

In der Aufrechterhaltung einer in der Nähe des Schmelzpunktes des Calciums liegenden Temperatur ist die ganze Lösung der Gewinnung des Metalls in größerem Maßstabe gegeben. Alle später ausgearbeiteten Verfahren stützen sich auf diese Tatsache, besonders auch die von den Elektrochemischen Werken-Bitterfeld gefundene Verbesserung, die Kathode in dem Maße, wie sich Ca an ihr abscheidet, aus der Schmelze zu ziehen, so daß das Calcium in Stabform an das Kathodenende anwächst und in dieser Form mit einer Schutzhülle von  $\text{CaCl}_2$  erstarrt.

Nach Beschreibung dieser Apparate müssen noch von den vorhandenen historischen Originalapparaten erwähnt werden: die Vorlesungsapparate von A. W. Hofmann, wie sie in den Berl. Berichten 2, 237 (1869) beschrieben sind, ein Apparat zur Bestimmung der quantitativen Zusammensetzung der Verbrennungsprodukte nach R. Bunsen und die Molekulargewichtsbestimmungsapparate von Beckmann.

Anhangsweise seien von Nachbildungen wichtiger historischer Apparate angeführt: Sublimierapparat nach Geber; Apparate zur Untersuchung der Luft nach Scheele; Apparat zum Wägen von Gasen nach Lavoisier; Apparat zur Zerlegung der Luft nach Lavoisier; App. zur Darst. des Sauerstoffs nach Priestley; App. zur Elementaranalyse nach Gay-Lussac; App. zur Elementaranalyse nach Berzelius; teilweise echte Destillationsapparate nach Liebig; Elektrolysierapp. nach Ritter; Voltameter nach Faraday; App. zur Untersuchung der Flamme nach Kekulé.

Eine dauernde Heimstätte wird das „Deutsche Museum“ in seinem groß angelegten Neubau auf der Kohleninsel in München finden. Hoffen wir, daß bei der hierbei erfolgenden Erweiterung der übrigen Gruppen auch die chemische Abteilung, besonders mit Rücksicht auf historische Darstellung, ausreichende Berücksichtigung findet.

## Über die Darstellung kolloider Elemente.

Vortrag, gehalten vor dem Bezirksverein Sachsen und Thüringen des Vereins deutscher Chemiker in Dresden am 15. Dezember 1907

VON A. LOTTERMOSER.

(Eingeg. d. 4./2. 1908.)

M. H.! Da die kolloiden Elemente heute nicht mehr nur ein rein wissenschaftliches, sondern zum Teil auch ein hervorragendes praktisches, in einigen Fällen sogar technisches Interesse besitzen, so dürfte es wohl nicht überflüssig sein, die allgemeinen Prinzipien ihrer Darstellung etwas näher zu betrachten.

Man unterscheidet allgemein zwei Formen der Kolloide, das Sol und das Gel. Man bezeichnet mit Sol eine scheinbare Lösung (Pseudolösung), welche ein heterogenes zweiphasiges Gebilde, gewöhnlich fest-flüssig, mit enorm gesteigerter Oberfläche zwischen den beiden Phasen darstellt. Diese Steige-

rung der Oberflächengröße kann auf zwei Arten zustande kommen, entweder so, daß das Kolloid in einem flüssigen Medium, dem Dispersionsmittel, äußerst fein, ohne Zusammenhang der Teilchen verteilt ist (Suspensionskolloide), oder so, daß sich eine Emulsion des Kolloides im Dispersionsmittel, eine waben- oder zellenartige Struktur, also mit vollkommenem Zusammenhange des Kolloides ergibt (Emulsionskolloide). Die Sole der Elemente gehören ohne Ausnahme der ersten Klasse an. Aus dem Sole entsteht durch Zusammenballung der kleineren Teilchen zu viel größeren Komplexen (bei den Suspensionskolloiden) oder durch Austritt des Dispersionsmittels und Strukturveränderung der Zellen (bei den Emulsionskolloiden) ein auch mikroskopisch sichtbarer, feinpulveriger bzw. flockiger oder gelatinöser Niederschlag, das Gel. Diese meist irreversible, d. h. durch einfache Wiederzuführung des Dispersionsmittels nicht rückgängig zu machende Zustandsänderung der Kolloide erfolgt entweder durch Entziehung des Dispersionsmittels oder, namentlich wenn es sich um Hydrosole handelt, durch Elektrolytwirkung.

Die Sole, im speziellen die Hydrosole, sind nun dadurch charakterisiert, daß das Kolloid meist in elektrischem Gegensatz zu dem Dispersionsmittel steht. Es wird dies dadurch sichtbar bewiesen, daß bei Anlegung einer Potentialdifferenz an das Hydrosol das Kolloid in dem einen oder anderen Sinne sich gegen das Dispersionsmittel vorschiebt. Diejenigen Hydrosole, deren Kolloide eine negative Ladung besitzen, und hierzu gehören die Edelmetallkolloide ohne Ausnahme, sind nun besonders empfindlich gegen Einwirkung von Elektrolyten, deren Kationen aus  $\text{H}^+$ - oder mehrwertigen Metallionen bestehen. Hydrosole mit positivem Ladungssinne dagegen werden durch  $\text{OH}^-$ - und mehrwertige Anionen besonders leicht und energisch ins Gel verwandelt. Man kann ein Maß für die fällende Kraft eines Elektrolyten einem bestimmten Hydrosol gegenüber finden, wenn man nach dem Vorgange von H. Schulze<sup>1)</sup> 10 ccm der zu untersuchenden Salzlösung mit einigen Tropfen des Hydrosols versetzt und die Konzentration der Salzlösung so lange systematisch variiert, bis man zwei Lösungen von solcher Beschaffenheit gefunden hat, daß die eine keine, die andere eben Fällung des Hydrosols hervorruft. Dann liegt der Schwellenwert der Fällungswirkung dieses Elektrolyten gerade bei einem Mittelwerte, und man besitzt eine mit anderen Elektrolyten an demselben Hydrosol auf dieselbe Weise ermittelten Schwellenwerte vergleichbare Größe.

Die Gewinnung von Elementarsolen kann nun auf zwei prinzipiell voneinander verschiedenen Wegen erfolgen: wir können primäre und sekundäre Darstellungsmethoden unterscheiden, d. h. wir können erstens bei der Isolierung der Elemente aus ihren Verbindungen dafür sorgen, daß diese in dem fein verteilten Zustande, also mit der stark ausgebildeten Oberfläche, die den Hydrosolen eigen ist, erhalten werden, oder wir können zweitens sekundär aus dem schon fertig in kompaktem Zustande erhaltenen Elemente durch nachträgliche allmähliche Zerkleinerung der großen Molenkom-

<sup>1)</sup> J. prakt. Chem. [2] 25, 431 (1882) und 27, 320 (1883).

