

Referate.

Arbeiten über spezielle experimentelle Kolloidchemie.

Findlay, Alexander, und Creighton, Henry Jermain Maud, Ueber den Einfluß der Kolloide und feinen Suspensionen auf die Löslichkeit der Gase in Wasser. I. Löslichkeit von Kohlensäure und Stickstoffoxyd. (Transactions of the Chemical Society 97, 536—561, 1910.)

Seit vielen Jahren hat das Problem der Absorption von Gasen, ganz besonders von Sauerstoff und Kohlensäure, durch Blut das Interesse der Physiologen in Anspruch genommen. Bezüglich des Sauerstoffs nahm man an, daß die Absorption infolge der Bildung einer Verbindung mit dem Hämoglobin des Blutes zustande käme, während man die Absorption der Kohlensäure der vermeintlichen alkalischen Reaktion des Blutes zuschrieb.

Neuerdings haben jedoch verschiedene Forscher¹⁾ durch verschiedene Mittel die Neutralität des Blutes festgestellt. Bei Betrachtung dieser Ergebnisse erscheint die Annahme, daß dabei die im Blut vorhandenen Kolloide eine wichtige Rolle spielen, nicht unwahrscheinlich.²⁾ Bevor diese Ansicht geprüft werden konnte, war es nötig, den Einfluß verschiedener Kolloide auf die Absorption von Gasen zu studieren. Bis jetzt hat man über diese Frage nur wenig gearbeitet.³⁾ Die Vorversuche haben gezeigt, daß der größeren Absorption von Kohlensäure, welche unter Atmosphärendruck bei Vorhandensein gewisser Kolloide beobachtet wurde, wahrscheinlich eine chemische Wechselwirkung zugrunde liegt.

Um den Einfluß der Kolloide auf die Gaslöslichkeit näher beurteilen zu können, war es notwendig, die Löslichkeit unter einer Reihe von Drucken zu studieren. Um Effekte auszuschließen, welche durch chemische Aktion bewirkt werden, wurden die Absorptionsverhältnisse eines neutralen Gases,⁴⁾ nämlich des Stickoxydes untersucht. Ueber den Einfluß von Eisenhydroxyd, Gelatine, Arsensulfid, Kieselsäure, Dextrin, Stärke, Glykogen, Eiweiß und Serumeiweiß, ebenso von Suspensionen der Kohle und Kieselerde auf die Absorption von Kohlendioxyd und Stickoxyd bei Quecksilberdrucken von ca. 750 mm bis 1400 mm wurden im Jahre 1908—09 Versuche angestellt. Der verwendete Apparat war im wesentlichen derselbe, wie ihn Geffchen gebrauchte. Bezüglich der Einzelheiten desselben sei auf die Originalabhandlung verwiesen.

Bei allen Versuchen betrug die Temperatur, bei welcher die Absorption gemessen wurde, 25°; der Versuchsfehler überschritt nicht $\pm 0,25\%$ und war in den meisten Fällen geringer.

Die Löslichkeit wurde mittels folgender Formel berechnet:

$$\frac{C_1}{C_g} = \frac{\left(\frac{v_1 P}{P+p} \cdot \frac{T}{T_1} \right) \left(\frac{v_2 T}{T_2} \right) \left(\frac{P+p}{P+p-p'} \right)}{V_2} V_1$$

¹⁾ Vergl. R. Hoerber, Pflüger's Arch., 99, 572, (1903). Farkas, ibid., 98, 551, (1903). J. Friedenthal, Verworn's Arch. f. allgem. Physiol., 4, 44, (1904). van Westrenyx, Arch. exp. Path. Pharm. Suppl. 1908, 517.

²⁾ Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. 2, 264, (1908). A. Findlay und W. H. Harby, ibid. 3, 169, (1908).

³⁾ Geffchen, Zeitschr. f. physik. Chem. 49, 208, (1904).

⁴⁾ Vergl. Geffchen l. c. 301.

In dieser Gleichung bedeuten: C_1 die Konzentration des Gases in der flüssigen Phase, C_g die Konzentration des Gases in der gasförmigen Phase, v_1 das Anfangsvolumen des Gases in der Bürette beim Drucke P , v_2 das Endvolumen des Gases in der Bürette beim Drucke $P+p$, T die absolute Temperatur des Versuches (Thermostattemperatur), T_1 die absolute Temperatur des Gases in der Bürette zu Beginn des Versuches nach dem Ablesen von v_1 , T_2 die absolute Temperatur des Gases in der Bürette am Ende des Versuches nach der Messung von v_2 , P den Barometerstand, p Größe des durch das Manometer angezeigten Druckes, p' Gasdruck der Flüssigkeit in der Absorptionspipette bei der Temperatur T , V_1 das Volumen des Gasraumes in der Absorptionspipette bei der Temperatur T , V_2 das Volumen der absorbierenden Flüssigkeit in der Pipette.

Ueber die einzelnen Versuche, Tabellen und Diagramme vergl. die Originalarbeit.

