Konzentration im System geht auch in das Gebiet des abnehmenden Niederschlags über, während an der entsprechenden Stelle des Systems $\text{ZnSO}_4 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ im Gebiete des abnehmenden Niederschlags die Zunahme der spezifischen Leitfähigkeit schon unbedeutend ist¹⁾.

Im Gebiete des abnehmenden Niederschlags weicht der Zinkgehalt im Zinkhydroxyd und in der flüssigen Phase etwas von den theoretischen Zahlen, und zwar für den Niederschlag nach der positiven, und für die flüssige Phase folglich nach der negativen Richtung ab.

Der SO_3 -Gehalt in der flüssigen Phase weicht am meisten von dem theoretischen in dem Falle ab, wenn auf 0,002 Mol Zinksulfats 0,003 Mol KOH in die Reaktion (Versuch 6) eingeführt sind.

Dementsprechend erscheint der SO_3 -Gehalt im Niederschlag für den angezeigten Fall maximal.

¹⁾ Journ. d. Russ. Physik.-Chem. Ges. 40, 479.

Fig. 4

Das Zinksulfat läßt sich aus der flüssigen Phase durch die Niederschläge bei den gegebenen Versuchsbedingungen stärker adsorbieren als das Kaliumsulfat.

Im Gebiete des abnehmenden Niederschlags nimmt unter den vorliegenden Versuchsbedingungen die K_2SO_4 -Adsorption durch den Niederschlag beim Zunehmen der KOH-Konzentration im System langsam ab.

Ueber die Koagulation des Eisenhydroxyds.

Von N. Pappadà (Cremona).¹⁾

(Eingegangen am 18. Juni 1911)

Das Eisenhydroxyd hat von jeher das besondere Interesse der Forscher auf dem schwierigen Gebiete „Natur und Eigenschaften der Kolloidlösungen“ erregt²⁾. Bezüglich seiner Herstellung ist zu erwähnen, daß man es nach zwei Hauptmethoden erhalten kann: Nach Th. Graham³⁾ und nach Péan de Saint Gilles⁴⁾. Die Graham'sche Methode besteht darin, daß man eine Ferrihydratlösung, die man aus einer mehr oder weniger konzentrierten Lösung von Eisenchlorid frisch hergestellt hat, der Dialyse unterwirft. Die Methode von Péan de Saint Gilles besteht darin, daß man Ferriazetat hydrolysiert und die Essigsäure durch Kochen entfernt, bis die Wasserdämpfe keine Spur Säure mehr enthalten. Eine weitere Methode beruht darauf,

daß man Eisenaethylat der Hydrolyse unterwirft und das freie Hydrat in Wasser löst.

Ich habe verschiedene kolloide Lösungen nach Th. Graham hergestellt und beobachtet, daß die aus dem Chlorid erhaltene Eisenhydroxydlösung um so beständiger ist, je größer die Konzentration des Chlorids ist. Es ist unmöglich, die Hydroxydlösung auf diese Weise auch aus verdünnten Eisenchloridlösungen zu erhalten, und, falls sich die Lösung doch bildet, so hydrolysiert die Verbindung im Dialysator und das Hydroxyd fällt aus. In einer späteren Arbeit „Ueber die Bildung kolloider Lösungen“ werde ich diese Tatsachen quantitativ erhärten und hierdurch meine Hypothese über die elektrische Natur kolloider Lösungen, die ich früher bereits ausgesprochen habe⁵⁾, nochmals zu bestätigen versuchen. In der vorliegenden Arbeit will ich die experimentellen Daten über die Koagulation des Ferrihydrats

¹⁾ Aus dem Italienischen übersetzt von Felix Fraenckel, Düsseldorf.

²⁾ Liebig's Ann. d. Chemie 121, 36 (1862).

³⁾ Loc. cit.

⁴⁾ Annales de Chimie et de Phys. (3) 46, 47.

⁵⁾ Gazz. chim. ital. 1908.

veröffentlichen. Da andere Autoren⁶⁾ für kolloide Ferrihydratlösungen, die nach verschiedenen Methoden hergestellt waren, kein gleichmäßiges Verhalten feststellen konnten und dies auf eine verschiedene Konstitution des Kolloids zurückführten, habe ich die Koagulationserscheinungen an verschiedenen, verdünnten Lösungen von Eisenhydroxyd untersucht, die alle nach dem Graham'schen Verfahren hergestellt waren.