plexe zu immer kleineren, bis die ultramikroskopische Größe derselben erreicht ist, schließlich zu einem Sole gelangen. Die erste dieser Methoden habe ich deshalb eine primäre genannt, weil nach dem Ostwaldschen Gesetze der Reaktionsstufen<sup>2)</sup> bei einer Reaktion, die nicht eindeutig verläuft, zunächst immer der unbeständigste Stoff oder Zustand eines Stoffes in die Erscheinung tritt, der erst nachträglich in immer beständigere Formen übergeht. So ist es hier: Die Gewinnung eines Elementes aus seinen Verbindungen ist in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle eine Reduktionsreaktion, d. h. wenn sie in Lösung vor sich geht, eine Entziehung positiver Ladungen aus Kationen. Dabei gehen also die Kationen über in Atome, diese lagern sich zu Molen und endlich wieder zu Molenkomplexen zusammen. Wir sehen also eine Stufenfolge von Formen entstehen, von denen die folgenden stets beständiger als die vorhergehenden sind. Atome und einzelne Mole können wir nicht isolieren, die letzteren wenigstens nicht in festem Zustande der Materie, um den es sich ja hier handelt. Aber vorausgesetzt, daß keine sekundären schädlichen, d. h. auf die Molenkomplexe vergrößernd wirkenden Einflüsse sich geltend machen, werden die Molenkomplexe, die allerdings immer noch das Bestreben haben, sich zu vergrößern, in absehbarer Zeit die ultramikroskopische Größe in den meisten Fällen nicht überschreiten. Daß es demnach gelingen muß, nach der primären Methode vollkommenere Sole, d. h. solche mit bedeutend kleineren Teilchen darzustellen als nach der sekundären, bei der ja umgekehrt eine Zerkleinerung der Molenkomplexe bis zur ultramikroskopischen Größe erfolgen muß, liegt auf der Hand.

Was zunächst die primären Darstellungsmethoden betrifft, so ist über die Reaktionen, durch die wir zu den Elementarhydrosolen gelangen, nichts weiter zu sagen, als daß sie dieselben sind, nach denen wir im allgemeinen die Elemente gewinnen. Es handelt sich, wie gesagt, fast immer um eine Reduktion, und die Wahl des Reduktionsmittels hängt von dem Reduktionspotentiale desselben und der Stellung des Elementes in der Spannungsreihe ab. Die letztere kann allerdings schwanken, sich z. B. bedeutend verschieben, wenn komplexe Ionen, in denen die Konzentration des Elementarions sehr klein ist, in der Lösung sind. So wird ja Gold direkt ein unedles Metall, d. h. wird durch Luftsauerstoff oxydiert, wenn wir ihm die Möglichkeit bieten,  $\text{Au}(\text{CN})_4$ -Ionen zu bilden. Gerade aber Lösungen komplexer Salze werden deshalb mit Vorliebe zur Darstellung von Elementarsolen verwendet, weil die Konzentration der Elementarionen, welche im allgemeinen gelzerstörend wirkt, möglichst herabgedrückt werden soll. Doch darüber später! Sogar pyrochemische Reaktionen, bei denen allerdings die Erhitzung bis zu gewissen Grenzen nur gesteigert werden darf, werden in einigen Fällen mit Erfolg zur Darstellung von Elementarsolen verwendet.

Zwar sind die Reaktionen selbst, durch die Elementarhydrosole entstehen, dieselben, wie die zur Darstellung des betreffenden Elementes überhaupt in jedem Falle verwendeten, doch muß noch

ein Wort über die besonderen Verhältnisse, unter denen im vorliegenden Falle die Reaktionen durchgeführt werden müssen, gesagt werden. Es ist nämlich ein wesentlicher Faktor zu beobachten, ohne dessen Beachtung die erst kleinen Molenkomplexe, wie sie in den Hydrosolen vorliegen, zu größeren zusammentreten würden, und das ist die in der zur Reaktion kommenden Lösung vorhandene Konzentration der Ionen. Nach dem, was im Anfange von mir über das Verhalten der Hydrosole Elektrolyten gegenüber gesagt wurde, leuchtet es ohne weiteres ein, daß stark wirkende, dem Kolloide entgegengesetzt geladene Ionen nur in höchst minimaler Konzentration anwesend sein dürfen, bei den edlen Metallen z. B. vor allen Dingen Wasserstoffionen und die Ionen der Metalle, da sie meist mehrwertig sind, selbst. Liegen doch die Schwellenwerte der Elektrolyte mit solchen Ionen bei sehr kleinen Konzentrationen. Wir sind also auf die Verwendung von Komplexsalzlösungen angewiesen, falls wir nicht Substanzen zu den Lösungen zusetzen, die einen Schutz gegen die Elektrolytwirkung auf das betreffende Hydrosol ausüben. Es ist sogar in einigen Fällen gelungen, durch Anwendung von Komplexsalzlösungen in verhältnismäßig hoher Konzentration das betreffende Element, hier Metall, zwar als Niederschlag, aber als einen solchen, der mit Wasser ohne weiteres ein Hydrosol gibt, darzustellen. Man kann einen solchen Niederschlag entweder nach meinem Vorschlag als festes Hydrosol oder vielleicht noch besser als reversibles Hydrogel, wie Zsigmondy vorschlug, bezeichnen, weil der Vorgang der Fällung auch hier durch dieselben Ursachen bewirkt wird, wie bei der Umwandlung des Hydrosols in ein irreversibles Gel, nämlich durch Elektrolytwirkung. Ein typisches Beispiel für diese reversible Gelbildung bietet sich in der Darstellung des Silberhydrosols nach Carey Lea<sup>3)</sup>. Wird ein Silbersalz, z. B.  $\text{AgNO}_3$  in konz. oder verd. Lösung mit Ferrosulfat reduziert, so entsteht stets ein wasserunlöslicher Niederschlag von gewöhnlichem, metallischem Silber. Verwendet man dagegen an Stelle von  $\text{FeSO}_4$  ein komplexes Ferrosalz, das Natriumferrocitrat, am besten in schwach alkalischer Lösung, die man durch Zusatz von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  erreicht, so erhält man selbst bei sehr konz. Lösungen einen Niederschlag, der ein reversibles Gel ist, da er mit Wasser eine tiefbraune Flüssigkeit, das Hydrosol des Silbers, erzeugt. Der Zusatz von wenig Soda zunächst hat den Zweck, die Konzentration der  $\text{H}^+$ -Ionen in der Lösung auf den Betrag des Wassers und noch weiter herabzudrücken; zweitens die Verwendung eines komplexen Ferrosalzes geschieht in der Absicht, die Konzentration der Ferroionen und namentlich die der durch die Reaktion entstehenden Ferriionen auf ein möglichst kleines Maß zu bringen. Aus dem Gesagten wird man schon entnehmen, daß Ag ein negativ geladenes Hydrosol bildet: In der Tat wandert es auch im Potentialgefälle nach der Anode. Der Fall liegt nun beim Silber deshalb so günstig, weil alle Alkali- und Ammoniumsalze, deren Anionen leicht lösliche oder komplexe Silbersalze, die ja auch im Überschusse dieser Salze leicht löslich sind, geben, nicht ein irreversibles, sondern ein rever-

<sup>2)</sup> Z. physikal. Chem. **22**, 306 (1897).

<sup>3)</sup> Sill. Amer. J. [3] **37**, 476; **38**, 47 (1889).

sibles Gel erzeugen. Das Silber steht auch in dieser Hinsicht vollkommen vereinzelt da.

