

überhaupt nicht mehr nachweisbar ist, sondern es findet nunmehr die Reaktion in der Weise statt, als ob sie schrittweise in der allbekannten Art an  $C_{10}H_{16}$ -Molekülen verlief, so daß, ehe der Endpunkt der Reaktion erreicht ist, das gebildete Kautschukderivat neben freiem Kautschuk in der Lösung vorhanden ist.

Dies läßt sich sehr deutlich am Beispiel des Tetrabromids des Kautschuks (Polypren-tetrabromid) beobachten. Dasselbe bildet sich momentan durch allmählichen Zusatz von Brom zu einer Lösung des Kautschuks in Chloroform, wobei eine Pectinisierung nicht eintritt. Wird eine geringere als die auf Polypren-tetrabromid  $C_{10}H_{16}Br_4$  berechnete Menge Brom angewandt, so entstehen nicht etwa niedrigere Bromide, Es bildet sich dann einfach die der zugefügten Menge Brom entsprechende Menge des Tetrabromids neben unverändertem Kautschuk und lassen sich diese beiden Bestandteile unschwer voneinander trennen. Ganz in derselben Weise verhalten sich Lösungen des Kautschuks gegen Chlor, Salzsäure, salpetrige Säure und Stickstoffdioxid.

Allen diesen Reagentien gegenüber verhält sich der Kautschuk gerade wie ein Körper von der Molekularformel  $C_{10}H_{16}$ , während er dem Schwefel, sowie dem Schwefelchlorür gegenüber als ein Körper von der Formel  $(C_{10}H_{16})_n$ , oder vielmehr in solcher Weise reagiert, als ob die ganze in Arbeit genommene Kautschukmenge gewissermaßen ein einziges Molekül darstellte. Um Mißverständnissen vorzubeugen, will ich aber gleich bemerken, daß die oben genannten, im nicht pectinisierten Zustand erhaltenen Kaut-

schuk- (Polypren-) Derivate durchaus nicht Körper sind, deren Kohlenwasserstoffanteil die Molekulargröße  $C_{10}H_{16}$  besitzt. Es sind alle diese Verbindungen noch Kolloide von einem erheblich über 1000 liegenden Molekulargewicht. Andererseits soll auch nicht behauptet werden, daß in den unter Pectinisierung verlaufenden Reaktionen des Kautschuks (siehe oben) die ganze in Arbeit genommene Kautschukmenge nur ein einziges Molekül darstellt, sondern lediglich, daß die erfolgende Pectinisierung zu einem Ergebnis führt, das quantitativ nicht mehr stöchiometrisch darstellbar ist.

In der in dem Ausbleiben oder Eintritt der Pectinisierung bestehenden charakteristischen Verschiedenheit der beiden obigen Reihen von Kautschukreaktionen erblicke ich den wesentlichen Unterschied zwischen der Bildung eines einfach als Kautschukderivat erscheinenden Körpers und eines »Vulkanisationsproduktes.« Oder bestimmter ausgedrückt: Eine Vulkanisationswirkung kommt nur solchen Agentien zu, welche imstande sind, pectinisierte Kautschukderivate zu liefern und liegt daher das Wesen der Vulkanisation des Kautschuks in einer durch chemische Einwirkung auf denselben verursachten Pectinisierung.

Ich glaube, daß diese Erkenntnis einen wesentlichen Fortschritt in unserer Einsicht in die Natur des Vulkanisationsvorganges bedeutet und unsere Kenntnis des Mechanismus der Pectinisierung selbst ist nun der wichtigste Punkt, dessen baldige Aufklärung zu erhoffen ist.

(Wird fortgesetzt.)

## Einiges über die Leistungen der Kolloidchemie.

Von Dr. Arthur Müller.

