A. von Vegesack, Zeitschr. f. physik. Chem. 73, 493 (1910).

einprozentigen Lösung ganz ähnlich. Allerdings hat die dialysierte Lösung größere Empfindlichkeit gegenüber Halogensalzen. Die folgende Tabelle VI zeigt die Ergebnisse zweier Versuche, die mit KJ durchgeführt wurden.

Um diese Werte mit denjenigen der nicht-dialysierten Lösung zu vergleichen, wurde Fig. 5 gezeichnet. Man sieht in ihr deutlich die größere Empfindlichkeit der dialysierten Lösungen.

Fig. 5

Obwohl die Oberflächenspannung der nicht-dialysierten Nachtblaulösungen keine Zeitveränderlichkeit zeigt, ist die Tropfenzahl der dialysierten Nachtblaulösungen nicht zeitbeständig. Eine dialysierte 0,2prozentige Lösung, die frisch bereitet eine normale Tropfenzahl zeigte (144), gab einen Monat später 117 Tropfen, also weniger als reines Wasser (124). Wie in anderen Fällen beobachtet wurde, vermindert die lange Dialyse die Beständigkeit des Hydrosols so weit, daß Koagulation eintreten kann¹¹⁾. Wenn schon bei den Nachtblaulösungen die Koagulation nicht eintritt, so sieht man doch aus Fig. 5, daß die frisch hergestellten Lösungen eine kleinere Menge von Elektrolyten brauchen um zu koagulieren als die nicht-dialysierten Lösungen.

Das technische Nachtblau löst sich in absolutem Aethylalkohol molekulardispers auf. Wenn Veränderungen der Oberflächenspannung der wässrigen Nachtblaulösungen auf Umwandlungen in dem verwickelten Molekularbau des Nachtblaus zurückzuführen wäre, so sollten solche Veränderungen auch beim KJ-Zusatz in alkoholischer Lösung beobachtet werden. Für

¹¹⁾ S. E. Linder u. H. Picton, Trans. Chem. Soc. London 1905, 1909.

diese Zwecke wurden eine 0,5prozentige Nachtblaulösung und eine 0,1n KJ-Lösung (0,83 g in 50 ccm) in Aethylalkohol hergestellt. Die stalagmometrischen Messungen, die in gleicher Weise wie bei den wässrigen Lösungen durchgeführt wurden, ergaben die folgenden Werte.

Tabelle VII.

Stalagmometer, das mit Wasser 127 Tropfen und mit Aethylalkohol 344 Tropfen gab.

	Tropfen
10 ccm 0,5prozentige Nachtblaulösung	343
+ 6 Tropfen 0,1n KJ alkohol. Lösung	343
+ 10 " " " "	342
+ 30 " " " "	341
+ 100 " " " "	340
+ 100 " " " "	340
+ ein großer Ueberfluß	339

Diese Tabelle zeigt, daß das KJ keinen Einfluß auf die Lösungen des molekulardispersen Nachtblaus hat. Die schwache Verminderung der Tropfenzahl könnte auf Hydratation des Alkohols zurückgeführt werden.

Zusätze von KJ zu destilliertem Wasser haben ebenfalls keinen Einfluß auf seine Oberflächenspannung, wie aus Tabelle VIII hervorgeht.

Tabelle VIII.

	Tropfen
20 ccm destilliertes Wasser	124
+ 1 Tropfen 0,1n KJ	124
+ 4 " " " "	124
+ 10 " " " "	124
+ 10 " " " "	125
+ 10 " " " "	124
+ 1 ccm	124

Die Aenderungen der Oberflächenspannung von wässrigen Nachtblaulösungen ist also auf Aenderungen des Dispersitätsgrades, Hydratation usw. der kolloiden Teilchen zurückzuführen. Es war nun interessant zu untersuchen, ob sich die Aenderungen des Systems, welche die Oberflächenspannung gezeigt haben, auch in anderen physikalisch-chemischen Eigenschaften erkennen lassen.