Nach der Graham'schen Methode erhält man eine kolloide Eisenhydroxydlösung, die vollständig frei von Chlor ist, wenn man die Dialyse mehrere Monate lang fortsetzt. Die Analyse des dialysierten Kolloides läßt annehmen, daß es aus einfachem Eisenhydroxyd besteht und nicht aus Oxychloriden. Die von anderen Forschern beobachtete Gegenwart von Chlor ist auf unvollständige Dialyse der Salzsäure zurückzuführen. Ich habe meine Versuche immer mit verdünnten Kolloidlösungen ausgeführt, weil man in verdünnten Kolloidlösungen das Verhalten der verschiedenen Elektrolyte bei der Koagulation leichter feststellen kann. Elektrolyte koagulieren Ferrihydratlösungen fast sofort, ebenso wie Berlinerblau, Ferrozyankupfer und kolloide Metalle, und hierin unterscheidet sich das Eisenhydroxyd, ebenso wie die genannten Kolloide, von der Kieselsäure, bei der die Koagulation erst nach kürzerer oder längerer Zeit eintritt. Daher wird beim Eisenhydroxyd, ebenso wie beim Berlinerblau und beim Ferrozyankupfer, die Fällungskraft eines jeden Elektrolyten durch die kleinste Menge eben dieses Elektrolyten bestimmt, die noch fähig ist, eine Ausflockung hervorzurufen. Das Koagulum bestand in allen von mir bisher ausgeführten Versuchen aus gelatinösen, ziegelroten Flöckchen, die sich im Dispersionsmittel zusammenballten. Die in den folgenden Tabellen zusammengefassten Versuche beweisen, daß die verschiedenen von mir hergestellten Lösungen alle dasselbe Verhalten gegenüber Elektrolyten besitzen. Auch dieses Kolloid bestätigt, daß es die Elektrolyte sind, die Koagulation hervorrufen, und nicht die undissoziierten Moleküle organischer Stoffe. Bei Kolloiden wie Berlinerblau, Ferrozyankupfer, Silber, Gold, Platin und Kieselsäure bewirkt das Kation die Ausflockung, bei Ferrihydrat ist es dagegen, wie meine Versuche ergeben, das Anion; daher muß man annehmen, daß die kolloiden Teilchen des Ferrihydrats elektrisch positiv geladen

sind. Ich habe die verschiedenen Lösungen mit den Buchstaben A, B, C, D, E, H, bezeichnet. Sie verhalten sich bei der Koagulierung alle gleichartig. Bei der einen oder anderen (Lösung D) ist die kleinste Elektrolytmenge, die zur Bildung des Niederschlages nötig ist, geringer als bei den übrigen Lösungen; aber wenn wir die gesamten Resultate zusammen betrachten, finden wir doch ein gleiches Verhalten bei allen Kolloidlösungen bestätigt.

Salzsäure, Salpetersäure, Eisenchlorid, Chromchlorid, Aluminiumchlorid rufen in $\frac{N}{10}$ Lösung

keine Koagulation hervor, aber durch konzentriertere Lösungen tritt sie sofort ein. Es genügen einige Tropfen rauchender Salz- oder Salpetersäure, um Ferrihydrat sofort zu fällen, und dasselbe gilt für konzentriertere Lösungen der Kationen Fe^{+++} , Cr^{+++} , Al^{+++} . Salzsäure, Salpetersäure und die Chloride von Eisen, Aluminium und Chrom haben das Bestreben, mit Eisenhydroxyd zu reagieren, und daher muß sich in verdünnten Lösungen ein Gleichgewichtszustand ausbilden zwischen der schwachen, koagulierenden und der rein chemischen Wirkung. Vermehrt man die koagulierende Wirkung durch Erhöhung der Elektrolytkonzentration, so erfolgt Ausflockung. Zu dieser Deutung der Erscheinung berechtigen uns auch alle anderen Versuche über die Koagulation durch Chloride und Nitrate anderer Kationen, durch die sich auch die Regel bestätigt, daß die Koagulation vom Cl^- -Ion ebenso hervorgerufen wird, wie vom Br^- - und J^- -Ion; bei diesen Chloriden kann man keinen Gleichgewichtszustand zwischen koagulierender und chemischer Wirkung annehmen, denn sie besitzen keinerlei chemische Verwandtschaft zum Kolloid. ($CsCl$, $RbCl$, KCl usw. — $CsBr$ usw. — CsJ usw.)