Die Kolloidchemie in ihrem gegenwärtigen Ausbau ist eine junge Wissenschaft. Wenngleich schon seit über 40 Jahren der Begriff des »kolloidal gelösten Stoffes« bekannt ist und in diesem Zeitraum eine ansehnliche Zahl experimenteller Arbeiten dahin zielten, die Wege zur Herstellung der verschiedensten Sole zu finden und deren Eigenschaften näher zu beschreiben, kann von einer Kolloidchemie als Wissenschaft erst von jenem Zeitpunkte an die Rede sein, seitdem die Forschung begann, über die Theorie dieser Gebilde Aufschluß zu suchen. Wenn wir nun auch in dieser Hinsicht gegenwärtig

mittlen in der Entwicklung der theoretischen Forschungen stehen und wenn noch manche Eigenart des Kolloidalzustandes vorderhand ihrer völligen Erklärung harret, kann doch gesagt werden, daß das letzte Jahrzehnt die Kolloidchemie in völlig neue Bahnen gelenkt hat, indem durch Anwendung der Ergebnisse physikalisch-chemischer Forschung die Erfolge der experimentellen Erfahrung mit theoretischen Erwägungen in glücklichster Weise in Einklang gebracht wurden.

Die vielseitige Entwicklung der Kolloidchemie innerhalb des bezeichneten kurzen

Zeitraumes war nur auf der Basis einer weitgehenden, gründlichen Vorarbeit möglich, und das Zusammentreffen von Spezialforschungen scheinbar völlig getrennter Sondergebiete hat es ermöglicht, die Fülle von Einzeltatsachen zu einem umfassenden, anschaulichen Gesamtbilde zu vereinigen.

Es ist bekannt, daß die kolloidalen Lösungen zunächst als eigenartige Modifikationen der wahren Lösungen angesehen wurden, denn der objektiven Beobachtung erschienen derartige Gebilde als völlig klare und homogene Flüssigkeiten, welche ein Papier- oder Tonfilter unverändert passierten und auch bei mikroskopischer Prüfung keinerlei Anzeichen einer Inhomogenität erkennen ließen. Und doch mußten vollständige Wesensverschiedenheiten bestehen, denn ganz geringfügige Zusätze eines Elektrolyten, welche in wirklichen Lösungen nicht die geringsten Aenderungen hervorbrachten, vermochten in kolloidalen Lösungen völlige Ausflockung (»Kogulation«) zu erzeugen.

Derartige ausflockende Wirkungen von Salzlösungen wurden nun (von Ebell<sup>1)</sup>, Mayer<sup>2)</sup> u. a.) auch bei anderen Gebilden, bei feinen Aufschlämmungen unlöslicher Mineralpulver in Wasser beobachtet. Dies ergab neue Stützen für die schon früher hervorgetretene Ansicht, daß die kolloidalen Lösungen aus feinen Zerteilungen festen Materials in einem flüssigen Medium bestehen.

Eine weitere Stütze bot hiefür die Tatsache der Lichtzerstreuung in derartigen Lösungen, das sogenannte Tyndall'sche Phänomen; und als insbesondere W. Spring<sup>3)</sup> zeigte, daß in vielen Fällen auch diese Erscheinung nicht beweiskräftig sei, da auch mechanische Verunreinigungen der flüssigen Medien eine ähnliche Zerstreuung eintretender Lichtstrahlen hervorrufen können, ergab sich in dem Verhalten der kolloidalen Sole gegenüber dem elektrischen Strom in völlig deutlicher Weise die Analogie mit den erwähnten Suspensionen.

Wie schon längst bekannt ist, werden kleine feste Teilchen, welche in einer Flüssigkeit verteilt sind, unter der Einwirkung eines elektrischen Stromes fortgeführt, indem sie nach einem der Pole wandern. Diese »Konvektion« rührt

von einer bestimmten Ladung des Körperteilchens gegen das Medium her, und zahlreiche Physiker (insbesondere Helmholtz), hatten die Theorie dieser Erscheinung studiert. Auch die kolloidalen Lösungen zeigen eine ähnliche Fortführung durch den elektrischen Strom, und zwar sammeln sich in einem Stromgefälle kolloidal gelöste Metalle, Sulfide etc. an der Anode, während bei kolloidalen Solen der Metallhydroxyde Wanderung nach der Kathode eintritt. Der oben angedeuteten Vorstellung gemäß befindet sich also das feste Material in einer kolloidalen Lösung im Zustande feinsten Zerteilung und elektrischer Ladung gegen das flüssige Medium. Der Sinn dieser Ladung muß nach den obigen Andeutungen je nach der Natur des Kolloids verschieden sein.