Wie wir oben erwähnt haben, sind die wässrigen Nachtblaulösungen ultramikroskopisch unauflösbar. Auch während der Koagulation durch KJ kann nur ein sehr schwacher Tyndallkegel im Spaltultramikroskop wahrgenommen werden. Erst nach dem Ende der Koagulation lassen sich zwei oder drei verschwommene Klumpen beobachten.

Die Gefrierpunktbestimmungen, die in einer frischdialysierten einprozentigen Nachtblaulösung

durchgeführt und zu welcher allmähliche Zusätze einer 0,1 n KJ-Lösung gemacht wurden, ergaben folgende Werte.

Tabelle IX.

Wasser	4,449° C
20 ccm einprozentiges Nachtblau	4,446° C
+ 2 Tropfen 0,1 n KJ	4,448° C
+ 10 " " "	4,440° C
+ 20 " " "	4,422° C

Die Gefrierpunktdifferenz zwischen Wasser und 1 Proz. Nachtblaulösung ist von der Größenordnung der methodischen Fehler. Bei kleinen KJ-Zusätzen ist dasselbe der Fall. Erst bei größeren KJ-Mengen findet man eine erhebliche Erniedrigung, die ausschließlich dem Elektrolyten zugeschrieben werden kann.

Die Viskositätsmessungen lassen auch keinen Schluß auf die Änderungen des Systems zu. Die folgende Tabelle zeigt die Ergebnisse, die mit zwei Viskosimetern mit sehr verschiedenen weiten Kapillaren erhalten wurde.

Tabelle X. $T = 18^{\circ} \text{C}$.

Kleineres Viskosimeter. 5 ccm 0,2proz. Nachtblau.

	Durchlaufzeit in Fünftel-Sekunden
Wasser	598
0,2 proz. Nachtblau	599
+ 1 Tropfen 0,01 n KJ	599
+ 2 " 0,01 n "	600
+ 2 " 0,01 n "	602
+ 2 " 0,01 n "	604
+ 1 " 0,1 n KJ	607
+ 2 " 0,1 n "	614
+ 3 " 0,1 n "	628
+ 3 " 0,1 n "	632
+ 4 " 0,1 n "	850

Größeres Viskosimeter. 25 ccm 0,2proz. Nachtblau.

Wasser	416
0,2 proz. Nachtblau	418
+ 2 Tropfen 0,1 n KJ	420
+ 3 " 0,1 n "	422
+ 3 " 0,1 n "	423
+ 3 " 0,1 n "	423
+ 4 " 0,1 n "	425
+ 5 " 0,1 n "	428
+ 5 " 0,1 n "	429
+ 5 " 0,1 n "	433

Die Viskosität verändert sich mit dem allmählichen Zusätze des KJ sehr wenig, wie aus der Tabelle V hervorgeht, wobei die letzten Werte bei dem kleineren Viskosimeter auf Verstopfung zurückzuführen sind. Wenn man statt der allmählichen Zusätze auf einmal eine größere Menge KJ-Lösung hinzugießt, so beobachtet man während der Koagulation eine Zunahme der Viskosität. Das Viskosimeter mit

dem engeren Rohr kann jetzt nicht benutzt werden. Mit dem größeren Viskosimeter wurden z. B. die folgenden Werte gefunden:

25 ccm 0,2 proz. Nachtblau . 419 Fünftel-Sekunden
+ 20 Tropfen 0,1 n KJ-Lösung 458 " "

und im anderen Falle:

25 ccm 0,2 proz. Nachtblau . 418 " "
+ 30 Tropfen 0,1 n KJ-Lösung 471 " "

Diese Werte beobachtet man sofort nach dem KJ-Zusatz; sie sind während mehrerer Stunden beständig.

