

für die Tatsache finden, daß solche mittels Seife hergestellte Emulsionen meist entmischt werden, wenn man sie längere Zeit stehen läßt, wogegen bei richtig, also mittels fester Partikel (etwa mit einem basischen Sulfat) hergestellten Emulsionen, sofern kein auf diese letzteren schädlich einwirkender Körper vorhanden ist, eine Entmischung noch niemals beobachtet wurde.

Zusammenfassung: Obwohl eine hohe Viskosität und eine geringe Oberflächenspannung einer Flüssigkeit die Emulgierung von Oel darin erleichtern mögen, kann doch eine

Emulgierung auch in einer Flüssigkeit zustande kommen, die keine dieser Eigenschaften aufweist. Die einzige oder doch hauptsächlich Ursache der Emulgierung scheint vielmehr die Gegenwart kleiner Partikel einer im Emulgierungsmittel unlöslichen Substanz zu sein, die die Oeltröpfchen mit einer Haut umgeben, die sie an der Vereinigung hindert. Damit solche Partikel die Fähigkeit haben, Emulsionen zu bilden, dürfen sie nur eine geringe Tendenz zur Vereinigung miteinander zeigen, müssen leichter von dem Lösungsmittel als von Oel benetzt werden und dürfen nicht kristallinisch sein.

Ueber Emulsionsbildung bei der Vermischung wässriger Lösungen gewisser gelatinierender Kolloide.

Von M. W. Beijerinck, Delft.

(Eingegangen am 19. März 1910)

Vor kurzem habe ich ein Enzym beschrieben¹⁾, welches aus Rohrzucker und aus Raffinose sowohl in Nährlösungen wie in Agarplatten einen nicht diffundierenden, offenbar grobmolekularen Schleim erzeugt, welcher die Polarisationssebene nach links dreht und mit Lippmann's Lävulan verwandt ist. Das Enzym wird durch einige allgemein verbreitete sporenbildende Erdbakterien hervorgebracht, wie *Bacillus mesentericus* (der Heubazillus), *B. megatherium* und besonders *B. emulsionis*, welcher in Rohrzucker selbst allgemein ist. Alle diese Bakterien könnten „Emulsionsbakterien“ genannt werden.

Die Erscheinung ist sehr charakteristisch und besteht darin, daß in Rohrzuckernährlösungen durch die genannten Arten eine ausgesprochene, aus Schleimtröpfchen bestehende weißliche Emulsion entsteht, welche auf und in Agarplatten bis auf Zentimeterentfernung ringsum der Kolonien ebenfalls leicht sichtbar wird. Dieser Schleim ist nicht diffusionfähig, muß deshalb an Ort und Stelle im Agar entstehen, was sicher durch ein Enzym stattfindet. Dieses Enzym wurde Viskosaccharase genannt, und ist vielleicht das erste Beispiel eines außerhalb der Zelle synthetisch wirkenden Enzyms. Daß hier wirklich Synthese stattfindet, folgt aus der Molekulargröße des

Schleimes, welcher biologisch als Wandsubstanz aufzufassen ist.

Die so aufgedeckte Emulsionsercheinung veranlaßt mich, auf eine ähnliche Eigentümlichkeit gewisser anderer, und zwar gelatinierender Körper aufmerksam zu machen, welche ich allerdings schon vor einigen Jahren beschrieben habe²⁾, doch für manchen Leser dieser Zeitschrift neu und nicht ohne Interesse sein dürfte.

1. Die Emulsionsercheinung beim Vermischen wässriger Kolloidlösungen.

Wenn man nicht allzusehr verdünnte Lösungen von Agar und Gelatine in heißem Wasser, z. B. eine 10proz. Gelatine- und eine 2proz. Agarlösung, zu vermischen versucht, bemerkt man, daß dieses trotz längeren Schüttelns niemals vollständig gelingt, sondern daß diejenige Lösung, wovon man die geringste Quantität verwendet hat, als kleine, mikroskopisch nachweisbare Tröpfchen schwebend verbleibt in dem größeren Volum der zweiten Lösung. Oft enthalten die schwebenden Tröpfchen wieder kleinere Tröpfchen der anderen Lösung. Beim Erstarren wird dieser Zustand fixiert, ist dann aber etwas schwieriger zu beobachten, weil das Lichtbrechungsvermögen beider Körper nur wenig verschieden ist und weil dann relative Bewegungen ausgeschlossen sind, welche im

¹⁾ Viscosaccharase, An enzyme, which produces slime from cane-sugar. Proceedings Acad. of Sciences, Amsterdam, Januar 1910, S. 635 and May 1910. Mit Abbildung.