Es ist nun Hardy<sup>4)</sup> gelungen zu zeigen, daß Eiweiß verschiedenen Wanderungssinn im Stromgefälle besitzt, je nachdem die Flüssigkeit sauer oder alkalisch reagiert, daß jedoch in dem Punkte, in welchem die Lösung elektrisch neutral ist, das Eiweiß am leichtesten ausflockt, am unbeständigsten ist. Daraus geht hervor, daß die Ladung gewissermaßen eine Bedingung der Beständigkeit des Kolloids ist, während die Annäherung an den ungeladenen »isoelektrischen« Punkt die Ausflockung begünstigt. — Bredig<sup>5)</sup> erweiterte diese Theorie durch Hinzufügung der Annahme, daß die Tendenz der Kolloide, am »isoelektrischen« Punkte auszuflocken mit der kapillarelektrischen Oberflächenspannung zusammenhängt. Die Oberflächenspannung zweier Medien gegeneinander erreicht nämlich an isoelektrischen Punkte ein Maximum, und es ist daher die Annahme plausibel, daß die Teilchen sich unter ihrem Einfluß agglomerieren, also die Oberfläche verkleinern.

Billitzer<sup>6)</sup> vermochte diese Theorie in verschiedener Hinsicht zu einem allgemeinen Bilde der Vorgänge in kolloidalen Lösungen zu erweitern. Die Teilchen tragen ganz geringe Ladungen, die von ihrem elektrischen Gegensatz gegen die Flüssigkeit herrühren. Ausfallende Elektrolyte wirken derart, daß das den Kolloidteilchen entgegengesetzt geladene Ion als »Kondensationskern« wirkt, indem es behufs elektrischer Neutralisation viele Teilchen anhäuft, die endlich, wenn sie gemeinsam eine gewisse Größe überschritten haben, der Schwerkraft

<sup>1)</sup> Ber. 16, 2429 (1886).

<sup>2)</sup> Forsch. auf d. Gebiete der Agrikulturphysik, 1879, Heft 2, Beibl. 3, S. 468.

<sup>3)</sup> Rec. des Trav. Chim. Pays-Bas, 18, 153, 233 (1899).

<sup>4)</sup> Z. phys. Chem. 33, 316 (1900).

<sup>5)</sup> »Anorganische Fermente«, Leipzig 1901.

<sup>6)</sup> Sitzungsber. d. Wiener Akad. 111, 1393 (1902); 113, 1159 (1904).

folgend ausfallen. Es ist unmöglich, hier auf diese interessante Theorie näher einzugehen, doch mögen noch zwei ihrer Folgerungen Erwähnung finden.

Eine Stütze der Ansicht, daß das entgegengesetzte Jon »Kondensationskern« für die geladenen Teilchen ist, kann darin gefunden werden, daß das koagulierte Gel immer geringe Anteile nur eines Jons des fällenden Salzes mitreißt (adsorbiert).

Ferner zeigte es sich, daß als Kondensationskerne für die Teilchen nicht nur entgegengesetzte Jonen (also fällende Elektrolyte), sondern auch die Teilchen entgegengesetzt geladener kolloidaler Lösungen fungieren können. Denn wie schon früher von Lottermoser<sup>7)</sup> und insbesondere von W. Biltz<sup>8)</sup> beobachtet wurde, können Sole, die gleiches elektrisches Verhalten besitzen, unverändert gemischt werden, wogegen entgegengesetzt wandernde Kolloide sich gegenseitig ausfällen.

Alle diese Vorstellungen entwickelten sich, wie bereits erwähnt wurde, auf Grund der Annahme, daß die kolloidalen Lösungen kleine Teilchen in feinsten Verteilung enthalten, doch war es vorderhand nicht gelungen, diese vermuteten Teilchen der subjektiven Beobachtung zugänglich zu machen. Es war das Verdienst von Siedentopf und Zsigmondy<sup>9)</sup> dies erreicht zu haben, indem sie der Kolloidforschung und der Wissenschaft im allgemeinen das neue Hilfsmittel der ultramikroskopischen Beleuchtungsmethode gaben. Wie das feine Stäubchen, das im gewöhnlichen Tageslicht in der Zimmerluft schwebend uns unsichtbar bleibt, jedoch durch einen seitlich eintretenden Sonnenstrahl hell erglänzt, so bilden die mikroskopisch unsichtbaren Teilchen in kolloidalen Solen bei intensiver seitlicher Beleuchtung ähnliche Beugungsscheibchen, die innerhalb der Grenzen mikroskopischer Sichtbarkeit fallen. Es ist tatsächlich den beiden genannten Forschern gelungen, mittels ihres Ultramikroskops, eines nach ähnlichen Ueberlegungen konstruierten Apparats, die Teilchen in kolloidalen Lösungen zu sehen und ihre Größe zu messen. Es zeigte sich hiebei, daß bei gewissen Solen auch bei ultramikroskopischer Beobachtung keine Teilchen zu erkennen waren, diese mußten also noch unter der Größenordnung der ultramikroskopischen Teilchen liegen. (Amikronen.)