Die Zusätze von KJ zu einer frisch dialysierten einprozentigen Nachtblaulösung wurden auch durch Leitfähigkeitsmessungen verfolgt. Wäre die Abnahme des Widerstandes kleiner als theoretisch zu erwarten ist, so mußte ein Adsorptionsprozeß angenommen werden. Es wurde gefunden, daß die ersten Zusätze von KJ nur eine sehr kleine Abnahme des Widerstandes bewirken, daß aber bei den folgenden Zusätzen der Elektrolyt frei in der Lösung blieb, also eine größere Zunahme der Leitfähigkeit eintritt.

Die Tabelle XI zeigt die erhaltenen Werte bei einem Versuch. n bedeutet die KJ-Zusätze, berechnet in Tropfen 0,1 n KJ; a zeigt die Ablesung auf der Brücke an; Δ_g bedeutet die Widerstandsabnahme; Δ_b die Widerstandsabnahme, die man finden müßte, wenn alles KJ in Lösung bliebe. Sie wurde aus der Widerstandsverminderung berechnet, die 10 Tropfen 0,1 n KJ-Lösung hervorbrachten und welche 0,146 Ω betrug. D zeigt die Differenz zwischen berechneten und gefundenen Werten.

Tabelle XI.

20 ccm einer einprozentigen frischdialysierten Nachtblaulösung.

n	a	$\frac{a}{1000 - a}$	Δ_g	Δ_b	D
—	512,3	1,050	—	—	—
1	510,0	1,041	9	14,6	5,6
3	507,3	1,028	21	43,8	22,8
6	504,5	1,018	32	87,7	55,7
8	502,9	1,012	38	116,8	78,8
10	500,3	1,001	49	146	97
12	498,2	993	57	175,4	118,4
14	495,3	981	69	204	135,5
16	492,2	969	81	234	153,5
18	487,6	951	99	263	164
20	482,8	933	117	292	175
22	476,5	910	140	321	181
24	468	880	170	350	180
28	451,5	821	229	408	179
30	442,7	794	256	438	182
40	396,2	656	394	584	190
50	341	518	532	730	198

Die Werte der Spalte D können ungefähr als Maß der von dem Nachtblau adsorbierten KJ-Menge dienen. Nimmt man D als Ordinate und die Werte Δg (die als Maß der in der Lösung vorhandenen KJ dienen können) als Abszissen, so erhält man Fig. 6. — Die zur

Fig. 6

Prüfung auf die Adsorptionsformel ausgeführte Logarithmierung der Kurve von Fig. 6 ergibt keine Gerade, wie die in Fig. 6 mit eingezeichnete logarithmische Kurve zeigt. Dagegen erkennt man, daß sowohl die ersten Punkte als auch die letzten je einer Geraden zugehören. Man kann nun vermuten, daß der ersten Geraden eine Adsorption an relativ hochdisperssem Nachtblau entspricht, und der letzten Geraden eine Adsorption an weniger disperssem. Die Krümmung an der logarithmischen Kurve würde dann auf eine Adsorption an Teilchen hinweisen, deren Dispersitätsgrad mit zunehmenden Mengen zugesetzten Kaliumjodids abnimmt, was als Folge von Koagulation begreiflich erscheint. In Fig. 6 wurden deshalb außer der experimentell festgelegten Kurve noch zwei schematische (gestrichelte) Kurven eingezeichnet, von denen die obere der Adsorption an hochdispersen und die untere an weniger dispersen Teilchen entspricht. Die experimentelle, dazwischenliegende Kurve veranschaulicht den Uebergang vom größeren zum kleineren Dispersitätsgrad.

Zusammenfassung.