Die in den Tabellen I, V, IX, XII wiedergegebenen Versuche beweisen, daß die Koagulationswirkung der Kationen der Alkalimetalle im Falle des Ferrihydrats eine andere ist als gegenüber den Kolloiden: Kieselsäure, Berlinerblau, Ferrozyankupfer, Silber, Gold und Platin. Dies läßt voraussehen, daß die Koagulation des Eisenhydroxyds nicht durch Kationen hervorgerufen wird. Bei den angeführten negativen Kolloiden nimmt die gelbildende Kraft der Alkalimetalle mit steigendem Atomgewicht zu, gegenüber dem Eisenhydroxyd ist sie dagegen bei allen Alkalimetallen gleich.

Die in den Tabellen II, VI, X, XIV zusammengefaßten Daten bestätigen uns, daß die Koagulation des Ferrihydrats nicht durch das

⁶⁾ Gazz. chim. ital. 1905 u. 1906. Andere Arbeiten siehe daselbst in der Mitteilung von F. Giolitti.

Kation geschieht, denn die koagulierende Kraft bleibt bei zunehmender elektrischer Ladung des Kations unverändert.

Die Tabellen III, IV, VII, VIII, IX, XV beweisen, daß die Koagulation durch das Anion erfolgt. In der Tat haben die zweiwertigen Anionen SO_4^{--} und HPO_4^{--} sowie das vierwertige Anion FeCy_6^{----} eine größere koagulierende Kraft als einwertige Anionen. Wir finden sogar bestätigt, daß die Koagulationswirkung mit zunehmender elektrischer Ladung des Anions wächst.

Nun sind folgende Ueberlegungen wichtig: Meine Versuche über kolloides Eisenhydroxyd bestätigen deutlich die Annahme, daß ebenso wie bei negativen Kolloiden, so auch bei positiven Kolloiden die Koagulation in der Hauptsache von Diffusionserscheinungen abhängt. Die Anionen Cl' , Br' , J' , die gleiche elektrische Wanderungsgeschwindigkeit und gleiche Diffusionsgeschwindigkeit besitzen, wirken gleichstark koagulierend. Das OH' -Ion wirkt viel stärker koagulierend als Cl' , Br' , J' -Ion, weil seine elektrische Wanderungs- und seine Diffusionsgeschwindigkeit größer ist.

Tabelle I.

Kolloides Eisenhydroxyd. Lösung A. Die Lösung wurde dem Dialysator nach sechs Monate langer Dialyse entnommen, in einem zugestöpselten Gefäße aufbewahrt und nach etwa sechs weiteren Monaten zu nachstehenden Versuchen verwendet. Gehalt an Ferrihydroxyd 0,206 Proz. Zu jedem Versuche wurden 2 ccm Kolloidlösung verwendet.

Koagulierend.Lösung		Verlauf der Koagulation
Benennung	Konzentration	
HCl	$1/10$ norm.	keine Koagulation, auch nicht durch mehrere Kubikzentimeter die Koagulation erfolgt durch einige Tropfen
HCl	rauchend	
CsCl	$1/10$ norm.	die Koagulation erfolgt durch 10 Tropfen. Das Koagulum setzt sich fast momentan zu Boden.
RbCl	"	
KCl	"	Bei Zugabe von 5 Tropfen erfolgt die Auslockung langsam.
NaCl	"	
LiCl	"	wie bei HCl $1/10$ norm.
HNO_3	"	
HNO_3	rauchend	die Koagulation erfolgt durch einige Tropfen
CsNO_3	$1/10$ norm.	die Koagulationswirk. ist ähnlich wie bei den Chloriden, jedoch scheint sie durch Nitrate weniger energisch zu sein: 5 Tropfen z. B. rufen auch nach längerer Zeit keine Koagulation hervor, trotzdem die Lösung ihre Farbe vollständig wechselt u. von ziegelrot in orange-gelb übergeht
RbNO_3	"	
KNO_3	"	Zeit keine Koagulation hervor, trotzdem die Lösung ihre Farbe vollständig wechselt u. von ziegelrot in orange-gelb übergeht
NaNO_3	"	
LiNO_3	"	Zeit keine Koagulation hervor, trotzdem die Lösung ihre Farbe vollständig wechselt u. von ziegelrot in orange-gelb übergeht
KBr	"	
NaBr	"	Zeit keine Koagulation hervor, trotzdem die Lösung ihre Farbe vollständig wechselt u. von ziegelrot in orange-gelb übergeht
KJ	"	
NaJ	"	Zeit keine Koagulation hervor, trotzdem die Lösung ihre Farbe vollständig wechselt u. von ziegelrot in orange-gelb übergeht
	"	

Tabelle II.