Auf diesem Wege konnte also in vorher ungeahnter, weitgehendster Weise der innere Mechanismus der kolloidalen Sole ergründet werden, wie ausführliche Untersuchungen über die kolloidale Goldlösung von Zsigmondy<sup>10)</sup>, ferner Arbeiten über die Beschaffenheit organischer Kolloide (Farbstoffe, Eiweißkörper, Sera usw. von Michaelis, Raehlmann u. a.) gezeigt haben.

Dieser angedeuteten Entwicklung der theoretischen Ansichten über den Zustand der kolloidalen Lösungen gemäß hat sich die Erkenntnis der kolloidalen Gele fortschreitend vertieft. Völlig verschiedenartige Wege der Spezialforschung haben sich hier schließlich auf der gemeinsamen Bahn physikalisch-chemischer Betrachtung des geronnenen kolloidalen Zustandes vereinigt.

Unmöglich ist es, die Entwicklung dieses Gebietes darzulegen, ohne zunächst der langjährigen, mühevollen Arbeiten von J. M. van Bemmelen<sup>11)</sup> zu gedenken. Dieser Forscher ging zunächst von den eigenartigen Absorptionsvorgängen in der Ackererde aus und fand, daß vor allem der Kieselsäure und den Basen (hydratischen Metalloxyden) die Rolle des absorbierenden Agens zukomme. Um die Absorptionsvorgänge am klarsten zu erkennen, wurden sie zunächst an reinen gefällten Oxydhydraten der Metalle und Säuren studiert. Es zeigte sich dabei vor allem, daß derartige wasserhaltige Gele ihr Wasser durch Verdunstung in ganz kontinuierlicher Weise verlieren; sie enthalten es daher keineswegs chemisch gebunden, sondern in lockerer Form und unkonstantem Verhältnis gewissermaßen absorbiert. Auch verschiedene Salze, deren Lösungen mit Gelen in Berührung stehen, werden in ähnlicher Weise absorbiert, so daß man im Hinblick darauf von »Absorptionsverbindungen« zwischen Gelsubstanz und Wasser, respektive Salz, sprechen kann.

Diese Eigenschaft der Kolloide läßt auf eine eigenartige Modifikation ihres inneren Baues schließen, der sie befähigt, durch Absorption andere Stoffe zurückzuhalten. Die Absorption kommt gewöhnlich bei Gebilden mit großer Oberfläche (Holz- und Tierkohle, porösen Sub-

<sup>7)</sup> Anorganische Kolloide. Stuttg. 1901.

<sup>8)</sup> Berl. Ber. 37, 1095 (1904).

<sup>9)</sup> Ann. d. Phys. [4] 10, 1 (1903).

<sup>10)</sup> Zur Erkenntnis der Kolloide, Jena 1905.

<sup>11)</sup> Landw. Vers. Stat. 21, 35; Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 7 (1888); 7. Anorg. Chem. 13 (1896); 18 (1898); 20 (1899); 23 (1900); 36 (1903); 45 (1905); 49 (1906).

stanzen) vor, und ein Analogieschluß ließ vermuten, daß auch die Gele in ihrem feineren Aufbau eine bedeutende Oberflächenentwicklung aufweisen.