Die Oberflächenspannung der wässrigen Nachtblaulösungen zeigt überraschende Veränderungen durch Zusätze von Halogensalzen, die schon von J. Traube beobachtet wurden. Weder die ultramikroskopischen Beobachtungen,

noch Viskosität, Gefrierpunkt oder elektrische Leitfähigkeit zeigen während dieses eigentümlichen Prozesses sprunghafte Veränderungen, der nur aus Oberflächenspannungsmessungen erkannt werden kann. In den frischdialysierten Nachtblaulösungen kann man dieselben Erscheinungen ebenso wie in Lösungen des technischen Nachtblaus beobachten. Allerdings bewirkt die Dialyse eine Verminderung der Beständigkeit der Lösungen, welche im Anfang durch die kleinere Menge Halogensalze, die zur Koagulation nötig ist, und später durch die freiwillige Koagulation des Systems erkannt werden kann.

Während der Korrektur erhielt ich eine Arbeit von G. Quagliariello¹²⁾ über den Einfluß von Säuren und Alkalien auf die Oberflächenspannung des Hämoglobins. Die Kurven, die diese Änderungen sowie den Einfluß der Milchsäure auf Serumalbumin darstellen, sind spiegelbildlich zu denen, welche in dieser Arbeit

von der Koagulation des Nachtblaus gegeben wurden. Die Oberflächenspannung vermindert sich dort im Anfang sehr schnell bis zu einem Minimum, steigt dann wieder steil an bis zu einem Maximum, um zuletzt einen asymptotischen Wert zu erreichen. G. Quagliariello erklärt diese Änderungen mit der Wirkung der H- und OH-Ionen auf den Dissoziationsgrad des Hämoglobins. Indessen zeigt aber auch KCl einen bestimmten Einfluß, den Verfasser so zu erklären sucht, daß er dem KCl eine dissoziationserhöhende Wirkung auf das Hämoglobin zuschreibt, die ihrerseits eine Erklärung nur dadurch finden könnte, daß KCl im Sinne eines basischen (hydrolysierenden) Salzes wirken könnte. Dieser Ansicht kann sich der Schreiber dieser Zeilen nicht anschließen, da er doch beim Nachtblau die identische Wirkung von KBr und HBr (siehe Fig. 2) gezeigt hat und somit nachgewiesen zu haben glaubt, daß hier ein Adsorptionsprozeß stattfindet. Der spiegelbildliche Kurvenverlauf für Hämoglobin und Serumalbumin zu dem für Nachtblau legt die Ansicht nahe, daß auch in diesem Falle von Hämoglobin und Serumalbumin Adsorptionsprozesse eine gewisse Rolle spielen können, mit der Annahme, daß den H- und OH-Ionen eine besondere Wirksamkeit, die auch in vielen anderen Adsorptionsprozessen beobachtet wurde, zugeschrieben werden muß.

¹²⁾ G. Quagliariello, Archivio di Science biologiche II, 423 (1921).

Herrn Prof. Dr. Wo. Ostwald spreche ich für die Anregung zu dieser Arbeit und liebenswürdigste Unterstützung meinen herz-
Leipzig.

lichsten Dank aus, desgleichen danke ich Herrn Dr. A. Kuhn für freundliche Hilfe besonders bei der Niederschrift vorliegender Arbeit.

Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Ueber die verschiedenfarbigen Modifikationen des kolloiden Kupfers.

Von C. Paal und Hermann Steyer. (Eingegangen am 9. November 1921.)

(Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig.)