Bei den übrigen Edelmetallen, dem Golde und den Platinmetallen, geht man in der Regel von komplexen Salzen der Chlorwasserstoffsäuren aus, deren Lösungen man zweckmäßiger Weise noch schwach alkalisch macht. Hier wendet man nun aber nur höchst verd. Lösungen an, weil alle Elektrolyte ohne Ausnahme irreversible Hydrogele erzeugen, man also stets unter dem Schwellenwerte derselben, der stets sehr tief liegt, bleiben muß. Als typischer Beispiele sei hier besonders der Darstellung des Goldhydrosoles mit Formaldehyd nach Zsigmondy<sup>4)</sup> und der Gewinnung einiger Platinmetallhydrosole mit Formaldehyd nach meiner Vorschrift<sup>5)</sup> oder nach dem Vorgange Gutbiers<sup>6)</sup> mit Hilfe von Hydrazinhydrat gedacht. Als vereinzelt dastehender Fall, in welchem durch Reduktion der komplexen Chlorwasserstoffsäuren ohne Zuführung von Alkali Metallhydrosole entstehen, muß aber die Darstellung des Goldhydrosoles durch Einleiten von CO in eine Lösung von  $\text{HAuCl}_4$  nach Donau<sup>7)</sup> und die analoge Gewinnung des Palladiumhydrosoles angeführt werden, von denen die letztere Reaktion schon seit langer Zeit geradezu als qualitativer Nachweis von Kohlenoxyd benutzt wird. Freilich muß auch wegen der erhöhten Wasserstoffionenkonzentration für entsprechend größere Verdünnung Sorge getragen werden.

Sowohl in neutraler als in alkalischer und saurer Lösung lassen sich die Hydrosole des Selens und Tellurs darstellen, wobei als Reduktionsmittel schweflige Säure<sup>8)</sup>, Hydrazinhydrat<sup>9)</sup>, Hydroxylamin, endlich phosphorige Säure in Betracht kommen. Das Hydrosol des Schwefels<sup>10)</sup> endlich entsteht durch gegenseitige Reduktion und Oxydation von  $\text{SO}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$ , so daß schließlich bei Anwendung der der Reaktionsgleichung  $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{S} = 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{S}$  entsprechenden Mengen der Reagenzien eine von Elektrolyten freie Lösung neben dem Hydrosole des Schwefels erhalten wird.

Die bisher für die Bildung von Elementarhydrosohlen geltenden Regeln können nun eine vollkommene Verschiebung erfahren, wenn den Reaktionslösungen Stoffe zugesetzt werden, die einen Schutz auf die entstehenden Hydrosole den vorhandenen Elektrolyten gegenüber ausüben. Solche Stoffe sind Hydrosole, die denselben Ladungssinn als die zu schützenden Hydrosole besitzen, aber beständiger als diese gegen Elektrolytwirkung sind. Sie können sowohl anorganischer als organischer Natur sein, doch üben meist organische Hydrosole infolge ihrer höheren Beständigkeit gegen Elektrolyte auch eine höhere Schutzwirkung aus und werden infolgedessen mit Vorliebe in diesem Sinne

verwendet. Indessen können auch Stoffe, die nicht kolloider Natur sind, die Stelle der Schutzwirkung übernehmen. So hat Blake<sup>11)</sup> gefunden, daß Äther Edelmetallhydrosole derart schützt, daß bei seiner Anwesenheit bedeutend größere Elektrolytmengen zur Gelbildung erforderlich sind als ohne ihn. Daher ist es ihm möglich gewesen, bei verhältnismäßig viel höheren Konzentrationen als Zsigmondy in Gegenwart von Äther ein rein rotes, auch in der Aufsicht nicht getrübbtes Goldhydrozol ohne Alkalizusatz durch Reduktion mit Acetylen zu erhalten. Ebenso hat Zsigmondy<sup>12)</sup> seine auch im Ultramikroskop nur einen schwachen Lichtkegel zeigenden Goldhydrosole mit Hilfe einer ätherischen Phosphorlösung ebenfalls ohne Alkalizusatz dargestellt.

Als anorganische Schutzkolloide für Elementarhydrosole kommen hauptsächlich in Betracht: Zinnsäure und Kieselsäure. Namentlich die Zinnsäure ist ausgiebig in diesem Sinne verwendet worden, und der schon seit langer Zeit bekannte und technisch hervorragend wichtige Goldpurpur muß in erster Linie genannt werden. Wir haben Zsigmondy<sup>13)</sup> die endgültige Aufklärung seiner Natur als ein Gemisch von rotem Gold und wasserhaltigem Zinndioxyd zu verdanken. Es äußert sich die Schutzwirkung der Zinnsäure derart, daß sie im Verein mit dem Gold dieses befähigt, seine feine Verteilung und somit die rote Farbe auch dann zu bewahren, wenn das Präparat durch Elektrolytwirkung aus dem Hydrosol- in den Gelzustand übergeht, und gleichermaßen wie die Zinnsäure selbst als Hydrogel durch Ammoniakwirkung wieder in das Hydrosol zurückverwandelt zu werden. Mit Hilfe von wasserhaltigem Zinndioxyd sind dann noch eine ganze Reihe von Metallhydrosohlen<sup>14)</sup> dargestellt worden, und die Gewinnung kolloidalen Quecksilbers<sup>15)</sup> ist durch dieselbe überhaupt erst zum ersten Male gelungen. Die in Natriumsilicatlösungen durch hydrolytische Spaltung derselben enthaltene Kieselsäure hat ferner Küspert<sup>16)</sup> benutzt, um bei Gegenwart von Wasserglaslösungen die Hydrosole des Goldes und Silbers darzustellen. Ohne die Schutzwirkung der Kieselsäure wäre es ja gar nicht denkbar, sonst bei einer so hohen Elektrolytkonzentration diese Metallhydrosole zu erhalten.

Die Zahl der verwendbaren organischen Schutzkolloide ist nun bedeutend größer als die der anorganischen, und dabei benutzt man nicht gleichzeitig deren Reduktionsvermögen, so daß der Zusatz eines anderen Reduktionsmittels entbehrlich ist. Es sind zu erwähnen Dextrin (Carey Lea<sup>17)</sup> hat schon durch dieses das Silberhydrozol gewonnen), Gela-

<sup>4)</sup> Ann. Chem. **301**, 29 (1898).

<sup>5)</sup> Chem. und chem.-techn. Vortr. Bd. VI, Heft 5—6, S. 33 (1901).

<sup>6)</sup> J. prakt. Chem. [2] **71**, 358 u. 452 (1905).

<sup>7)</sup> Wiener Monatshefte **26**, 525 (1905).

<sup>8)</sup> H. Schulze, J. prakt. Chem. [2] **32**, 390 (1885).

<sup>9)</sup> Gutbier, Z. anorg. Chem. **32**, 51 u. 106 (1902).

<sup>10)</sup> Stingl u. Morawski, J. prakt. Chem. [2] **20**, 76 (1879).

<sup>11)</sup> Sill. Amer. J. [4] **16**, 381 (1903).

<sup>12)</sup> Zur Erkenntnis der Kolloide (1905) Seite 100.

<sup>13)</sup> Ann. Chim. **301**, 361 (1898.)

<sup>14)</sup> Lottermoser, J. prakt. Chem. [2] **59**, 489 (1899); Samml. chem. u. chem.-techn. Vortr. VI, Heft 5—6, S. 53, 57, 61.

<sup>15)</sup> Lottermoser, J. prakt. Chem. [2] **57**, 484 (1898); Samml. chem. u. chem.-techn. Vortr. VI, Heft 5—6, S. 54.

<sup>16)</sup> Berl. Berichte **35**, 2815, 4066, 4070 (1902).