Kolloides Eisenhydroxyd. Lösung A.

Gehalt an Fe_2O_3 0,206 Proz.

Zu jedem Versuche wurden 2 ccm Kolloidlösung verwendet.

Koagulierend.Lösung		Verlauf der Koagulation
Benennung	Konzentration	
BaCl_2	$1/10$ norm.	Alle diese Elektrolyte mit zweiwertigen Kationen rufen die Koagulation durch die gleichen Mengen hervor, wie die entsprechenden Salze der Alkalimetalle (der einwertigen Kationen)
SrCl_2	"	
CaCl_2	"	keine Koagulation bei Anwendung von 30 Tropfen; durch konzentriertere Lösungen erhält man Koagulation
BaBr_2	"	
SrBr_2	"	keine Koagulation
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	"	
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	"	verhält sich wie FeCl_3
FeCl_3	"	
AlCl_3	"	keine Koagulation
CrCl_3	"	

Tabelle III.

Kolloides Eisenhydroxyd. Lösung A.

Gehalt an Fe_2O_3 0,206 Proz.

Zu jedem Versuche wurden 2 ccm Kolloidlösung verwendet.

Koagulierend.Lösung		Verlauf der Koagulation
Benennung	Konzentration	
H_2SO_4	$1/10$ norm.	die Koagulation erfolgt durch 1 Tropfen sofort
Cs_2SO_4	"	
Rb_2SO_4	"	die Koagulation erfolgt durch 1 Tropfen
K_2SO_4	"	
Na_2SO_4	"	die Koagulation erfolgt durch 1 Tropfen
Li_2SO_4	"	
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	"	die Koagulation erfolgt durch 1 Tropfen
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	"	
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	"	die Koagulation erfolgt durch 1 Tropfen
Na_2HPO_4	"	
K_4FeCy_6	"	die Koagulation erfolgt durch 1 Tropfen
KOH	"	
H_2SO_4	$1/20$ norm.	die Koagulation erfolgt durch 2 Tropfen
Cs_2SO_4	"	
Rb_2SO_4	"	die Koagulation erfolgt durch 1 Tropfen
K_2SO_4	"	
Na_2SO_4	"	die Koagulation erfolgt durch 1 Tropfen
Li_2SO_4	"	
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	"	die Koagulation erfolgt durch 1 Tropfen
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	"	
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	"	die Koagulation erfolgt durch 1 Tropfen
K_4FeCy_6	"	

Tabelle IV.

Kolloides Eisenhydroxyd. Lösung A.

Gehalt an Fe_2O_3 0,206 Proz.Zu jedem Versuche wurden 2 ccm Kolloid-
lösung verwendet.

Koagulierend.Lösung		Verlauf der Koagulation
Be- nennung	Konzen- tration	
H_2SO_4	$1/100$ norm.	die Koagulation erfolgt durch 12 Tropfen
Cs_2SO_4	"	
Rb_2SO_4	"	
K_2SO_4	"	
Na_2SO_4	"	
Li_2SO_4	"	
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	"	
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	"	
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	"	
Na_2HPO_4	"	
K_4FeCy_6	"	die Koagulation erfolgt durch 7 bis 8 Tropfen
KOH	"	die Koagulation erfolgt durch 6 Tropfen

Tabelle V.

Kolloides Eisenhydroxyd. Lösung B.

Dauer der Dialyse 6—7 Monate.

Die Versuche wurden wenige Tage, nachdem die
Lösung aus dem Dialysator entfernt worden war,
ausgeführt. Die kolloide Lösung war $1/100$ norm.,
enthielt also 0,16 Proz. Fe_2O_3 . Zu jedem Ver-
suche wurden 2 ccm Kolloidlösung verwendet.