Quincke<sup>12)</sup> konnte nun in einer Reihe ausgedehnter Arbeiten zeigen, daß amorphe Substanzen besonders dann, wenn sie als halbfeste Niederschläge aus Lösungen ausgefällt worden, stets eigenartige Strukturen und Verästelungen aufweisen und der Zoologe Bütschli<sup>13)</sup> beobachtete gelegentlich seiner weitgehenden mikroskopischen Untersuchungen, daß auch gewisse nicht organisierte Gebilde, vor allem die ausgefallenen Gele organischer und anorganischer Kolloide (Gelatine, Kieselsäure etc.), welche im allgemeinen als völlig amorph angesehen wurden, eine äußerst feine, zellige oder wabige Struktur aufweisen, als ob sie aus einem zarten Gerüst von Material aufgebaut wären.

Diese Erkenntnis war für das Verständnis des Zustands geronnener Kolloidgele sowie der durch sie bewirkten Absorptionsvorgänge von der höchsten Bedeutung. Sie ergab fernerhin auch neue Gesichtspunkte für die Beurteilung des Koagulationsvorganges, welcher den Uebergang der Grenzzustände kolloidaler Materie — Sol- und Gelzustand — vermittelt.

Die Physiologen hatten schon seit langer Zeit in besonders ausführlicher Weise die Zustandsänderungen — also Fällungsvorgänge — der Eiweißkörper in den Kreis ihrer Untersuchung gezogen, denn gerade diese Kolloide spielen im lebenden Organismus bekanntlich eine hervorragend wichtige Rolle, da Eiweißsubstanzen und Salze während des Lebensprozesses beständig in Wechselwirkung treten. Im Hinblick hierauf haben Hofmeister<sup>14)</sup> und W. Pauli<sup>15)</sup> die Einwirkung verschiedener Salze auf Eiweißkörper studiert. Es zeigte sich, daß Alkalisalze in Eiweißlösungen Fällungen hervorrufen, die umkehrbar sind, sich also im Ueberschuß des Fällungsmittels wieder auflösen, während Fällungen, die Schwermetallsalze bilden, völlig unlöslich (irreversibel) bleiben und Erdalkalisalze in ihrem Verhalten gewissermaßen einem Uebergang zwischen den beiden erstgenannten Gruppen entsprechen. Es ist bemerkenswert, daß Pauli in jüngster Zeit den

ganzen Komplex dieser sehr interessanten Fällungserscheinungen mit den eingangs angedeuteten Theorien Biltz's in Einklang zu bringen vermochte, wodurch die Einheitlichkeit des gesamten Gebietes kolloidaler Erscheinungen in deutlichster Weise zu Tage tritt.

Ebenso wichtig, wie die Erkenntnis des Fällungsvorganges durch Salze war jene der Wechselwirkung zweier Kolloide, insbesondere solcher von entgegengesetzter elektrischer Ladung, die sich, wie bereits früher erwähnt wurde, gegenseitig ausfällen. Derartige Fällungsvorgänge lassen sich auf den verschiedensten Gebieten verfolgen, so konnten insbesondere die Erscheinungen der Bakterienagglutination und fernerhin jene der gegenseitigen Einwirkung von Toxin und Antitoxin durch entsprechende Anwendung der Ergebnisse der Kolloidforschung dem Verständnisse nähergebracht werden.

\* \* \*

Die Lehre von der Absorption durch kolloidale Gele in Verbindung mit den eben erörterten Vorgängen der Kolloidfällung gestattete es auch, eine Gruppe wichtiger technischer Vorgänge von völlig neuem Gesichtspunkte zu betrachten: vor allem den Färbe- und Gerbprozeß. Die verschiedenen Fasern, das Hautgewebe einerseits, sind gequollene, gelartige kolloidale Substrate; zahlreiche Farbstoffe, alle Gerbstoffe andererseits lösen sich in Wasser zu kolloidalen Hydrosolen; auch die Metallbeizen sind in den meisten Fällen Hydroxyde kolloidaler Natur. Die bezeichneten Prozesse beruhen also auf Wechselwirkungen kolloidaler Substrate, so daß durch sinngemäße Anwendung kolloidchemischer Forschung Einblick in deren Wesen gewonnen werden kann. Von diesen Voraussetzungen ausgehend unternahm W. Biltz<sup>16)</sup> eine Reihe interessanter Experimentalarbeiten über den Färbevorgang und seine Beziehungen zum kolloidalen Zustand, während T. Körner<sup>17)</sup> die theoretischen Grundlagen des Gerbprozesses auf Grund physikalisch-chemischer Prinzipien erörterte.