²⁾ Ueber eine Eigentümlichkeit der löslichen Stärke. Centralbl. f. Bakteriologie 2. Abt., 2, 627 (1896).

flüssigen Medium die Differenz deutlicher machen. Allenfalls kann man sich jedoch bei sehr schiefer Beleuchtung von dem beschriebenen Tatbestande überzeugen.

Verwendet man anstatt Agar eine 10proz. Lösung von löslicher Stärke, welche in einer 10proz. Gelatinelösung aufgeschüttelt wird, so wird die Erscheinung noch deutlicher und kann, wie ich das früher beschrieben habe, zur Herstellung eines künstlichen „Zellgewebes“ verwendet werden, worin der „Zellinhalt“ aus Stärke, die „Zellwände“ aus Gelatine bestehen, oder umgekehrt, je nachdem wenig Stärkelösung und viel Gelatine oder viel Stärke und wenig Gelatinelösung vermischt werden.

Ueber das genauere Maß der dabei in Betracht kommenden Mengenverhältnisse belehrt uns eine bemerkenswerte Mitteilung von Wa. Ostwald³⁾, woraus hervorgeht, daß zwischen 74 und 26 Proz. der einen Lösung beide Zustände möglich sind, während nur dann, wenn der Prozentgehalt der einen Lösung unter ca. 26 Proz. verbleibt, diese nur allein als „Inhalt“, das heißt als disperse Phase vorkommen kann.

Weil das spezifische Gewicht einer Stärkelösung höher ist wie das der gleich konzentrierten Gelatine, kann man bei deren Vermischung auch beobachten, wie die aufgeschüttelten Tröpfchen der Stärkelösung beim ruhigen Stehen nach unten sinken und zur Bildung einer ziemlich klaren oberen Gelatineschicht veranlassen.

Vermittelt der Jodreaktion stellt sich heraus, daß die Gelatinelösung zwischen den

³⁾ Beiträge zur Kenntnis der Emulsionen. Koll.-Zeitschrift 6, 103 (1910). Ostwald sagt, die Minimumzahl betrage ca. 22 Proz. Dieses ist jedoch nicht richtig, wie aus folgender Betrachtung hervorgeht. Stapelt man gleiche Kugeln zu einem drei- oder vier-eckigen Stapel aufeinander, wobei eine und dieselbe möglichst dichte Anordnung entsteht, so berührt jede Kugel 12 andere. Bringt man durch die 12 Berührungspunkte Tangentialebenen, so bilden diese zusammen einen regulären Rhomboeder. Stellt man die Seitenlänge dieses Rhomboeders gleich Eins, so wird dessen Inhalt gleich $\frac{16}{9}\sqrt{3}$, während der Inhalt der eingeschriebenen Kugel in dieser Einheit $\frac{8}{27}\pi\sqrt{6}$ wird.

Das Verhältnis beider ist das gesuchte Maß, weil die Rhomboeder genau den Raum ausfüllen. Dieses Verhältnis ist aber $\frac{\pi}{3\sqrt{2}}$, was in Prozenten auskommt auf ca. 74,04 für die Kugelinhalte und ca. 26 für die Zwischenräume. Bei kubischer Aufstapelung wird das gleiche Verhältnis $\frac{\pi}{6}$, also ca. 52 Proz. für die Kugeln und ca. 48 Proz. für die Zwischenräume. (Vgl. hierzu die Notiz Wa. Ostwalds auf S. 64 dieses Heftes.)

Stärketröpfchen eine schwache blaue Färbung annimmt, so daß eine Spur Stärke als wirklich aufgelöst zu betrachten ist. Umgekehrt enthalten die Stärketröpfchen auch ein wenig Gelatine in wirklicher Lösung.

Selbst sehr verdünnte Lösungen gut angefertigter löslicher Stärke⁴⁾, z. B. von 0,1 Proz. und weniger, bleiben in Gelatine emulsioniert.

Mit Agar und Stärke gelingt die Reaktion nicht, offenbar weil sich nicht mehr wie 2 Proz. Agar lösen läßt, welches noch in der Stärkelösung gelöst bleiben kann. Auch dieser Umstand scheint mir sehr bemerkenswert.