<sup>17)</sup> Sill. Amer. J. [3] **41**, 482 (1891).

tine<sup>18)</sup> 20), Gummi arabicum<sup>19)</sup>, Agar-Agar<sup>20)</sup>, Phenole und Phenolsäuren<sup>21)</sup> (auch Tannin hat schon Carey Lea<sup>17)</sup> zur Darstellung kolloiden Silbers angewendet) und vor allem Eiweiß und seine Alkalisaltungsprodukte, die von Paal<sup>22)</sup> in ausgiebigstem Maße verwendeten Lysalbin- und Protalbinsäure resp. deren Salze. Die Schutzwirkung des Eiweißes dem Silberhydrosol gegenüber ist wohl zuerst von E. von Meyer und mir<sup>23)</sup> erkannt worden. Paal hat später festgestellt, daß diese Schutzwirkung in gleicher Weise von den Alkalisalzen der genannten Säuren ausgeübt wird, die die Bildung zunächst kolloider Metallsalze ermöglichen, welche mit Alkali kolloide Metalloxyde<sup>24)</sup> geben. Diese wieder werden entweder beim Erwärmen von den Alkalisalzen der Säuren selbst zu kolloidem Metalle<sup>25)</sup> reduziert, oder die Reduktion wird mit Hilfe von Hydrazinhydrat (auch Hydroxylamin) dann bewirkt, wenn die organische Substanz keine Reduktionswirkung mehr ausübt, wie es bei den Platinmetallen<sup>26)</sup> der Fall ist. Paal ist so bis zum Hydrosol des Kupfers<sup>27)</sup> gekommen und hat andererseits auch die Hydrosole von Selen<sup>28)</sup> und Tellur<sup>29)</sup> dargestellt. Interessant ist es übrigens, daß diese Eiweißspaltungsprodukte eine solche Schutzwirkung ausüben, daß es sogar möglich ist, bei Temperaturen bis zu 200° mit Wasserstoff Reduktion von Oxyden zu Metall, wie z. B. beim Kupfer<sup>29)</sup>, oder zu Hydrür, wie beim Palladium, auszuführen.

Indessen stehen diese von Paal ausgeführten pyrochemischen Reaktionen zur Darstellung von kolloiden Elementen durchaus nicht vereinzelt da, vielmehr ist gerade durch eine pyrochemische Reaktion ähnlicher Art von Wöhler zuerst ein Hydrosol des Silbers gewonnen worden zu einer Zeit, zu der allerdings Kolloide noch recht seltene Erscheinungen waren. Wöhler<sup>30)</sup> hat honigsteinsaures resp. citronensaures Silber bei 100° mit Wasserstoff behandelt und dabei einen schwarzen Stoff erhalten, der beim Auswaschen mit Wasser schließlich eine dunkelrotbraune Flüssigkeit ergibt, in der Wöhler honigsteinsaures resp. citronensaures Silberoxydul gelöst glaubte. Viel später erst

ist namentlich von Muthmann<sup>31)</sup> die wahre Natur der braunen Flüssigkeit als eines Hydrosols durch dialytische Versuche und Prüfung der durch Elektrolyte aus der braunen Flüssigkeit erhaltenen Füllungen erkannt worden. Es darf dann weiter nicht unerwähnt bleiben, daß bei der Reduktion mancher Metalle mit Cyankalium oder metallischem Natrium, z. B. beim Schmelzen von WO<sub>3</sub> mit Cyankalium<sup>32)</sup>, ferner bei der Darstellung von amorphem Silicium oder Bor durch Erhitzen von Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> resp. NaBF<sub>4</sub><sup>33)</sup> mit Na, Reaktionsprodukte entstehen, welche beim Auswaschen mit Wasser zur Entfernung der überschüssigen Elektrolyte schließlich durchs Filter gehen, ein Zeichen, daß das reduzierte Metall in den Hydrosolzustand, wenigstens zum Teil, übergegangen ist. Allerdings wirken vielleicht gerade auch die anwesenden Alkalien auf das ohnehin schon höchst fein verteilte Metall in geringem Maße chemisch ein, indem sie es anätzen, d. h. verkleinernd auf die Molenkomplexe einwirken, ein Vorgang, der zu den sekundären Darstellungsmethoden der Hydrosole gehört und dort eingehender zu behandeln ist.

Als letzte zu erwähnende primäre Methode zur Darstellung von Elementarhydrosolen könnte vielleicht die elektrolytische angeführt werden. Theoretisch müßte es wohl möglich sein, auch durch elektrolytische Abscheidung eines Metalles aus einem seiner Salze an der Kathode ein Hydrosol desselben darzustellen, wenn man bedenkt, daß ja hierbei auch nichts weiter vorgeht, als eine Entladung der positiven Kationen an dieser Elektrode, also eine Reduktion. Indessen sind hier Schwierigkeiten vorhanden, offenbar wegen der innigen Berührung des entladenen Metalles mit der Elektrode. Ob ein Versuch Billitzers<sup>34)</sup> als Beweis dienen kann, daß auch eine primäre elektrische Darstellung von Metallhydrosolen möglich ist, läßt sich nicht mit Sicherheit beantworten; er selbst scheint mehr an eine Zerstäubung der Kathode zu glauben. Er elektrolysierte in einem U-Rohre einmal eine 0,004-fach normale HgNO<sub>3</sub>-Lösung bei 220 Volt und 0,2 bis 0,3 Amp., ein anderes Mal eine 0,003fach normale AgNO<sub>3</sub>-Lösung bei 220 Volt und 0,3 bis 0,5 Amp. und erhielt bei dem ersten Versuche an der Kathode eine braune, bei dem zweiten eine dunkelgelbe bis braune Flüssigkeit. Er erkannte gleichzeitig, daß die Versuche um so besser gelingen, je geringer die kathodische Stromdichte, also je größer ceteris paribus die Kathode gewählt wird, d. h. je weiter die einzelnen gleichzeitig entladenen Metallteilchen voneinander entfernt bleiben. Dabei war in keinem Falle die Bildung eines Lichtbogens zu beobachten.

Hier müssen auch die elektrolytischen Zerstäubungen von Elementen Erwähnung finden, welche auch als primäre Darstellungsmethoden von Elementarhydrosolen gelten müssen, da das Element durch Zersetzung eines seiner Ionen entsteht.

<sup>18)</sup> Lobry de Bruyn, Recueil trav. chim. Pays-Bas 19, 236 (1900).

<sup>19)</sup> Gutbier u. Hofmeier, Z. anorg. Chem. 44, 225; 45, 77 (1905); J. prakt. Chem. [2] 71, 358 u. 452; Dissertation Hofmeier (1905).

<sup>20)</sup> Lottermoser, J. prakt. Chem. [2] 71, 296 (1905).

<sup>21)</sup> Henrich, Berl. Berichte 36, 609 und Garbowski, Berl. Berichte 36, 1215 (1903).

<sup>22)</sup> Berl. Berichte 35, 2195 (1902).

<sup>23)</sup> J. prakt. Chem. [2] 56, 242 (1897).

<sup>24)</sup> Paal, Berl. Berichte 35, 2206 u. 2219 (1902).

<sup>25)</sup> Paal, Berl. Berichte 35, 2224 u. 2236 (1902).

<sup>26)</sup> Paal u. Amberger, Berl. Berichte 37, 124 (1904).

<sup>27)</sup> Paal u. Leuze, Berl. Berichte 39, 1550 (1906).

<sup>28)</sup> Paal u. Koch, Berl. Berichte 38, 526 (1905).

<sup>29)</sup> Paal u. Koch, Berl. Berichte 38, 534 (1905).

<sup>30)</sup> Liebigs Ann. 30, 1 (1839).

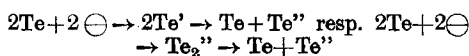
<sup>31)</sup> Berl. Berichte 20, 983 (1887).

<sup>32)</sup> Hans Schulze, J. prakt. Chem. [2] 32, 390 (1885).

