

verteiletem Graphit zu Schmierzwecken ist nur ein Beispiel. Es wurden Versuche gemacht, fein verteilte Kohle in Brennöl zu suspendieren⁷¹⁾. Die aus Lampenruß hergestellten Tinten und Farben erwarten eine systematische Behandlung vom kolloidchemischen Standpunkt.

⁷¹⁾ Skerrett, Scientific American 123, 526 (1920); Alexander, Journ. Ind. Eng. Chem. 12, 434 (1920).

Zusammenfassung.

1. Es wurde ein Ueberblick über die Literatur über kolloiden Kohlenstoff gegeben.
2. Die allgemeinen kolloiden Eigenschaften von Solen aus amorphem Kohlenstoff und Graphit wurden untersucht.

*Department of Inorganic and Physical Chemistry
The Sir John Cass Technical Institute, London.*

Ein Trübungs-Standard.

Von H. Bechhold und F. Hebler.

(Eingegangen am 23. Juli 1922.)

(Aus dem Institut für Kolloidforschung, Frankfurt a. M.)

Der Ausgangspunkt für diese Untersuchung war der Wunsch des einen von uns, ein Trübungsmaß für Bakterienaufschwemmungen zu erhalten. Der Bakteriologe bemißt die Bakterienmenge, welche er zu irgendeinem Zweck verwendet, nach „Normalösen“; das ist eine Platinöse von 2 mm Durchmesser. Mit dieser nimmt er von einer Agarkultur einen Abstrich und verteilt diese in physiologischer Kochsalzlösung oder in Bouillon. Daß dieses Maß ein überaus ungenaues ist, wird jedem, der auf diese Weise arbeitet, einleuchtend sein. Je nach Wachstum des Bakterienrasens und subjektivem Ermessen können die Differenzen viele hunderte von Prozenten betragen. Der Mangel wird auch von allen Bakteriologen anerkannt und es wurden die verschiedensten Versuche gemacht, dem abzuhelpen. Auch optische Methoden wurden herangezogen, darunter auch nephelometrische; so wurden z. B. von Heckscher¹⁾ Normalaufschwemmungen von Coli-Bakterien hergestellt, die in Formol konserviert wurden und sich nach Heckscher einige Monate halten, wenn man sie vor Gebrauch ordentlich aufschüttelt. Als Nephelometer bedient er sich eines Instruments, welches ein Mittelding zwischen einem Nephelometer und einem Kolorimeter darstellt.

Die Frage der Schaffung eines Trübungs-Standard schien uns aber weit über den speziellen Zweck hinauszugreifen. Für jede Art von Trübungsmessung ist es notwendig, ein einheitliches Trübungsmaß zu besitzen, daß eine unveränderliche, stets reproduzierbare Größe darstellt. Wir erinnern daran, daß der Kolloidforscher in seinen kolloiden Lösungen

stets Trübungen vor sich hat, daß der Immunitätsforscher bei der Agglutination, sowie bei den neueren Lues-Reaktionen (nach Sachs-Georgi und Meineke) den Trübungsgrad des Serums untersucht und daß Trübungen im Serum bereits bei Fiebertemperaturen auftreten (vgl. Kiyotaki²⁾). Auch in der analytischen Chemie hat sich die Messung des Trübungsgrades zur quantitativen Bestimmung äußerst geringer Niederschlagsmengen bereits eingeführt.

Vorbedingung für die Anwendung der Trübung als Maßstab für die genannten Zwecke war die Konstruktion eines leicht handhabbaren, zuverlässigen und genauen Instruments. Ein solches besitzen wir nun in dem Kleinmannschen Nephelometer, welches von der Firma Schmidt & Haensch, Berlin, hergestellt wird.

Kleinmann selbst benutzte seine Nephelometer zur quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure; ihm diente als Standard Fällungen von Phosphorsäure mittelst des Pouget-Chouchak'schen Reagenses. Diese Trübungen besitzen aber eine nur kurze, nach Stunden bemessene Lebensdauer. Sie flocken bald aus und werden damit unbrauchbar. Allerdings hatte Kleinmann auch schon Versuche mit AgCl-, Hg₂Cl₂- und BaSO₄-Trübungen vorgenommen, die ihn aber nicht befriedigten. Die Schwierigkeiten lagen in der Heterodispersität der erhaltenen Sole, andererseits in ihrer geringen Haltbarkeit.

Soll eine Standard-Trübung ihren Zweck erfüllen, so muß sie haltbar und so definiert sein, daß ihre Herstellung jederzeit in gleicher Weise möglich ist.

¹⁾ Heckscher, Compt. rend. de la Soc. de Biol. 85, 378.

²⁾ Kiyotaki, Biochem. Zeitschr. 128, 354—371.

Kraus³⁾ stellte auf die Veranlassung des einen von uns (Bechhold) eingehende Versuche an, welche die Herstellung einer brauchbaren Standard-Trübung zum Ziel hatten, wobei ihm als Dispersionsmittel (auf Vorschlag von Dr. Hans Karplus) Glycerin diene. — Die Ergebnisse seiner Versuche faßte er folgendermaßen zusammen:

A. Haltbarkeit der Trübungen.

1. BaSO₄-Trübungen, ausgehend von BaCl₂ · 2H₂O und äquivalenten Mengen K₂SO₄, Na₂SO₄ (NH₄)₂SO₄. — Die mit diesen Salzen hergestellten Trübungen beginnen nach zwei bis drei Tagen sich langsam zu setzen, am stärksten bei Anwendung von (NH₄)₂SO₄, am wenigsten bei K₂SO₄.