Daß die „Emulsionserscheinung“ eine ziemlich unerwartete ist, geht z. B. aus folgender Bemerkung Bütschli's hervor⁵⁾: „Dieses für zwei wässrige Lösungen sehr eigentümliche Verhalten, das mir, offen gestanden, wenig wahrscheinlich vorkam, konnte ich zu meiner Ueberraschung . . . bestätigen.“ Er gibt eine Beschreibung dieser Beobachtungen, ohne den meinigen neue hinzuzufügen und ohne eine Erklärung zu versuchen. Ich glaube, und eben darum erwähne ich Bütschli's Mitteilung, daß, wenn er sich mit diesen Versuchen eingehender beschäftigt hätte, er seiner „Schaumstrukturhypothese“ eine ganz andere Form gegeben und besonders dieselbe nur auf leicht sichtbare mikroskopische Verhältnisse, und nicht auf amikroskopisches Gebiet angewandt haben würde.

2. Erstarren der Emulsionen.

Das Gemisch der zwei Kolloidlösungen, wie Agar und Gelatine, verhält sich beim Erstarren den reinen Lösungen beider Substanzen ganz ähnlich. Doch verdient in dieser Beziehung folgendes bemerkt zu werden.

Einige Beobachter nehmen an, daß der Erstarrungsprozeß einer Gelatine- oder Agarlösung auf die Verschmelzung der kleinen Tröpfchen der dispersen Phase zu größeren beruht, wodurch die tatsächlich beobachtete Vergrößerung der inneren Reibung beim Annähern des

⁴⁾ Die Bereitung geschieht wie folgt: Kartoffelstärke wird mit starker Salzsäure übergossen und einige Zeit in der Kälte aufbewahrt. Nach einigen Tagen oder Stunden, je nach der Salzsäurekonzentration, kann die Stärke beim Kochen mit Wasser sich vollständig klar und durchsichtig lösen und beim Abkühlen porzellanweiß undurchsichtig erstarren. Zur Beseitigung der Salzsäure wird das Präparat mit sehr viel destilliertem Wasser ausgewaschen, woran anfangs ein wenig Natriumkarbonat zugegeben war.

⁵⁾ Untersuchungen über mikroskopische Strukturen (Leipzig 1898), 251.

Erstarrungspunktes zu erklären wäre. Bei unserem künstlichen Gemisch ist jedoch, wenn man sich der Erstarrungstemperatur annähert, von einer solchen Verschmelzung der Tröpfchen nichts zu sehen, grobe und feine Emulsionen erstarren bei gleichen Temperaturen ohne jede bemerkbare Strukturveränderung. Es findet hier, soweit sichere Beobachtungen darüber Aufschluß geben können, nichts Besonderes statt. Ob die Tröpfchengröße gering oder beträchtlich ist und ob diese sich wohl oder nicht ändert, hat auf Erstarrungstemperatur und Viskosität jedenfalls nur einen sehr geringen Einfluß. Die Auffassung, daß das Erstarren gelöster Körper im allgemeinen der Vergrößerung der hypothetischen amikroskopischen Tröpfchen der dispersen Phase parallel gehe oder darauf beruhe, kann ich deshalb zurzeit noch nicht als wahrscheinlich betrachten. Ueberhaupt scheint mir die Hypothese der Emulsionsstruktur der Kolloidlösungen, so wichtig und interessant dieselbe sicher ist, sehr schwach begründet. Nach meiner Ansicht sind konzentrierte Rohrzucker- oder Maltoselösungen physikalisch vollständig vergleichbar mit konzentrierten Gelatine- oder Agarlösungen. So lassen die ersteren sich ebensogut wie die letzteren mit sehr konzentriertem Alkohol als Emulsionen präzipitieren, und doch glaube ich nicht, daß die Chemiker eine Zuckerlösung ohne weiteres als Emulsion auffassen. Warum dieses dann wohl bezüglich Agar, Gelatine oder Stärke geschehen muß, finde ich nicht deutlich. Doch will ich nicht verkennen, daß die mechanische Verkleinerung z. B. einer AgaremulSION in Gelatine schließlich zu einer Art Pseudolösung führen könnte, welche die Struktur einer Lösung eines Emulsionskolloids nach der geläufigen Vorstellung, besitzen könnte. Ob die mit der Krümmung steigende Oberflächenspannung der Tröpfchen an dieser Verkleinerung nicht bald ein Ende stellen sollte, scheint mir jedoch fraglich. Jedenfalls konnte ich beim Kochen meiner Emulsionen, wie lange auch fortgesetzt, die Tröpfchengröße schließlich nicht mehr verringern, immer blieben dieselben grob mikroskopisch

3. Osmotisches Gleichgewicht in den Kolloidgemischen.

Betrachtet man die wasseranziehende Kraft der Tröpfchen inbezug auf ihre Umgebung, so ergibt sich folgendes.