Ein Blick auf die mittels des erhaltenen Zahlenmaterials erhaltenen Kurven zeigt, daß viele Eigentümlichkeiten des Verhaltens der Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeit sich erst ergeben, wenn jene Löslichkeit, nicht wie bisher nur bei einem Drucke, sondern bei verschiedenen bestimmt worden ist.

Die Substanzen, deren Einfluß auf die Löslichkeit der Kohlensäure und des Stickoxyds studiert wurde, könnte man in Emulsoide und Suspensioide einteilen. Zur ersten Klasse gehören: Eisenhydroxyd, Gelatine, Stärke, Glykogen, Eiereiweiß, Serumeiweiß und Kieselsäure; zur letzteren Klasse: Arsensulfid, Kohle und Kieselerde. Dextrin könnte man vielleicht als ein Zwischenglied einer wirklichen Lösung und eines Emulsoids ansehen.

Hinsichtlich der Emulsoide ist ersichtlich, daß unter atmosphärischem Druck Kieselsäure die Löslichkeit von Kohlensäure und Stickoxyd vergrößert; Eisenhydroxyd und Gelatine vergrößern die Löslichkeit der Kohlensäure, vermindern aber die des Stickoxyds, während die andern Emulsoide die Löslichkeit beider Gase vermindern.

Von den Suspensoiden ist Schwefelarsen ohne Einfluß auf die Löslichkeit der beiden Gase, während Kohle und Kieselerde dieselbe vergrößern.

Dextrin endlich verringert die Löslichkeit von Kohlensäure und Stickoxyd.

Betreffs der Natur der Wechselwirkung zwischen Gelatine und Kohlensäure herrscht einige Unsicherheit. Gelatine ist bekanntlich eine amphotere Substanz und mag deshalb sich wie eine schwache Base verhalten. Die Verfasser bezweifeln jedoch, daß diese basische Eigenschaft allein imstande sei, die ganze Zunahme der Löslichkeit zu erklären.

Im Falle des Eisenhydroxyds ist, wie R. Luther und Krsnjavi⁵⁾ gezeigt haben, die Bildung komplexer Ionen wahrscheinlich. Die Entstehung von Eisenkarbonat scheint nach den Arbeiten von Raikow⁶⁾ und Cameron und Robinson⁷⁾ ausgeschlossen.

Bei der Kieselsäure, welche die Löslichkeiten der genannten Gase ebenfalls vergrößert, kann die Erklärung dieses Verhaltens nicht leicht in der Annahme einer chemischen Verbindung liegen, wohl aber in den Erscheinungen der Adsorption.

⁵⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 46, 170, 1906.

⁶⁾ Chem.-Ztg. 31, 87, 1907.

⁷⁾ Journ. Phys. Chemistry 12, 561, 1908.

Löslichkeit, bezogen auf das Wasser in den Lösungen. — Mit Bezug auf die verminderte Wirkung von Elektrolyten und Nichtelektrolyten auf die Löslichkeit von Gasen im Wasser ist die Ansicht ausgedrückt worden⁹⁾, daß die beobachtete Depression durch folgende Annahmen erklärt werden kann: 1. daß das Wasser allein lösend auf das Gas einwirkt und daß diese lösende Kraft nicht beeinflusst wird durch das Vorhandensein des Gelösten, 2. daß die gelösten Moleküle mehr oder weniger Hydrate sind und deshalb den Betrag aktiver Lösungskraft für das Gas vermindern, 3. daß sich das Gas in dem Gelösten, ob wasserfrei oder hydratisiert, nicht löst. Die Verfasser halten das zur Unterstützung der Philip'schen Theorie erbrachte Beweismaterial für unzulänglich und glauben, daß die Löslichkeitskurven, die sie bei höheren Drucken bestimmt haben, die Notwendigkeit zeigen, den Umfang der Forschung in dieser Richtung auszudehnen.

Veränderung der Löslichkeit durch Druck. Alle hinsichtlich des Einflusses von Suspensoiden und Emulsoiden auf die Löslichkeit von Kohlensäure und Stickoxyd gezogenen Schlüsse erweisen sich bei Anwendung größerer Drucke als mehr oder weniger falsch. Nun ist, wie aus den gegebenen Figuren ersichtlich, die Löslichkeit (wie dies auch bei reinem Wasser der Fall ist) nicht unabhängig vom Druck, ebenso sind die Löslichkeitskurven für Lösungen verschiedener Konzentrationen nicht in allen Fällen parallel. Wenn man annimmt, daß der Einfluß von Eisenhydroxyd und Gelatine hauptsächlich durch die Bildung einer chemischen Verbindung von stark hydrolysiertem Charakter bewirkt wird, wäre zu erwarten, daß die Löslichkeitsdruckkurve zuerst (infolge der Hydrolyse) fallen und dann, infolge der Verringerung der Hydrolyse durch Zugabe von Kohlensäure, nahezu horizontal bleiben würde. Dies ist der Verlauf der Kurve bei Anilin und Eisenhydroxyd; er ist bei der schwächer basischen Gelatine noch besser ersichtlich. Die Kurve für Kohlensäure und Kieselsäure würde demnach eine chemische Verbindung anzeigen und man sollte annehmen, daß die Kieselsäure amphoter ist (wofür noch kein anderer Beweis vorliegt), oder daß zwischen der Kiesel- und Kohlensäure eine Reaktion stattfindet, gleich der zwischen der Kieselsäure und der Flußsäure, wobei die entstandene Verbindung stark hydrolysiert erscheint.