Es mag an dieser Stelle hervorgehoben werden, daß auch bei anderen technischen Vorgängen zahlreiche Beziehungen zu den Erscheinungen des Kolloidalzustandes bestehen, so daß die fortschreitende Forschung vielfach befruchtend auf anscheinend völlig fernliegende praktische Gebiete gewirkt hat und wohl in er-

<sup>12)</sup> Ann. d. Phys. [3] 35 (1888); 53 (1894); [4] 7, 9 (1902); 10, 11, 12 (1903).

<sup>13)</sup> Verh. des naturh.-med. Vereins Heidelberg. Band 5 (1894) u. a.

<sup>14)</sup> Z. f. physiol. Ch. 14, 165 (1889); Z. phys. Ch. 7, 431 (1891).

<sup>15)</sup> Beitr. z. chem. Phys. und Path. 3, 5 u. a.

<sup>16)</sup> Nachr. d. Götting. Ges. d. Wiss. 1904, Heft 1.

<sup>17)</sup> Jahresber. d. deutschen Gerberschule Freiberg, 10, 11, 14.

höchtem Maße fernerhin wirken wird. Es kommen hier in erster Linie die Arbeitsgebiete in Betracht, welche es direkt mit Kolloiden zu tun haben: also die Industrien des Leims, Kautschuks, Albumins, der Kunstseide und Sprenggelatine.

Weniger leicht ersichtlich sind die Beziehungen der Kolloidchemie zu anderen Zweigen der Technik und es mögen daher einige diesbezügliche Bemerkungen hier Raum finden.

Die Keramik verwendet Silikate, die zunächst in fein gemahlenem Zustand mit Wasser verknetet und in Teigform lagern gelassen werden, wobei eine Art Fäulnisvorgang eintritt, welcher der Masse die für die technische Verarbeitung richtige Eigenschaft der Plastizität erteilt. Rohland<sup>18)</sup> vermochte nun darauf hinzuweisen, daß die Veränderung, welche die Tonsubstanz hierbei erleidet, in einer Umwandlung des ursprünglich kristalloidalen Materials in ein Kolloid unter dem Einfluß des vorhandenen Alkalis ihre Ursache hat. Auch F. Foerster<sup>19)</sup> zeigte neuerdings, daß das in der Keramik verwendete Gießen eines schwachen Tonbreies auf Vorgänge in der kolloidalen Tonsubstanz zurückzuführen ist.

Wie Emslander und Freundlich<sup>20)</sup> darlegten, ist das Bier eine kolloidale Flüssigkeit; es konnten daher verschiedene Vorgänge bei der Bereitung desselben durch physikalisch-chemische Betrachtungen erklärt werden.

Die Zuckerfabrikation macht von dem Verhalten kolloidaler Membrane Gebrauch, Kristalloide ungehindert diffundieren zu lassen, Kolloide jedoch zurückzuhalten, indem bei der Osmose der Rübenschnitte das Kristalloid Zucker des Zellsaftes durch die Zellwände in die Außenflüssigkeit diffundiert, während die enthaltenen Kolloide zurückbleiben.

Kolloidale Metalle dienen zur Färbung des Glases; es war Zsigmondy<sup>21)</sup>, der auf die Analogie des Goldrubinglases mit dem Goldhydrosol hinwies, und auch das Kupferrubinglas erwies sich als durch feinste Teilchen metallischen Kupfers gefärbt.

Die überaus feine Verteilung der Materie in kolloidalen Lösungen hat jedoch auch zu anderen Verwendungsweisen derartiger Substanzen geführt. Einerseits scheint ihnen infolge ihrer eigentümlichen physikalischen Be-

schaffenheit spezifische physiologische und therapeutische Wirksamkeit zuzukommen, was sich durch die Einführung einer ganzen Reihe neuer wirksamer Arzneimittel kolloidaler Natur äußert. Zu den längst bekannten kolloidalen Eisenpräparaten kamen neuerer Zeit die Hydrosole des Silbers (Collargol), Quecksilbers (Hyrgol), Goldes (Collaurin), Baryumcarbonats (vergl. Neuberg<sup>22)</sup>).