<sup>33)</sup> Deville u. Wöhler, Liebigs Ann. 105, 67 (1858).

<sup>34)</sup> Berl. Berichte 35, 1929.

Erich Müller<sup>35)</sup> konnte in Gemeinschaft mit seinen Schülern Schwefel, Selen und Tellur in reinem Wasser schon bei geringer Spannung, schneller bei höherer z. B. 220 Volt von der Kathode zu Hydrosolen zerstäuben. In allen Fällen entsteht dabei die Wasserstoffverbindung des betreffenden Elementes gleichzeitig. Da nun nach den coulometrischen Messungen die Elemente nahezu einwertig in Lösung gehen, so ist kein Zweifel, daß der Vorgang der Zerstäubung nach der Formel z. B.



sich abspielt und nur in ganz untergeordnetem Maße nebenbei die Reaktion



in Betracht kommt.

Von den sekundären Methoden zur Darstellung von Elementarsolen sind in erster Linie die elektrischen Zerstäubungsmethoden zu erwähnen. Zuerst hat Bredig<sup>36)</sup> gezeigt, daß namentlich leicht bei Edelmetallen durch Bildung eines Lichtbogens unter möglichst reinem (Leitfähigkeits-)Wasser die Kathode derart fein zerstäubt wird, daß sich neben wenig gröber zerstäubten Partikeln das intensiv gefärbte Metallhydrosol bildet. Dabei wendete er eine Gleichstromquelle von der Klemmspannung 110 Volt an, schaltete zur Vermeidung von Kurzschluß bei der zunächst nötigen Berührung der beiden Elektroden eine Lampenbatterie oder einen Flüssigkeitswiderstand ein, so daß bei Bildung des Lichtbogens zwischen 2 mm starken Drähten des entsprechenden Metalles 30—40 Volt Bogenspannung und 5—6 Amp. Stromstärke herrschten. So konnte er eine ganze Reihe von Edelmetallhydrosolen, die des Goldes, Platins, Palladiums bis herab zu dem des Cadmiums<sup>37)</sup> darstellen. Quecksilber wurde dagegen nur zu einer grauen Flüssigkeit zerstäubt, welche bald alles Metall wieder absetzte, ein Zeichen, daß offenbar das Quecksilberhydrosol für sich allein ohne Schutzkolloid im höchsten Grade unbeständig ist. Es muß hinzugefügt werden, daß bei der Zerstäubung vieler Edelmetalle, z. B. des Goldes, ein Zusatz geringer Alkalimengen, also eine sehr geringe Vermehrung der Hydroxylionenkonzentration der Lösung, die Bildung des Hydrosols besonders begünstigt, ein Beweis dafür, daß auch gewisse Ionen, die dann denselben Ladungssinn wie das Hydrosol tragen müssen, eine Schutzwirkung auf Hydrosole ausüben können. Zwar lassen sich Haber und Bredig<sup>38)</sup> eine Reihe von Metallen, vor allem Blei und Quecksilber am besten in Alkali des Elektrolyt kathodisch zerstäuben, doch entstehen hierbei, offenbar wegen der zu hohen Elektrolytkonzentration in der Lösung keine Hydrosole, sondern nur gröber zerstäubte Metalle. Ehrenhaft<sup>39)</sup> ist es dann

später gelungen, mit Hilfe der Bredigschen Zerstäubung durch Verwendung von Wasser mit besonders kleiner Leitfähigkeit, auch einige Metalle in Hydrosole zu verwandeln, bei denen es Bredig selbst nicht glückte. Es ist hier das Kupfer zu nennen. Ferner hat Billitzer<sup>40)</sup> die elektrische Zerstäubung dadurch erleichtern können, daß er eine möglichst große, lockere und rauhe Schicht des zu zerstäubenden Metalles, z. B. durch elektrolytische Abscheidung desselben herstellte und dann den Lichtbogen erzeugte. Er konnte auf diese Weise die Hydrosole von Blei, Nickel, Kupfer, ja selbst von Zink und Eisen (ob auch von Aluminium, bleibt zweifelhaft) erhalten.

Für die Darstellung von Elementarhydrosolen, mag sie nun auf primärem oder sekundärem Wege erfolgen, bleibt aber stets eine Grenze bestehen. Elemente, die schon bei gewöhnlicher Temperatur mit merklicher Geschwindigkeit das Wasser zersetzen, werden im allgemeinen als Hydrosole nicht zu erhalten sein, weil ja natürlich die Berührungsfläche des Metalles mit dem Wasser ins Ungemessene wächst. Nur dann sind dieselben wenigstens vorübergehend darstellbar, wenn die Bildung des Elementes mit wesentlich größerer Reaktionsgeschwindigkeit erfolgt, als die Zersetzung des Wassers durch das Metall.

Dagegen ist es wohl möglich, sämtliche Elemente und auch andere Stoffe durch elektrische Zerstäubung in Organosole zu verwandeln. The Svedberg hat hierzu den Weg gezeigt, nachdem vor ihm nur ganz vereinzelt durch Zerstäubung von Metallen unter organischen Flüssigkeiten mit Gleichstrom Erfolge erzielt worden waren. Degen<sup>41)</sup> hat z. B. Platin, Magnesium und Kohlenstoff unter Alkohol zu Solen zerstäuben können. Seinen Metallsolen war aber durch Zersetzung des Dispersionsmittels stets Kohlenstoff in beträchtlicher Menge beigemischt. Auch Burton<sup>42)</sup> hat in dieser Art einige Versuche angestellt.

The Svedberg<sup>43)</sup> hat zwei verschiedene Wege zur Darstellung von Elementarsolen eingeschlagen. Leichter zerstäubbare Elemente konnte er nach einer Modifikation der Bredigschen Methode zu Organosolen zerstäuben. Er setzte nämlich die Stromdichte dadurch beträchtlich herab, daß er nicht zwei Elektroden, sondern eine große Anzahl von solchen anwendete, indem er zwischen zwei Drähte aus schwer zerstäubbarem Material, wie Aluminium oder Eisen, das zu zerstäubende Metall in Form von Folie in das Dispersionsmittel einbrachte. Bei Anwendung einer Klemmspannung von 220 Volt bildet sich eine große Anzahl von Lichtbögen zwischen den Metallteilen aus, während die Stromstärke nur 20—50 Milliamp. und bei Einschaltung eines Kondensators von der Kapazität 0,32 Mikrofarad gar nur 10—15 Milliamp. beträgt. Er erreichte hierdurch, daß die Zersetzung des organischen Dispersionsmittels nur

<sup>35)</sup> Müller u. Nowakowski, Berl. Berichte **38**, 3779; Müller u. Lucas, Z. f. Elektrochem. **11**, 521 (1905).

<sup>36)</sup> Diese Z. **11**, 951 (1898), Anorganische Fermente 1901.

<sup>37)</sup> Z. physikal. Chem. **32**, 127 (1900); Anorganische Fermente 1901.

<sup>38)</sup> Berl. Berichte **31**, 2741 (1898).

<sup>39)</sup> Wien. Anz. **39**, 241 (1902).

<sup>40)</sup> Berl. Berichte **35**, 1929 (1902).

<sup>41)</sup> Dissertation, Greifswald 1903.

<sup>42)</sup> Phil. Mag. [6] **11**, 425 (1906).