Zunächst muß bemerkt werden, daß eine eigentliche Diffusion bei unseren Versuchen von

der einen in die andere Phase nicht stattfinden kann. Daraus folgt jedoch nicht, daß die relativen Konzentrationen unverändert bleiben sollten. Die Tröpfchen der Stärkelösung oder des Agars, welche in der Gelatinelösung schweben, müssen nämlich mit letzterer im osmotischen Gleichgewicht stehen oder jedenfalls nach einiger Zeit ein solches Gleichgewicht erreichen. So lange sie dieses nicht tun, muß notwendigerweise eine Wasserbewegung stattfinden, welche nach der Gelatinelösung gerichtet ist, wenn darin ein höherer osmotischer Druck herrscht, wie in den Stärke- oder Agartröpfchen, und umgekehrt. Im ersteren Falle müssen die Tröpfchen kleiner, im zweiten Falle müssen dieselben größer werden. Nennen wir eine solche Lösung eine „kritische“, wenn eine der beiden Phasen zu ca. 26 Proz. gegenwärtig ist, so muß, wenn das Volumen der Tröpfchen dieser Phase kleiner wird, unmöglich ein Zustand zu erreichen sein, worin dieser Anteil als disperse Phase hervortritt. Wird das Volum desselben jedoch vergrößert durch Wasserübertritt aus dem Dispersionsmittel in dieselbe, so wird sich das Verhalten umkehren können, denn wir erreichen nun das zwischen ca. 26 Proz. und 74 Proz. gelegene Ostwald'sche Gebiet, wobei beide Phasen einander ersetzen können. Unter Umständen wird dieses zu einer experimentellen Entscheidung bezüglich der Größe des osmotischen Druckes solcher Lösungen führen können.

Im speziellen Falle der löslichen Stärke wird letzteres noch dadurch möglich sein, daß die Tröpfchen einer schwach konzentrierten Stärkelösung ein geringeres spezifisches Gewicht, wie diejenigen einer konzentrierten Gelatinelösung haben können, während wir früher sahen, daß konzentrierte Stärkelösungen viel schwerer wie Gelatine sind. Bei bestimmten Versuchsbedingungen werden also anfangs schwebende Stärketröpfchen nach unten sinken können infolge osmotischer Wasserentziehung.

4. Das Auflösen eines trockenen Kolloides in einer anderen Kolloidlösung.

Läßt man für die eine der beiden Lösungen den zu emulsionierenden Körper selber in trockenem Zustande an deren Stelle kommen, so ändern sich die zur Beobachtung kommenden Erscheinungen etwas. Versucht man z. B. trockene Gelatine in einer Agarlösung durch Erhitzen zu lösen, so stößt man auf Schwierigkeiten, und wie lange man auch das Kochen fortsetzt, niemals bekommt man eine so gleichmäßige

Verteilung, wie beim Schütteln schon vorher dargestellter Lösungen beider Substanzen. Beim Erstarren kann man auch keine gut zusammenhängende Platte bekommen, jedoch nur kleisterartige, unregelmäßig durchfeuchtete Massen, welche aus Klumpen und Kugeln bestehen.

Auch hier muß die Erklärung allerdings teilweise in der Unmöglichkeit der Diffusion des einen Kolloids in das andere gesucht werden. Jedoch sind dabei auch folgende Umstände zu berücksichtigen, welche mit dem Streben nach einem Quellungsgleichgewicht zusammenhängen.

Beim Kontakte z. B. von trockenem Agar mit flüssiger Gelatinelösung wird erstere Substanz der zweiten anfangs Wasser entziehen und dadurch stark aufquellen. Je weiter diese Quellung fortschreitet, desto schwächer wird die saugende Kraft des Agars jedoch werden, und bald wird der Augenblick kommen, daß das Agar die schwache, jedoch nicht ganz fehlende wasseranziehende Kraft der Gelatinelösung nicht mehr überwinden kann. Der Saugkraft des Agars setzen sich in diesem Falle offenbar zwei Kräfte entgegen: der osmotische Druck der 10proz. Gelatinelösung, welcher denjenigen des nur bis ca. 2 Proz. löslichen Agars übertrifft, und zweitens der mechanische Widerstand, welchen die relativ konzentrierte Gelatinelösung auf die Volumvergrößerung des Agars, welche nur mit einer sehr schwachen Kraft stattfindet, ausübt.