Koagulierend.Lösung		Verlauf der Koagulation
Be- nennung	Konzen- tration	
HCl	$1/10$ norm.	keine Koagulation bei Zugabe mehrerer Kubikzentimeter
HCl	rauchend	die Koagulation erfolgt durch einige Tropfen
CsCl	$1/10$ norm.	die Koagulation erfolgt bei Zu- gabe von 5 Tropfen allmählich;
RbCl	"	8 bis 10 Tropfen rufen sofortige
KCl	"	Ausflockung hervor, und nach
NaCl	"	einigen Stunden hat sich das
LiCl	"	Kolloid abgesetzt
HNO_3	"	keine Koagulation, ebenso wie bei $\text{HCl } 1/10$ norm.
HNO_3	rauchend	die Koagulation erfolgt durch einige Tropfen
CsNO_3	$1/10$ norm.	die Koagulation erfolgt durch ebensoviel Tropfen wie bei den Chloriden
RbNO_3	"	
KNO_3	"	
NaNO_3	"	
LiNO_3	"	
KBr	"	die Koagulation erfolgt durch ebensoviel Tropfen, wie bei den Chloriden und Nitraten
NaBr	"	
KJ	"	
NaJ	"	

Tabelle VI.

Kolloides Eisenhydroxyd. Lösung B.

Gehalt an Fe_2O_3 0,16 Proz. ($1/100$ norm.)Zu jedem Versuche wurden 2 ccm Kolloid-
lösung verwendet.

Koagulierend.Lösung		Verlauf der Koagulation
Be- nennung	Konzen- tration	
BaCl_2	$1/10$ norm.	Bei allen diesen Elektrolyten zweiwertiger Kationen ist die zur Erzeugung der Koagu- lierung erforderliche Anzahl Tropfen $1/10$ norm. Lösung äqui- valent der bei den Alkali- metallen erforderlichen Anzahl
CaCl_2	"	
BaBr_2	"	
SrBr_2	"	
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	"	
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	"	
FeCl_3	"	keine Koagulation bei Anwendung von 30 Tropfen; durch kon- zentriertere Lösungen erhält man Ausflockung
AlCl_3	"	keine Koagulation
CrCl_3	"	verhält sich wie FeCl_3

Tabelle VII.

Kolloides Eisenhydroxyd. Lösung B.

Gehalt an Fe_2O_3 0,16 Proz. ($1/100$ norm.)Zu jedem Versuche wurden 2 ccm Kolloid-
lösung verwendet.

Koagulierend.Lösung		Verlauf der Koagulation
Be- nennung	Konzen- tration	
H_2SO_4	$1/10$ norm.	die Koagulation erfolgt durch 1 Tropfen fast sofort
Cs_2SO_4	"	
Rb_2SO_4	"	
Na_2SO_4	"	
Li_2SO_4	"	
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	"	
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	"	
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	"	
Na_2HPO_4	"	
K_4FeCy_6	"	
KOH	"	die Koagulation erfolgt durch 1 Tropfen
H_2SO_4	$1/20$ norm.	die Koagulation erfolgt durch 2 Tropfen
Cs_2SO_4	"	die Koagulation erfolgt durch 1 Tropfen
Rb_2SO_4	"	
K_2SO_4	"	
Na_2SO_4	"	
Li_2SO_4	"	
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	"	
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	"	
Na_2HPO_4	"	
K_4FeCy_6	"	
KOH	"	

Tabelle VIII.

Kolloides Eisenhydroxyd. Lösung B.

Gehalt an Fe_2O_3 0,16 Proz. ($1/100$ norm.)Zu jedem Versuche wurden 2 ccm Kolloid-
lösung verwendet.

Koagulierend.Lösung		Verlauf der Koagulation
Be- nennung	Konzen- tration	
Cs_2SO_4	$1/100$ norm.	die Koagulation erfolgt durch 12 Tropfen
Rb_2SO_4	"	
K_2SO_4	"	
Na_2SO_4	"	
Li_2SO_4	"	
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	"	
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	"	
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	"	
Na_2HPO_4	"	
K_4FeCy_6	"	
KOH	"	die Koagulation erfolgt durch 10 bis 12 Tropfen
		die Koagulation erfolgt durch 6 Tropfen

Tabelle IX.

Kolloides Eisenhydroxyd. Lösung C.

Dauer der Dialyse etwa 6 Monate.

Die Versuche wurden wenige Tage, nachdem
die Lösung aus dem Dialysator entfernt worden
war, ausgeführt. Gehalt an Fe_2O_3 0,16 Proz.
($1/100$ norm.) Zu jedem Versuche wurden 2 ccm
Kolloidlösung verwendet.