Andrerseits hat neuerdings auf einem ganz anderen Gebiete die feine, gleichmäßige Verteilung der Metalle, wie sie in deren Solen vorliegt, zu einer technischen Verwendung geführt. Kuzel<sup>23)</sup> stellt die Metallfäden seiner neuen Glühlampen her, indem er das betreffende Metall nach Bredigs Vorgang zu einem Hydrosol zerstäubt, dasselbe koaguliert und das teigförmige Hydrosol durch äußerst feine Edelsteindüsen zu Fäden auspreßt, welche beim Ausglühen metallische Eigenschaften annehmen und sich durch besondere Homogenität auszeichnen.

Es erübrigt nunmehr noch ein kurzer Hinweis darauf, in welcher Hinsicht die reine Chemie von den Ergebnissen der Kolloidforschung Nutzen gezogen hat.

Vor allem war es der bereits erwähnte, von van Bemmelen zuerst aufgestellte Begriff der Absorptionsverbindungen, welcher manche frühere Auffassung änderte und richtigstellte. Die Oxydhydrate der meisten Metalle (Fe, Al, Cr, Cu etc.) sind keine Verbindungen mit bestimmtem Wassergehalt, sondern nach früher dargelegten Grundsätzen inkonstant zusammengesetzte Absorptionsverbindungen. Wenn also früher Oxydhydrate der Metalle mit bestimmtem Wassergehalt beschrieben wurden (bei Eisen z. B.  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ;  $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  u. a.<sup>24)</sup>), so entsprachen derartige Verbindungen nur ganz zufälligen Entwässerungsstadien des kolloidalen Hydratgels. In Wirklichkeit bestehen derartige wahre Hydrate mit bestimmtem Wassergehalt nur in wenigen Fällen ( $\text{BeO} \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , van Bemmelen<sup>25)</sup>). Auch gewisse, als isomere Modifikationen angesehene Verbindungen erwiesen sich als Entwässerungsstadien oder kontinuierliche Modifikationen derselben gelartigen Substanz; so sind Metazinnsäure und

<sup>18)</sup> Z. anorg. Ch. 41, 325 (1904), Chem. Ind. 28, 297 (1906).

<sup>19)</sup> Chem. Ind. 28, Nr. 24 (1906).

<sup>20)</sup> Z. physik. Ch. 49, 317 (1904).

<sup>21)</sup> Verh. d. deutsch. phys. Ges. 5, 209 (1903).

<sup>22)</sup> Chem. Ztg. 29, 1044 (1905).

<sup>23)</sup> Elektrotechnik und Maschinenbau 1906, 119; J. f. Gasbel. 49, 336 (1906).

<sup>24)</sup> Dammer, Handbuch der anorganischen Chemie, Band III, S. 302 und ff.

<sup>25)</sup> J. prakt. Chem. 26, 237 (1882).

Metazirkonsäure nur modifizierte Gele der Zinnsäure, resp. Zirkonsäure.<sup>26)</sup>

Es sei hier ferner auf den durch Zsigmondy<sup>27)</sup> erbrachten Nachweis der chemischen Natur des Goldpurpurs als gemeinsame Fällung zweier Kolloide (Zinnsäure und Goldsol) hingewiesen.

Endlich mag bemerkt werden, daß auch die analytische Chemie einige Nutzenanwendungen aus den Ergebnissen der Kolloidforschung gezogen hat. So konnte Zsigmondy<sup>28)</sup> durch Differenzen der »Schutzwirkung«, welche organische Kolloide auf Goldhydrosol hinsichtlich seiner Ausflockung durch Elektrolyte äußern, diese organischen Kolloide deutlich charakterisieren, während neuerdings Maxton<sup>29)</sup> auf den Vergleich der Färbungsintensitäten entsprechend

hergestellter Goldhydrosole eine kolorimetrische Methode zur quantitativen Bestimmung des Golds basierte.