Wie außerordentlich klein die Kraft ist, womit 2 Proz. Agar das Wasser zurückhält, geht aus folgender Beobachtung hervor. Wenn man aus einer frisch gegossenen und eben erstarrten Agarlösung ein Stück herausschneidet und dieses biegt, so wird man sehen, daß die leiseste mechanische Krümmung auf der konkaven Seite das flüssige Wasser in kleinen Tropfen heraustreten läßt. Ja die leiseste Berührung einer solchen Platte hat Wasseraustritt zur Folge; die geringste Erwärmung hat einen gleichen Effekt und nach meiner Meinung kann diese Erscheinung Licht werfen auf die Filtration flüssigen Wassers aus allerlei Pflanzenteilen und selbst die Saftsteigung in den Bäumen erklären, wobei allerdings angenommen werden muß, daß das Protoplasma, seiner Struktur nach, mit erstarrtem Agar zu vergleichen ist und die Kontraktilität desselben die für den Wasseraustritt notwendigen lokalen Druckverschiedenheiten hervorruft.

Auf ähnliche Weise wie bei den Lösungsversuchen von Agar in Gelatine oder umge-

kehrt wird man finden, daß Kartoffelstärkekörner, welche beim Verkleisterungsprozesse in reinem Wasser sehr schnell anschwellen (während nur eine Spur der Granulose in Lösung geht) beim Aufkochen z. B. in 10proz. Gelatinelösung, viel weniger quellen, wie sich durch mikroskopische Messung leicht feststellen läßt.

5. Quellungsgleichgewicht und Doppelbrechung.

Obschon die nun zu besprechende Beobachtung nur indirekt mit der Emulsionserscheinung verbunden ist, glaube ich dennoch, daß die Erörterung derselben imstande ist, weiteres Licht auf die vielen hier in Betracht kommenden Fragen zu werfen.

Die oben erörterte wasseranziehende Kraft zwischen den beiden Phasen der Doppelkolloidemulsion besteht ebensogut im flüssigen wie im erstarrten Zustande. Daß dadurch Erscheinungen der Doppelbrechung des polarisierten Lichtes hervorgerufen werden können, ergibt sich aus folgendem Versuche.

Man gieße in eine Glasschale eine dünne Schicht einer konzentrierten z. B. 20proz. Gelatinelösung, man lasse erstarren und schneide aus der Platte ein Stück Gelatine heraus, welches entfernt wird. Das so erhaltene Loch wird nun vollgegossen mit einer verdünnten Gelatinelösung, z. B. eine von 2 bis 5 Proz., und zwar in der Weise, daß man wieder eine ebene Fläche bekommt. Man lasse wieder erstarren und lasse die heterogene Platte einige Zeit stehen.

Wie zu erwarten, entzieht die konzentrierte Gelatine der verdünnten Wasser; die zunächst sichtbare Folge davon ist die Entstehung eines erhabenen Walles neben der Trennungslinie in der 20proz. Gelatine und einer tiefen Einsenkung in der 2prozentigen. Dieses muß offenbar auf Wasserbewegung beruhen, wodurch die konzentrierte Gelatine verdünnt, die verdünnte konzentriert wird, und anscheinend muß dieses so lange fortgehen, bis auf beiden Seiten der Trennungslinie eine gleiche Gelatinekonzentration herrscht, weil erst dann Quellungsgleichgewicht herrschen kann. Die zweite Eigentümlichkeit, welche dabei zur Beobachtung kommt, besteht nun darin, daß die anfangs isotropen Gelatinen verschiedener Konzentration, beide doppelbrechend geworden sind, und zwar entgegengesetzt, so daß sich bezüglich polarisiertem Lichte die eine positiv, die andere negativ verhält. Offenbar ist die Spannungsverschiedenheit, welche infolge der Wasser-

bewegung entstanden ist, die Ursache dieser Doppelbrechung. Es herrscht nämlich in der geschwollenen Gelatine ein Druckzustand, in der eingesunkenen eine Spannung, wie das die für Druck empfindlichen Bakterienarten so überzeugend beweisen, indem dieselben in der Einsenkung parallel, im erhabenen Wall senkrecht auf die Trennungslinie wachsen, wenn man anstatt reiner Gelatine eine geeignete Nährgelatine verwendet.