Koagulierend.Lösung		Verlauf der Koagulation
Be- nennung	Konzen- tration	
HCl	$1/10$ norm.	keine Koagulation bei Anwendung von 5 oder 6 ccm
HCl	rauchend	die Koagulation erfolgt durch einige Tropfen
CsCl	$1/10$ norm.	die Koagulation erfolgt durch 10—12 Tropfen, und das Ko- agulum setzt sich nach einiger Zeit vollständig zu Boden.
RbCl	"	
KCl	"	
NaCl	"	
LiCl	"	
HNO_3	"	verhält sich wie HCl $1/10$ norm.
HNO_3	rauchend	die Koagulation erfolgt durch einige Tropfen
CsNO_3	$1/10$ norm.	die Koagulation erfolgt durch 10—12 Tropfen, wie bei den Chloriden der Alkalimetalle
RbNO_3	"	
KNO_3	"	
NaNO_3	"	
LiNO_3	"	
KBr	"	
NaBr	"	
KJ	"	
NaJ	"	

Tabelle X.

Kolloides Eisenhydroxyd. Lösung C.

Zu jedem Versuche wurden 2 ccm Kolloid-
lösung verwendet.

Koagulierend.Lösung		Verlauf der Koagulation
Be- nennung	Konzen- tration	
BaCl_2	$1/10$ norm.	Alle diese Elektrolyte mit zwei- wertigen Kationen bewirken Koagulation durch ebensoviel Tropfen, wie die Chloride der Alkalimetalle
SrCl_2	"	
CaCl_2	"	
BaBr_2	"	
SrBr_2	"	
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	"	
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	"	
FeCl_3	"	
AlCl_3	"	keine Koagulation, selbst bei Zu- gabe von 30 Tropfen. 3 ccm er- zeugen einen schwach. Nieder- schlag, der sich allmählich wieder auflöst. Konzentriertere Lösun- gen bewirken Ausflockung, und zwar schon durch wen. Tropfen
CrCl_3	"	keine Koagulation, selbst bei Zu- gabe v. mehr. Kubikzentimetern verhält sich wie FeCl_3

Tabelle XI.

Kolloides Eisenhydroxyd. Lösung C.

Gehalt an Fe_2O_3 0,16 Proz. ($1/100$ norm.)

Koagulierend.Lösung		Verlauf der Koagulation
Be- nennung	Konzen- tration	
H_2SO_4	$1/10$ norm.	die Koagulation erfolgt durch 2 Tropfen
Cs_2SO_4	"	die Koagulation erfolgt allmäh- lich durch 1 Tropfen
Rb_2SO_4	"	
K_2SO_4	"	
Na_2SO_4	"	
Li_2SO_4	"	
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	"	
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	"	
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	"	
Na_2HPO_4	"	
K_4FeCy_6	"	
KOH	"	die Koagulat. erfolgt d. 1 Tropfen
H_2SO_4	$1/20$ norm.	" " " " 3-4 "
Cs_2SO_4	"	die Koagulation erfolgt durch 3 Tropfen. Bei 1 Tropfen bleibt die Fällung aus
Rb_2SO_4	"	
K_2SO_4	"	
Na_2SO_4	"	
Li_2SO_4	"	
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	"	
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	"	
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	"	
Na_2HPO_4	"	
K_4FeCy_6	"	
		die Koagulat. erfolgt d. 1 Tropfen

Tabelle XII.

Kolloides Eisenhydroxyd. Lösung D.

Dauer der Dialyse 6—7 Monate.

Die Versuche wurden wenige Tage, nachdem die Lösung aus dem Dialysator entfernt worden war, ausgeführt. Gehalt an Fe_2O_3 0,16 Proz. ($1/100$ norm.) Zu jedem Versuche wurden 2 ccm Kolloidlösung verwendet.

HCl	$1/10$ norm.	keine Koagulation durch mehrere Kubikzentimeter
HCl	rauchend	die Koagulation erfolgt durch einige Tropfen
CsCl	$1/10$ norm.	} die Koagulation erfolgt durch 1 Tropfen, das Koagulum hat sich nach kurzer Zeit zu Boden gesetzt
RbCl	"	
KCl	"	
NaCl	"	
LiCl	"	
HNO ₃	rauchend	die Koagulation erfolgt durch einige Tropfen
HNO ₃	$1/10$ norm.	verhält sich wie HCl $1/10$ norm.
CsNO ₃	"	} verhalten sich wie die entsprechenden Chloride
RbNO ₃	"	
KNO ₃	"	
NaNO ₃	"	
LiNO ₃	"	
KBr	"	
KJ	"	
NaBr	"	
NaJ	"	

Tabelle XIII.