Die ersten Versuche zur Darstellung von kolloidem Kupfer rühren von A. Lottermoser¹⁾ her, der es durch Reduktion einer alkalisch weinsäuren Lösung von Kupferchlorid mit alkalischer Zinnchlorürlösung in unreinem Zustande als zinnhaltiges rötlichbraunes Hydrosol erhielt. A. Gutbier²⁾ gewann ein sehr unbeständiges blaues Hydrosol in starker Verdünnung (1:3000) unter Verwendung von Hydrazin als Reduktionsmittel. Die rubinrote Modifikation des kolloiden Kupfers wurde zuerst von Julius Meyer³⁾ in der Abhandlung „Zur Kenntnis der hydroschwefligen Säure“ erwähnt, der es durch Reduktion einer ammoniakalischen Kupfersulfatlösung mit hydroschwefliger Säure darstellte. Der sichere analytische Nachweis, daß in der roten, höchst unbeständigen Flüssigkeit elementares Kupfer als Hydrosol vorliege, wurde jedoch nicht erbracht. Da nach Untersuchungen O. Brunck's⁴⁾ das durch Reduktion von ammoniakalischer Kupfersulfatlösung mit Natriumhydrosulfit ausfallende Kupfer stets auch Kupfersulfid enthält, so dürfte auch das auf gleichem Wege gewonnene rote Kupferhydrosol nicht einheitlich gewesen sein, sondern kolloides Kupfersulfid enthalten haben. Erst C. Paal und W. Leuze⁵⁾ gelang es, das rubinrote Sol in beständiger, in festen Zustand überführbarer Form über die Zwischenstufe des Kupferoxydulhydrosols⁶⁾ durch Reduktion der durch protalbinsaures oder lysalbinsaures Natrium geschützten Kupferoxyd- bzw. Kupferhydroxydhy-

drosole⁷⁾ mit Hydrazin zu erhalten. Die selbe rubinrote Modifikation, und zwar direkt in festem, in Wasser zum Hydrosollöslichen Zustande, stellten ferner Paal und Leuze (loc. cit.) durch Erhitzen der festen Adsorptionsverbindungen von kolloidem Kupferoxyd mit protalbinsaurem oder lysalbinsaurem Natrium im Wasserstoffstrom dar. Auch das weniger beständige blaue Kupferhydrosol gewannen Paal und Leuze auf dem weiter oben angeführten Wege durch Reduktion mittelst Hydrazins unter geringer Abänderung des zum roten Hydrosol führenden Verfahrens (loc. cit.)

Eine weitere von C. Paal, W. Hartmann und G. Brünjes⁸⁾ beschriebene Bildungsweise des rubinroten Kupferhydrosols beruht auf der katalytischen Reduktion von Kupferhydroxydhydrosol bzw. von in wässrigen Lösungen des protalbinsauren oder lysalbinsauren Natriums suspendiertem Kupferhydroxyd mittelst gasförmigen Wasserstoffs in Gegenwart sehr kleiner Mengen des Paal-Ambergerschen Palladiumhydrosols⁹⁾. Die so erhaltenen, sehr hochprozentigen Kupferhydrosole konnten ebenfalls in feste, kolloidlösliche Form übergeführt werden, die bis zu 50 Proz. Kupfer enthielt. Auch durch Elektrodenzerstäubung wurden von Billitzer¹⁰⁾ und Ehrenhaft¹¹⁾ braune bzw. olivfarbige, von H. H. Paine¹²⁾ rotbraune Kupferhydrosole und von The Svedberg¹³⁾ schwarzblaues Kupferätherosol und Butylalkosol dargestellt.

¹⁾ A. Lottermoser, Anorganische Kolloide (Stuttgart 1901), S. 61.

²⁾ A. Gutbier, Zeitschr. f. anorg. Chem. 32, 355 (1902); 44, 227 (1905).

³⁾ J. Meyer, Zeitschr. f. anorg. Chem. 34, 50.

⁴⁾ O. Brunck, Liebig's Ann. 327, 240 (1903).

⁵⁾ C. Paal u. W. Leuze, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 39, 1550 (1906).

⁶⁾ C. Paal u. Dexheimer, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 47, 2195 (1914).

⁷⁾ Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 39, 1545 (1906).

⁸⁾ Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 47, 2202 (1914).

⁹⁾ Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 37, 124 (1904).

¹⁰⁾ J. Billitzer, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 35, 1929 (1902).

¹¹⁾ F. Ehrenhaft, Anzeiger d. Wiener Akad. 39, 241 (1902).

¹²⁾ H. H. Paine, Chem. Zentralblatt 1912, 1, 1609.

¹³⁾ The Svedberg, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 33, 3616 (1905); 39, 1705 (1906).