Nach meiner Meinung handelt es sich hierbei um eine Erscheinung, welche eine Erklärung gibt von sehr vielen Fällen, wobei Doppelbrechung in organischen Strukturen beobachtet wird. Als solche wünsche ich die Stärkekörner anzuführen, welche bekanntlich aus Schichten ungleichen Wassergehaltes bestehen, und eben darin dürfte nach dem Vorstehenden ein ausreichender Grund für ihre Doppelbrechung gelegen sein und die Annahme doppelbrechender, kristallinischer Mizellen, welche Nägeli als notwendig vorausgesetzt hat, überflüssig werden.

6. Schlußbetrachtung.

Wäre der Vergleich der „Emulsionskolloide“ mit den sichtbaren Emulsionen ohne weiteres richtig, dann müßte nach meiner Meinung eine zweiprozentige Gelatinelösung sich ebensogut in eine 20prozentige emulsionieren lassen, wie eine zweiprozentige Agarlösung. Dieses ist jedoch durchaus nicht der Fall: Gelatinelösungen von allen Konzentrationen mischen sich sofort miteinander, obgleich auch hier von Diffusion natürlich keine Rede sein kann. Daß diese Vermischung wirklich stattfindet, kann man leicht feststellen, wenn man die 20prozentige Gelatine darstellt aus Gelatine, welche zuvor mit einem unlöslichen Farbstoff, wie Karmin oder Indigoblau, gefärbt ist; beim Vermischen

der gefärbten Lösung mit der zweiprozentigen ungefärbten wird man sofortige und vollständige Durchdringung der beiden Flüssigkeiten beobachten. Es ist deshalb nicht recht einzusehen, warum eine Gelatinelösung an und für sich dann wohl aus emulsierten „Tröpfchen“ bestehen würde.

Nimmt man mit Wilhelm Ostwald⁶⁾ an, daß bei einer bestimmten unteren Grenze der Tröpfchengröße die Oberflächenspannung abzunehmen beginnt, dann erscheint es nicht berechtigt, das Wort „Emulsion“ noch anzuwenden auf ein Gemisch, worin die disperse Phase aus Tröpfchen besteht, deren Größe unterhalb dieser Grenze gelegen ist. Man ist dabei in ein neues Begriffsgebiet angelangt, und ein neuer Terminus wird notwendig, ebenso wie es notwendig ist, Moleküle und Ionen durch besondere Namen zu bezeichnen.

In einem solchen Sinne betrachtet, ist die neue Auffassung der sogenannten „Emulsionskolloide“, wie dieselbe so klar ausgesprochen und durchgeführt ist in Wo. Ostwald's „Kolloidchemie“, auch für mich annehmbar und der Ausdruck einer sehr fruchtbaren physikalischen Theorie. Sichtbare Emulsionen mögen diese Theorie anschaulich gemacht haben, ihre Eigenschaften sind ganz andere, wie diejenigen, welche die Kolloide charakterisieren. Und wenn es sich herausstellen sollte, daß die Eigenschaften der „Emulsionskolloide“ nur erklärt werden können, wenn man annimmt, daß die Lösungen derselben aus kleinen wasserhaltigen Substanzmengen bestehen, welche im Dispersionsmittel schweben, dann müssen diese Substanzmengen derart charakterisiert sein, daß sie sich prinzipiell von den Tröpfchen der mikroskopischen Emulsionen unterscheiden.

⁶⁾ Grundriß der allgemeinen Chemie, 4. Aufl., 545 (1909).

Ueber die Lösungen des blauen Molybdänoxyds.

Von A. Dumanski.

(Eingegangen am 7. April 1910)

Das blaue Molybdänoxyd gehört noch heute zu den wenig bekannten und untersuchten Verbindungen, obwohl es schon durch J.J. Berzelius¹⁾, C. F. Rammelsberg²⁾ entdeckt und durch W.

Muthmann³⁾ als chemisches Individuum erkannt wurde. Seine Lösungen erhielt man sowohl in kolloidem als auch kristalloidem Zustande. Aber es war unbekannt, ob diese beiden Modifikationen des blauen Oxyds ganz selbständig oder in-

¹⁾ Pogg. Ann. 6, 385 (1887).

²⁾ Pogg. Ann. 127, 290 (1887).

³⁾ Liebig's Ann. d. Chemie 238, 124 (1887).