Kolloides Eisenhydroxyd. Lösung D.

Gehalt an Fe_2O_3 0,16 Proz. ($1/100$ norm.)

Zu jedem Versuche wurden 2 ccm Kolloidlösung verwendet.

Koagulierend.Lösung		Verlauf der Koagulation
Be-nennung	Konzentration	
CsCl	$1/20$ norm.	} die Koagulation erfolgt durch 3 bis 4 Tropfen
RbCl	"	
KCl	"	
NaCl	"	
LiCl	"	
CsNO ₃	"	} verhalten sich wie die entsprechenden Chloride
RbNO ₃	"	
KNO ₃	"	
NaNO ₃	"	
LiNO ₃	"	
KBr	"	
KJ	"	
NaBr	"	
NaJ	"	

$1/100$ norm. Lösungen der in vorstehender Tabelle angeführten Elektrolyte erzeugen bei Zugabe von 12 Tropfen keine Koagulation.

Tabelle XIV.

Kolloides Eisenhydroxyd. Lösung D.

Gehalt an Fe_2O_3 0,16 Proz. ($1/100$ norm.)

Zu jedem Versuche wurden 2 ccm Kolloidlösung verwendet.

Koagulierend.Lösung		Verlauf der Koagulation
Be-nennung	Konzentration	
BaCl ₂	$1/10$ norm.	} die Koagulation erfolgt durch 1 bis 2 Tropfen
SrCl ₂	"	
CaCl ₂	"	
BaBr ₂	"	
SrBr ₂	"	
Ba(NO ₃) ₂	"	
Ca(NO ₃) ₂	"	
FeCl ₃	"	keine Koagulation selbst bei Zugabe von 1 ccm. Durch konzentriertere Lösungen erfolgt Koagulation
AlCl ₃	"	keine Koagulation bei Zugabe von mehreren Kubikzentimetern
CrCl ₃	"	verhält sich wie FeCl ₃

Tabelle XV.

Kolloides Eisenhydroxyd. Lösung D.

Gehalt an Fe_2O_3 0,16 Proz. ($1/100$ norm.)

Zu jedem Versuche wurden 2 ccm Kolloidlösung verwendet.

Koagulierend.Lösung		Verlauf der Koagulation
Be-nennung	Konzentration	
H ₂ SO ₄	$1/100$ norm.	die Koagulation erfolgt durch 8 bis 10 Tropfen
Cs ₂ SO ₄	"	} die Koagulation erfolgt durch 2 bis 3 Tropfen
Rb ₂ SO ₄	"	
K ₂ SO ₄	"	
Na ₂ SO ₄	"	
Li ₂ SO ₄	"	
Al ₂ (SO ₄) ₃	"	
Fe ₂ (SO ₄) ₃	"	
Cr ₂ (SO ₄) ₃	"	} die Koagulation erfolgt durch 1 Tropfen
Na ₂ HPO ₄	"	
K ₄ FeCy ₆	"	die Koagulation erfolgt durch 1 Tropfen
KOH	"	die Koagulation erfolgt durch 1 Tropfen
K ₄ FeCy ₆	$1/200$ norm.	die Koagulation erfolgt durch 2 bis 3 Tropfen
KOH	"	die Koagulation erfolgt durch 1 bis 2 Tropfen

Zusammenfassung:

I. Die Koagulation eines positiven Kolloides (Eisenhydroxyd) erfolgt durch Anionen. Die einwertigen Anionen Cl', Br', J', NO₃' besitzen

gleichstarke koagulierende Kraft; die des OH' -Ions ist viel größer, so daß sich diese einwertigen Ionen bezüglich ihrer Koagulationswirkung in folgender Größenordnung aneinanderreihen: $\text{OH}' > \text{Cl}' = \text{Br}' = \text{J}' = \text{NO}_3'$.

II. Die Koagulationswirkung eines Elektrolyten auf ein positives Kolloid nimmt mit steigender elektrischer Ladung des Anions zu, und zwar in folgender Reihenfolge:

III. Organische Stoffe bewirken im nicht-dissoziierten Zustande keine Ausflockung des Eisenhydroxyds, in welcher Konzentration man sie auch anwenden mag.