Hinsichtlich des Einflusses von Suspensionen von Kohle und Kieselerde (Ton) auf die Löslichkeit von Kohlensäure und Stickoxyd und von der Kieselsäure auf die Löslichkeit von Stickoxyd ersieht man, daß es sich hier um Kurven handelt, ähnlich jenen, die andere Forscher für die Absorption von Gasen oder von aufgelösten Substanzen durch Kohle erhielten. Die Ähnlichkeit wird auch durch die Tatsache bewiesen, daß auch hier die von früheren Bearbeitern für die Adsorptionerscheinungen gefundene allgemeine Be-

ziehung $\frac{C_2}{C_1} = \text{konst.}$ besteht. Hier ist C_2 das Gewicht des Gases, aufgenommen durch das Wasser in 100 ccm der Suspension, und C_1 das Gewicht, aufgenommen durch den suspendierten Körper. x wurde zu 4 gefunden.

In den vorerwähnten Fällen würde daher die vergrößerte Löslichkeit der „Adsorption“ zuzuschreiben sein, begleitet oder nicht begleitet von Absorption. Die Löslichkeitskurven sind in der Form relativ einfach und der Einfluß der Kolloide oder Suspensionen erklärt sich durch Hydrolyse oder durch Adsorption mit oder ohne Absorption.

In diesen Fällen ist die Löslichkeit der Gase bei jedem Druck eine vergrößerte. In den meisten erforschten Fällen jedoch, wo man es mit Emulsionen zu tun hat, wird die Löslichkeit des Gases gerade dann verringert, wenn man die Wassermenge in der Lösung in Betracht zieht. Dies mag in der Annahme einer Bildung von Hydraten seine Erklärung finden. Aber eben bei dieser Annahme bleibt das auffallende Verhalten bei höheren Drucken übrig, das eine Erklärung verlangt. Eine Prüfung der Löslichkeitskurven zeigt, daß es für eine Art von Kolloiden ein sehr genau abgegrenztes Minimum der Löslichkeit gibt, wobei dieses Minimum mehr in konzentrierten als verdünnten Lösungen ausgedrückt ist. In all jenen Fällen muß der Einfluß des Kolloids ein sehr verwickelter sein und zwei Effekte müssen schließlich Platz greifen, der eine eine Verminderung der Löslichkeit bei Druck, der andere eine Vergrößerung bewirkend. In verdünnten Lösungen ist der erstere häufig gar nicht vorhanden oder zu vernachlässigen.

Bezüglich des Faktors, der die Verminderung der Löslichkeit bewirkt, glauben die Verfasser, daß die einfachste Annahme die der Löslichkeit des Gases in der kolloiden Phase ist. Man hat es hier mit zwei heterogenen Systemen zu tun, vergleichbar mit einem Gemenge zweier teilweise mischbaren Flüssigkeiten. Man kann mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen, daß sich das Gas in der Wasser- und der Kolloidphase löst und daß die Löslichkeit in der Kolloidphase nicht mehr dem Henry'schen Gesetze folgt, sondern daß die Löslichkeit weniger schnell zunimmt als der Druck.

Unter solchen Vorbedingungen würde die Löslichkeitskurve nicht länger eine gerade Linie bleiben, sondern müßte mit der Vergrößerung des Druckes fallen. Eine derartige Abweichung vom Henry'schen Gesetze zeigt, daß das Molekulargewicht des Gases im gasförmigen Zustand nicht mehr dasselbe ist und man muß annehmen, daß die Gase in der Kolloidphase ein größeres Molekulargewicht haben, als in der Wasserphase, mit anderen Worten, daß das Gas sich in der Kolloidphase polymerisiert hat.

Donau.

⁹⁾ Besonders durch J. C. Philip, Trans., 91, 711, 1907.

Arbeiten über Emulsionskolloide.

Trunkel, H., Ueber Leim und Tannin. Derselbe, Ueber das optische Drehungsvermögen des Leims. (Biochem. Zeitschr. 26, 458 u. 493, 1910.)

Verfasser hat die Vorgänge studiert, die bei der Einwirkung der Lösungen von Leim und Tannin ineinander stattfinden und zur Entstehung des sogenannten Leimtannates führen. Im Anschluß daran sind eingehende Beobachtungen über die

Zirkumpolarisation des Leimes in wässriger Lösung mitgeteilt.

Es wurde gefunden, daß sich Leim und Tannin aus ihren wässrigen Lösungen quantitativ ausfällen lassen, und vermittelst eines einfachen Titrierungsverfahrens nachgewiesen, daß die gleiche Menge Leim in frisch bereiteter Lösung mehr Tannin zur Fällung erfordert als in 24 Stunden alter Lösung. Im