<sup>43)</sup> Berl. Berichte **38**, 3616; Arch. f. Kemi usw. **2**, Nr. 14 (1905); Berl. Berichte **39**, 1705; Arch. f. Kemi usw. **2**, Nr. 21, (1906).

eine äußerst geringe blieb. S v e d b e r g konnte so Organosole von Gold, Silber, Platinmetallen endlich bis zu solchen des Zinns gewinnen. Schwer zerstäubbare Metalle müssen zur Erzielung von Organosolen aber noch anders behandelt werden. Es muß hierbei vor allen Dingen die Spannung bedeutend gesteigert werden, bei trotzdem minimaler mittlerer Stromstärke. Dies erreichte S v e d b e r g dadurch, daß er die Sekundärleitung eines Funkeninduktoriums von 12 cm Schlagweite in Parallelschaltung mit einem Glaskondensator von 225 qcm belegter Oberfläche brachte und die Elektroden in ein Gefäß (Schale) tauchte, in dem das Dispersionsmittel und zwischen den Elektroden das zu zerstäubende Metall in granuliertem Zustande sich befand. Hiermit hat er sämtliche Elemente zu zerstäuben vermocht. Besonderes Interesse verdienen hierbei die in eigens hierzu konstruierten Apparaten, in indifferenter Atmosphäre erzeugten Organosole der Alkalimetalle (es diente hier reinsten Äther oft bei stark erniedrigter Temperatur als Dispersionsmittel).

Aber auch auf chemischem Wege kann sekundär aus dem gewöhnlichen kompakten Elemente ein Sol, speziell ein Hydrosol gewonnen werden. Die Methode hat zwar noch nicht die allgemeine Anwendung gefunden wie die elektrische, ist aber besonders technisch durch die ausgezeichneten Arbeiten K u ž e l s <sup>44)</sup> wichtig geworden. Sie beruht darauf, daß man gewisse Metalle, wie die Platinmetalle, Wolfram, Molybdän, Uran, Chrom, Silicium, Bor usw., nachdem sie vorher mit den besten mechanischen Hilfsmitteln, wie Trocken-, Naßmahlen, Schlämmen aufs feinste zerteilt worden sind, und das ist Vorbedingung für das Gelingen der Methode, abwechselnd mit sauren und alkalischen Flüssigkeiten, unter Zwischenschaltung ausgiebiger Waschungen mit Wasser, behandelt hat. Auch dieser Methode hat es nicht an Vorläufern gefehlt. Ich erwähnte schon früher, daß das Auftreten von Hydrosolen beim Auswaschen amorpher mit Cyankalium oder Natrium auf pyrochemischem Wege erhaltener Metalle offenbar durch chemische Einwirkung der bei Wasserzutritt entstehenden Alkalien, also durch eine Anätzung zu erklären sei. Dann hat W e d e k i n d <sup>45)</sup> durch Reduktion von Zirkonkaliumfluorid mit metallischem Kalium und Ausziehen des Reduktionsproduktes mit warmer Salzsäure beim Auswaschen mit Wasser schließlich ein Hydrosol des Zirkoniums erhalten, welches seine Entstehung ohne Zweifel auch der Anätzung des schon mechanisch fein verteilten Metalles durch die Salzsäure verdankt. Indessen spielen doch vielleicht bei sämtlichen Zerstäubungsmethoden, mögen sie nun elektrischer oder chemischer Natur sein, noch andere Faktoren mit, die den Hydrosolzustand bedingen. Es ist mir (und vor mir in ähnlicher Weise J o r d i s <sup>46)</sup>) gelungen<sup>47)</sup>, nachzuweisen, daß bei Ionenreaktionen, durch die ein

schwerlöslicher Körper entsteht, nur dann sich ein Hydrosol bilden kann, wenn eines der reagierenden Ionen (manchmal auch eins oder das andere) bis zu einer gewissen Minimalmenge im Überschuße verbleibt, vorausgesetzt, daß die Konzentration der reagierenden Lösungen ein bestimmtes Maximum nicht übersteigt. Dieses hydrosolbildende Ion spielt ganz gewiß auch bei den Zerstäubungsvorgängen eine hervorragende Rolle. Wenn auch die angewendeten Reagenzien nur in höchst geringem Maße chemisch auf das fein verteilte Metall einwirken, so erzeugen sie doch in der Lösung Stoffe, in denen das Metall in irgend einer Form als Ion vorhanden ist. So würde z. B. die Einwirkung von NaOH auf Si äußerst geringe Mengen von  $\text{SiO}_2$  erzeugen können, in dem vielleicht  $\text{SiO}_3^{4-}$  als Ion fungiert, dann würden wir ein negativ geladenes Hydrosol erhalten. Umgekehrt kann z. B. Säure wie HCl auf Wolfram unter Bildung irgend eines Chlorides in minimaler Menge einwirken, wodurch die Bildung eines wolframhaltigen Kations bedingt wäre, welches eine positive Ladung des Metallkolloides hervorruft. Indessen können dieselben Funktionen wie die eben genannten Ionen auch die  $\text{OH}^-$  und  $\text{H}^+$  übernehmen. Wir hatten ja gesehen, daß eine äußerst geringe  $\text{OH}^-$ -Konzentration ein Platinhydrosol beständig macht. Es verhalten sich in dieser Hinsicht Wolfram usw. gewissermaßen amphoter, da sie sowohl durch eine kleine  $\text{H}^+$ - als eine kleine  $\text{OH}^-$ -Konzentration zur Hydrosolbildung befähigt werden. Wie ich aber schon erwähnte, steht dieses amphotere Verhalten durchaus nicht vereinzelt da, indem man es bei einigen durch Ionenreaktionen entstandenen Stoffen in ganz hervorragend ausgeprägtem Maße wiederfindet. Daß sich offenbar diese Betrachtungsweise auch auf elektrisch dargestellte Hydrosole ausdehnen läßt, ist gewiß nicht von vornherein von der Hand zu weisen, da auch hier ganz ausreichend Gelegenheit zur Ionenbildung gegeben ist. B l a k e <sup>48)</sup> hat dies schon in seiner Betrachtung über das B r e d i g -sche Silberhydrosol ausgesprochen, wenn auch darauf hingewiesen werden muß, daß die von ihm beobachteten Erscheinungen, wie Auftreten einer alkalischen Lösung, Abnahme des Gewichtes der Anode, dann am deutlichsten sich bemerkbar machten, als der Lichtbogen unterbrochen wurde, während B r e d i g im Gegenteil auf die Wirkung des Lichtbogens bedacht war. Nach alledem, kann ich wohl wiederholen, haben wir es bei den Elementarhydrosolen mit einer Stabilisierung durch Ionenwirkung zu tun.

Die Ausdehnung dieser Betrachtung von den Hydrosolen auf die Organosole macht Schwierigkeiten. Zwar hat B u r t o n <sup>49)</sup> aus seinen Versuchen geschlossen, daß negativ geladene Metallkolloide nur in solchen Dispersionsmitteln beständige Sole geben können, welche instande sind  $\text{H}^+$ -Ionen zu liefern, während positiv geladene Sole nur in Medien mit ionisierbarem  $\text{OH}^-$  beständig sein sollen. T h e S v e d b e r g <sup>50)</sup> hat diese Regel aber nicht bestätigen können, indessen hat er gefunden,

<sup>44)</sup> Niedergelegt in deutschen und österreichischen Patentschriften.

<sup>45)</sup> Ch. Ztg. 1906, 1264.

<sup>46)</sup> Sitzungsber. d. phys.-med. Soz. 36, 47 (1904).

<sup>47)</sup> J. prakt. Chem. [2] 73, 374 (1906); Z. physikal. Chem. 60, 451 (1907).

<sup>48)</sup> Sill. Amer. J. 16, 431 (1903).