Es wurde im Vorstehenden versucht, in ganz kurzen Zügen einige Leistungen der Kolloidchemie anzudeuten. Vielleicht haben diese Andeutungen aber genügt zu zeigen, daß dieser junge Zweig physikalisch-chemischer Forschung theoretische Ergebnisse gezeitigt hat, welche in der durchgreifendsten Weise für eine Reihe wichtiger Gebiete chemischen Wissens und chemischer Technik Bedeutung erlangt haben. Es steht bestimmt zu erwarten, daß es der künftigen Kolloidforschung vorbehalten ist, in diesem Sinne der Wissenschaft weitere zahlreiche und vielseitige Impulse zu geben.

Freiberg, Juli 1906.

## Zur Darstellung kolloidaler Kieselsäure.

B. Kempe.

Kolloidale Kieselsäure wurde bekanntlich zuerst von Graham<sup>1)</sup> dargestellt. Er bereitete dieselbe aus einer verdünnten Lösung von Natriumsilikat und Salzsäure mittels Dialyse. Freymy<sup>2)</sup> zersetzt Schwefelsilicium durch Wasser, Bergrat Kühn<sup>3)</sup> erhielt lösliche Kieselsäure aus der mit Salzsäure oder Kohlensäure gefüllten Gallerte, Ebelmann<sup>4)</sup> stellt endlich kolloidale Kieselsäure aus dem Kieselsäureester durch Verseifung desselben dar.

Der Chemiker, welchem nach dieser Richtung hin keine praktische Erfahrung zur Seite steht, ist bei den verschiedenen Darstellungsweisen oft im Zweifel, nach welcher Darstellung er im geeigneten Moment greifen soll. Ich habe nun auf Veranlassung Dr. Vaninos verschiedene experimentelle Versuche angestellt und teile im nachstehenden meine Beobachtungen mit.

Grahams Erfahrungen über diesen Gegenstand finden wir in den Annalen der Chemie

<sup>1)</sup> Rec. d. Trav. chim. Pays-Bas 7, 87 (1888); Z. anorg. Chem. 49, 125 (1906).

<sup>2)</sup> Lieb. Ann. 301, 29 (1898).

<sup>3)</sup> Z. f. analyt. Chem. 40, 697 (1902).

<sup>4)</sup> Annal. 121, 1, 36, s. u. Lottermoser, Anorg. Kolloide und Bender, Anorg. Präparate.

<sup>5)</sup> J. 1853, 326. Annal. Chem. phys. (3) 38, 317, 335.

<sup>6)</sup> J. prakt. Chem. 1853 (2) 59, 1; Bender, Anorg. Präparate 8, 336.

<sup>7)</sup> J. prakt. Chem. 1844, 3, 33, 417 und 37, 1846, 359.

<sup>8)</sup> Z. f. anorg. Chem. 49, 172 (1906).

und Pharmacie 121, 1, 36. Nach seinen Angaben wird eine Lösung von Kieselsäure erhalten durch Zusatz von kieselsaurem Natron zu verdünnter Salzsäure, wobei die letztere immer im großen Ueberschuß gelassen wird. Nach viertägigem Stehen auf dem Dialysator erhält man dann eine Flüssigkeit, welche durch Silbernitrat nicht mehr getrübt wird. Fremys Darstellung kommt für den Praktiker weniger mehr in Betracht, da das Ausgangsmaterial verhältnismäßig schwer zugänglich ist. Das gleiche gilt für die Herstellungsweise, welche Kieselsäureäthylester<sup>4)</sup> als Ausgangsmaterial nimmt. Die Darstellung des Esters ist kostspielig und die Verseifung desselben langwierig. Versuche nach dieser Richtung zeigten, daß 3 g Ester mit 400 ccm nach 12—15 Stunden noch nicht vollständig verseift waren. Im Rohr unter Druck bei 120° erhitzt, scheidet sich aus dem Ester die Kieselsäure als grobkörnige Masse ab, und nur ein kleiner Teil wird kolloidal gelöst. Zweckmäßig erwies sich Kühns Darstellung, der folgende Vorschrift gibt: »Man wäscht sehr lockere d. h. aus sehr verdünnter Lösung mit Salzsäure oder Kohlensäure gefällte Gallerte sorgfältig mit kaltem Wasser aus; am zweckmäßigsten in einem Verdrängungsapparat, so daß sie stets von Wasser bedeckt ist, oder man hängt sie — in Leinen eingeschlagen — in oft erneuerndes Wasser. Wird hierauf in einem Kolben mit dem gleichen Volumen Wasser