Schlußbemerkung. Da die Kolloidlösung leicht ausgeflockt wird, hielt ich es für angebracht, die Elektrolyte mit mehrwertigen Anionen und KOH in $\frac{1}{100}$ norm. und $\frac{1}{200}$ norm. Lösung zu untersuchen, ihre $\frac{1}{10}$ norm. und $\frac{1}{20}$ norm. Lösungen dagegen auszulassen.

Alle mit den Lösungen A, B, C, D ausgeführten Versuche habe ich mit anderen Lösungen wiederholt. E besaß 0,46 Proz. Fe_2O_3 -Gehalt, während er bei H 0,829 Proz. betrug. Ich habe dieselben Resultate stets bestätigt gefunden.

*Chem. Laboratorium
des kgl. technischen Instituts, Cremona.*

Ueber die Darstellung des kolloiden Kupfers.

Von J. Gaube du Gers und W. Kopaczewski (Paris).

(Vorläufige Mitteilung.)

(Eingegangen am 31. Oktober 1911)

Unter den verschiedenen Methoden der Darstellung des kolloiden Kupfers gibt es eine, die auf der Reduktionskraft der Eiweißverbindungen beruht. Das ist diejenige von C. Paal und seinen Mitarbeitern¹⁾. Seine Methode besteht kurz in folgendem:

Durch das Behandeln der Eiweißverbindungen mit Alkalien und darauffolgenden Zusatz von verdünnter Essigsäure erhält man zwei organische Säuren, als Niederschlag die Protalbinsäure und als Lösung die Lysalbinsäure. Durch Einwirkung von Natronlauge auf diese Säuren bekommt man entsprechende Salze, welche auf die anorganische Kolloide energische Schutzwirkung ausüben. Zu der Lösung eines der beiden Salze oder der Säure selbst fügt man die Salzlösung des in Frage stehenden Metalls hinzu, bis nichts mehr ausfällt. Den gewaschenen Niederschlag löst man in Natronlauge, wobei sich ein kolloides Metallhydroxyd bildet. Letzteres reduziert man zum kolloiden Metall entweder durch Hydrazinhydrat oder Natriumamalgam oder schließlich durch Wasserstoffgas usw.

Man sieht, daß die Methode nicht ganz einfach ist. Nun haben wir uns gefragt, ob es nicht möglich sei mit Alkalialbuminlösung, die, wie bekannt, auch Reduktionsvermögen

besitzt, das Kupfer und andere Metalle in kolloider Lösung darzustellen. Die Antwort lautet positiv. Man verfährt nun folgendermaßen:

Zu 20 g des käuflichen gepulverten Eieralbumins werden 20 ccm der verdünnten Natronlauge (15 Proz.) zugesetzt und das Volum bis auf ein Liter gebracht. Man erhitzt zum Sieden und filtriert von dem koagulierten Eiweiß ab. Die Lösung wird wieder bis zum Sieden erhitzt und nachher tropfenweise eine einprozentige Kupfersulfatlösung hinzugefügt. Man bemerkt, daß die Flüssigkeit eine rote Farbe annimmt, welche ins Violette und schließlich ins Rotbraune übergeht. Sogleich beginnt sich ein Niederschlag abzusetzen. Man muß deshalb das Hinzufügen von Kupfersulfatlösung schon vorher unterbrechen. Die rotbraune Flüssigkeit wird heiß in den Dialysator gebracht (Kollodiumsack). Man beachte, daß die Flüssigkeiten außen wie innen auf gleichem Niveau bleiben, sonst geht das Wasser in den Sack und verdünnt die Kupferalbuminatlösung. Das Wasser wird sehr oft gewechselt (z. B. alle zwei Stunden) und man fährt mit der Dialyse so lange fort, bis im Außenwasser keine Sulfate mehr nachweisbar sind. Schließlich wird die Flüssigkeit, deren Farbe während der Dialyse unverändert blieb, filtriert.

Die so erhaltene Lösung stellt ein kolloides Kupferalbuminat vor. Das geht aus folgendem hervor:

1. Im Außenwasser sind keine Spuren von Kupfer nachweisbar. (Durch den Säurezusatz

¹⁾ C. Paal und W. Leuze, Ueber kolloides Kupferoxyd, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **39**, 1545 (1906). Ueber die rote und blaue Modifikation des kolloiden Kupfers, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **39**, 1550 (1906). Siehe auch Chem. Zentralbl. **1**, 687, und **2**, 169 und 491 (Ueber die Darstellung der Protalbin- und Lysalbinsäuren).