<sup>49)</sup> Phil. Mag. [6] 11, 425 (1906).

<sup>50)</sup> Nova Acta R. Soc. Ssc. Upsaliensis [4] 2, Nr. 1, S. 104ff.

daß Platin als Sol in dem reinsten überhaupt darzustellenden Äther, also einem vollkommen indifferenten Medium, nur bei sehr tiefen Temperaturen beständig ist, während geringe Zusätze die Stabilität bedeutend erhöhen, so daß die Stabilitätskurve eine Gestalt besitzt, die darauf hindeutet, daß in absolut reinem Äther Platin überhaupt nicht zu einem Sol zerstäubt werden kann. Das Gesetz ist aber nur ein solches der kleinen Zusätze; denn größere Mengen von fremden Stoffen können wieder ein Instabilerwerden der Sole veranlassen. Das ist aber nicht verwunderlich. S v e d b e r g hat Zusätze gemacht, die Ionen liefern können, und da kann es wohl möglich sein, daß eine Konzentration zu finden ist, welche ein Optimum der Stabilität bedingt. Ich möchte hier nur auf meine mit A. R o t h e<sup>51)</sup> und B ö t t c h e r<sup>52)</sup> angestellten Versuche hinweisen, welche zeigen, daß Jodkalium und andere Jodide bei der Verflüssigung von amorphem Jodsilber und Alkalien bei Verflüssigung des Tones ebenfalls bei ganz bestimmten Konzentrationen, welche um so niedriger liegen, je höher die Wertigkeit des mit dem J' oder OH' in die Lösung gelangenden Kations ist, Optima der Hydrosolbildung aufweisen.

Fragt man sich nun nach dem Nutzen, den diese Untersuchungen über die Elementarsole für Wissenschaft und Praxis gezeitigt haben, so ist dieser sehr mannigfacher Art. Was zunächst die Wissenschaft betrifft, so hat der auf dem Gebiete der elektrischen Zerstäubung zuerst tätig gewesene Forscher B r e d i g<sup>53)</sup> die Gesetzmäßigkeiten der katalytischen Eigenschaften einiger seiner Edelmetallhydrosole, der des Platins und des Goldes, dem Wasserstoffsperoxyd gegenüber erforscht hat, und erkannt, daß die Zersetzung des Wasserstoffsperoxyds eine Reaktion erster Ordnung ist, und daß die katalytische Wirkung der Metallhydrosole sich durch gewisse Zusätze (Blutgifte wie KCN, CO, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> usw.) ebenso hemmen läßt, wie die katalytische Wirkung der Fermente und der Blutkatalase. Mit vollstem Recht hat er somit seine Metallhydrosole als anorganische Fermente bezeichnet. Es sind daher die B r e d i g'schen Untersuchungen, die später von anderen noch auf andere Elementarhydrosole ausgedehnt worden sind, von hoher Bedeutung für die Physiologie geworden. Im Zusammenhange hiermit stehen auch Versuche über die katalytische Wirkung des Blutes auf H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> von A. d. J o l l e s<sup>54)</sup>, welcher erkannte, daß diese beim Blute des normalen Menschen in ziemlich engen Grenzen um einen Mittelwert schwankt, sie dagegen bei gewissen Erkrankungen ganz bedeutend unter diesen Mittelwert herabsinkt.

Mineralogie und Chemie haben sich schon seit langer Zeit mit der Frage nach der Ursache der eigenartigen Blaufärbung des natürlichen Steinsalzes beschäftigt. Neuerliche ultramikroskopische Untersuchungen und Vergleiche des natürlich gefärbten Steinsalzes mit einem künstlich durch Natrium gefärbtem Steinsalze, welche von S i e d e n t o p f<sup>55)</sup> ausgeführt wurden, haben es

höchst wahrscheinlich gemacht, daß beide Färbungen durch dieselbe Ursache, nämlich durch ultramikroskopisch kleine, die feinsten Spalten des Steinsalzes erfüllenden Natriumkryställchen bedingt sind. In optischer Beziehung wenigstens verhalten sich beide Präparate gleich. Daß freilich natürlich gefärbtes Steinsalz bei langsamer Erwärmung etwas andere Anlauffarben zeigt, die sich nicht öfters wieder an demselben Stück hervorbringen lassen, wie am künstlichen, daß es sich bei tieferer Temperatur entfärbt als künstlich gefärbtes, daß dieses in Wasser gelöst der Lösung alkalische Reaktion erteilt und jenes nicht, ist namentlich von W ö h l e r und K a s a r n o w s k i<sup>56)</sup> dahin gedeutet worden, daß die Färbungen bei beiden Präparaten verschiedener Natur, beim natürlichen durch organische Beimischungen bedingt sei. Indessen ist der von S i e d e n t o p f geführte optische Beweis der Identität beider Färbungen ausschlaggebend. Die Unstimmigkeiten lassen sich vielmehr recht ungezwungen dadurch erklären, daß im natürlichen Steinsalze sehr wenig Natrium entstanden durch irgend welche Bestrahlung als ein Dissoziationsprodukt von NaCl sich befindet, wobei angenommen werden muß, daß auch freies Cl in äquivalenter Menge darin enthalten ist. Soviel über die befruchtende Wirkung des Studiums der Elementarkolloide auf verwandte Wissenschaften.

Die medizinische Wissenschaft hat rein praktisch dadurch von den Elementarkolloiden Nutzen gehabt, als sie eine ganze Reihe derselben in ihren Arzneischatz aufgenommen hat. Vielleicht wirken dieselben physiologisch ähnlich Bakterien gegenüber, wie die Heilsera, indem sie die Bakterien einhüllen, agglutinieren, hierdurch in ihrer Tätigkeit hemmen und dem Körper dazu verhelfen, sie aus dem Organismus auszustoßen.

Der industrielle Nutzen der Elementarkolloide tritt uns zunächst in der Keramik und Glasfabrikation entgegen. Der Beweis, daß der in diesen Industriezweigen ausgiebig benutzte C a s s i u s'sche Goldpurpur ein Gemisch kolloiden Goldes mit ebensolchem Zinndioxyd ist, ist von Z s i g m o n d y<sup>57)</sup> durch Synthese erbracht worden. Er hat dazu geführt, daß es nun möglich ist, dieses wichtige Präparat in stets gleicher Güte darzustellen. Durch optische Untersuchungen ist es möglich gewesen, zu erkennen, daß sowohl im Goldrubinglase als im Goldhydrosol metallisches Gold die färbende Ursache ist. Auch hier hat sich Z s i g m o n d y unschätzbare Verdienste erworben. Ihm ist es auch möglich gewesen, eine Erklärung für die Entstehung der Färbung selbst zu geben. Er hatte zunächst beobachtet, daß bei seinem Darstellungsverfahren des roten Goldhydrosols mit Formaldehyd, bei großer Reinheit aller Reagenzien namentlich auch von suspendierten Teilchen, der Reaktionsbeginn sehr lange auf sich warten läßt, und man doch nicht unbedingt sicher ist, immer möglichst ungetrübte, rein rote Hydrosole zu erhalten. Da fand er, daß die Reaktion sofort in Gang gebracht wird durch Hinzufügung schon fertig gebildeten Hydrosols<sup>58)</sup>, und daß das sich bildende Hydrosol um so weniger sich trübt, je

<sup>51)</sup> Dissertation 1908.

<sup>52)</sup> Z. f. Chem. u. Industr. d. Koll. Supplementheft 1907, S. IV.

<sup>53)</sup> Anorganische Fermente 1901.

<sup>54)</sup> Münch. Med. Wochenschr. 51, 2083 (1904).

<sup>55)</sup> Verh. d. Deutsch. Physik. Ges. 7, 268 (1905).

<sup>56)</sup> Z. anorg. Chem. 47, 353 (1905).

<sup>57)</sup> Liebigs Ann. 301, 361 (1898).



weniger getrübt das hinzugebrachte Hydrosol ist, also je kleinere Teilchen dasselbe enthält, und je mehr von diesem zugesetzt wird. Es ist also kein Zweifel, daß die Teilchen des hinzugebrachten Hydrosols als Keime fungieren, an denen allein sich die Teilchen des sich bildenden Hydrosols anlagern. Es handelt sich hier offenbar um einen ganz ähnlichen Vorgang wie bei Einleitung der Kristallisation in einer übersättigten Lösung durch Einbringung eines kleinen Krystalles des gelösten Stoffes als Keim. Auch beim Goldrubinglase<sup>58)</sup> haben wir es mit einem solchen Vorgange zu tun. Bringen wir in einen geschmolzenen Glasfluß Gold, so wird dies vollkommen gelöst. Kühlen wir die Masse schnell genug ab, so bilden sich wohl Keime metallischen Goldes; diese bleiben aber infolge der immer größer werdenden inneren Reibung des Glases amikroskopisch klein, bleiben also selbst optisch unerkennbar, da die größte Menge des Goldes eine übersättigte Lösung bildet. Erhitzen wir aber das Glas wieder, so wird die innere Reibung wieder kleiner, und es scheidet sich das gelöste Gold nach und nach an den Goldkeimen ab, diese vergrößernd. Sind die Keime zahlreich und klein genug, wie es bei richtig verlaufender Kühlung der Fall ist, so entsteht beim Wiedererhitzen (dem Anlaufenlassen) das prächtig purpurrot gefärbte fast ungetrübte Goldglas. Sind die Keime dagegen sehr wenig zahlreich, so wachsen diese zu großen Goldteilen an, und das Goldglas erscheint getrübt, lebrig.

Die Anätzungsmethode endlich ist von Kuzel benutzt worden, um Metallhydrosole schwer schmelzbarer Metalle, namentlich von Wolfram, Molybdän usw. und deren Gele herzustellen, welche sich vorzüglich zu Fäden für Metallfadenlampen verarbeiten lassen. Das aus dem Hydrosol durch vorsichtigen Elektrolytzusatz gefällte Gel besitzt nämlich in ausgesprochenster Weise die Eigenschaft der Plastizität. Es läßt sich durch äußerst feine Düsen zu höchst dünnen Fäden pressen, die durch Erhitzung leitend für den elektrischen Strom werden, vollkommen kohlenstofffrei und in allen Teilen von gleicher Dicke sind. Das hat den außerordentlichen Vorteil, daß sie ungemein ausdauernd im Gebrauche in Glühlampen sind (1000 Brennstunden werden garantiert) und auch eine bedeutende Überlastung über die normale Belastung mit 1 Watt pro Normalkerze ungefähr bis 0,3 Watt pro Kerze vertragen, ohne eine dauernde Änderung zu erfahren.

Man sieht, daß die kolloiden Elemente schon eine recht ausgedehnte Anwendung in Wissenschaft und Technik gefunden haben, die gewiß noch einer weitgehenden Ausbreitung fähig ist.

## Der Pulvermönch Berthold 1313 oder 1393.

Von F. M. FELDHAUS-Friedenau.

(Eingeg. d. 16./12. 1907.)

An dieser Stelle<sup>1)</sup> veröffentlichte ich meine Untersuchung über Berthold den Schwarzen

<sup>58)</sup> Z. physikal. Chem. 56, 65 und 77 (1906).

<sup>59)</sup> Zsigmondy, Zur Erkenntnis der Kolloide, Jena 1905, S. 128ff.

<sup>1)</sup> 1906, Heft 11, Seite 465—467.

und hielt mich darin bei der Datierung an die Nachrichten des Kölner Schlossers und Büchsenmeisters Franz Helm, der uns in einer Handschrift des Königlichen Zeughauses in Berlin berichtet: „...wer tz geschitz erdacht vnd erfunden hat, der ist gewessen ain Bernhardinerminch mit namen Bartoldus nigersten ... da man Zelt 1380 Jahr...“

Mit dieser Datierung setzte ich mich zunächst im Gegensatz zu Hansjakob, der in seiner 1891 zu Freiburg i. B. erschienenen Schrift: „Der schwarze Berthold“, die Lebzeit des angeblichen Freiburger Pulvermönchs in die Zeit der drei bekannten Berichterstatter vom Schießpulver, Roger Baco, Albertus Magnus und Marchus Graecus, zu schieben versucht. Hansjakob hat keinen anderen Beweis, als eine oberflächliche Behauptung des Schweizer Theologen Hemmerlin aus dem Jahre 1450 und das Vorkommen des Wortes Büchse in einem nicht genau datierbaren oberrheinischen Gedicht.

Ferner geriet ich in Widerspruch mit dem verdienten Historiker des Schießpulvers, Oskar Guttman in London, der in seinem Prachtwerk „Monumenta pulveris pyrii“ den schwarzen Berthold als eine historisch erwiesene Person im ersten Viertel des 14. Jahrhunderts angenommen hat. Ich habe mich brieflich mit Guttman über diesen streitigen Punkt nicht zu einigen vermocht, und gerade in England hat man gegen meine Ansicht Widerspruch erhoben. The Kynoch Journal brachte im 7. Band Seite 168 aus der Feder von Prof. A. G. Greenhill einen Aufsatz über die von Guttman aufgedundene alte Geschützabbildung aus dem Jahre 1326 und daran anschließend im 8. Band Seite 75 einige weitere Notizen von Guttman und Greenhill. Guttman nimmt dabei auf meine Arbeit über Berthold den Schwarzen in der Zeitschrift für historische Waffenkunde Bezug. Er möchte zu gern für sich die Datierung 1313 im Genter Memorieboek retten. Ich hingegen lege Wert darauf, daß im Genter Memorieboek ehemals 1393 eine Nachricht über die Schießpulvererfindung stand, und daß nachträglich dieses Jahr in 1313 umgeändert wurde. Guttman schrieb mir, Prof. Greenhill habe im letzten Augenblicke in Gent eine der vielen Handschriften des Memorieboek aufgefunden, in dem tatsächlich die Nachricht bei 1313 gestanden habe. Leider konnte ich von Gent aus hierüber keine Bestätigung erhalten. Dagegen hat der Genter Archivar Victor van der Haeghen in seinem „Mémoire sur les documents faux relatifs aux anciens peintres, sculpteurs et graveurs flamands (Brüssel 1899, S. 116—117)“ nachgewiesen, daß das Memorieboek eine keineswegs einwandfreie Quelle ist, und daß keine der Handschriften vor dem Anfang des 15. Jahrhunderts entstanden ist. Man müßte doch also ganz genaue Angaben veröffentlichen und insbesondere das Signum der Handschrift angeben, wenn man das Jahr 1313 retten wollte. Halte ich am Jahr 1380 für die Lebzeit des schwarzen Berthold fest, so kann der Eintrag beim Jahr 1393 wahrscheinlicher gelten als ein Eintrag beim Jahr 1313.

Greenhill hat das Manuskript nicht namhaft gemacht, in dem der Eintrag beim Jahr 1313 stehen soll. Ich nehme deshalb an, daß es sich um