Trübungen, die nach ihrer Herstellung mit einem Tropfen $\frac{1}{10}$ n KOH ganz schwach alkalisch gemacht wurden, waren nicht haltbarer, als ohne KOH-Zusatz.

Am besten haltbar sind BaSO₄-Trübungen, die aus äquivalenten Mengen Hydroxylaminsulfat und BaCl₂ · 2H₂O in Glycerin hergestellt wurden.

Trübungen aus Pyridinsulfat und BaCl₂ waren weniger haltbar.

2. Kalziumphosphat-Trübungen, hergestellt nach dem Schema: CaCl₂ + Na₂HPO₄ = 2NaCl + CaHPO₄ konnten nicht erzielt werden; das Kalziumphosphat sammelte sich als gallertige Masse an der Oberfläche des Glycerins an.

3. CaSO₄-Trübungen aus CaCl₂ + (NH₄)₂SO₄ hergestellt sind nicht haltbar.

4. Kalziumoxalat-Trübungen. Beim Mischen von äquivalenten Mengen CaCl₂ und Oxalsäure in Glycerin tritt eine schwache Trübung erst beim Erwärmen ein. Da jedoch beim Erwärmen von Glycerin mit Oxalsäure schon bei 100° Zersetzung der Oxalsäure erfolgt, bei höherer Temperatur auch das Glycerin zersetzt wird, so scheidet die Kalziumoxalat-Trübung aus. (Allerdings beobachtete Kraus die Bildung eines schönen Kalziumoxalats auch in der Kälte. Die Bildungszeit betrug aber 41 Tage!)

5. Bleiöleat und Bleipalmitat aus äquivalenten Mengen Natriumoleat bzw. -palmitat hergestellt, sind nicht haltbar.

B. Art der Mischung.

Der Trübungseffekt ist unabhängig von der Art der Mischungsfolge (ob die BaCl₂-Lösung

zu der SO₄''-Lösung gegeben wird oder umgekehrt).

C. Einfluß der Temperatur.

Bei einer auf 100° erhitzten Trübung fand Kraus eine Abweichung von 5,55 Proz.; durch Aufbewahren im Eisschrank nur Abweichungen innerhalb der Fehlergrenzen.

Beim Vergleich einer acht Tage alten Trübung mit einer frisch bereiteten stellte er einen um 6,15 Proz. abweichenden Nephelometereffekt fest.

Wir haben diese Ergebnisse etwas ausführlicher geschildert, um zu zeigen, welche Schwierigkeiten sich der Lösung der gestellten Aufgabe entgegensetzen.

Das Ergebnis der Kraus'schen Untersuchungen war eine Standard-Trübung, die er durch Mischen von gleichen Volumina 1/500-moligen Hydroxylaminsulfat-Glycerinlösungen mit 1/500 moligen Bariumchlorid-Glycerinlösungen herstellte. Die Standard-Trübung von Kraus befriedigte weitgehend, war aber mit dem Fehler einer zu geringen Haltbarkeit behaftet. Nach wenigen Tagen begannen die Trübungen abzusetzen. Allerdings ließen sie sich zunächst durch Umschütteln regenerieren; nach 8—14 Tagen waren sie aber unbrauchbar, weil sich der inzwischen gebildete Bodensatz nicht mehr quantitativ aufschütteln ließ.

Die zu lösende Aufgabe war also die, die Sedimentationsgeschwindigkeit (u) auf ein Minimum herabzudrücken. Die Sedimentationsgeschwindigkeit ist nach der Stokes'schen Regel direkt proportional dem Quadrat der Teilchenradien (r), multipliziert mit der Gravitationskonstanten (g) und umgekehrt proportional der Viskosität des Dispersionsmittels (η):

$$u = \frac{g \cdot r^2}{\eta} k.$$

Daraus ergibt sich, daß das Ziel (Herabsetzung von u) auf zwei Wegen zu erreichen ist; einmal durch Verkleinern von r , also Erhöhung des Dispersitätsgrades, zum anderen durch Vergrößerung von η , d. h. Erhöhung der Viskosität des Dispersionsmittels. Die Verwendung von Glycerin als Dispersionsmittel, welche auf einen Rat von Dr. Hans Karplus bereits von Kraus verwendet wurde, bedeutete bereits einen Schritt in der Richtung der Vergrößerung von η . Setzt man $\eta = \infty$, so wird $u = 0$. Dieser ideale Fall ist in Gläsern als Dispersionsmittel realisiert. Diese sind aber nicht verwendbar, da das Nephelometer speziell für den Vergleich von Flüssigkeiten gebaut ist. Um die Viskosität des

³⁾ Unveröffentlichte Arbeiten aus dem „Institut für Kolloidforschung“, Frankfurt a. M.

Glyzerins weiter zu erhöhen, wurde Gelatine zugesetzt. Zur Verwendung gelangte eine besonders reine Gelatine der „Deutschen Gelatinewerke“ in Schweinfurt. Nach orientierenden Versuchen über den Einfluß geringer Mengen gelöster Gelatine auf die Viskosität des Glyzerins, die ergaben, daß 0,8—1 prozentige Lösungen bei Zimmertemperatur gelieren, geringere Zusätze von Gelatine die Viskosität entsprechend erhöhen, wurden Kraus'sche Trübungen mit Gelatinezusätzen hergestellt, die dann auf ihre Haltbarkeit, sowie auf ihren Nephelometereffekt mit folgenden Ergebnissen geprüft wurden.

1. Haltbarkeit.

Trübungen mit 1 Proz. Gelatine sind monatelang haltbar (die Prüfung erstreckte sich über zwölf Monate). Trübungen mit 0,5 Proz. Gelatine hatten nach sieben bis acht Wochen abgesetzt; solche mit noch geringerem Gelatinezusatz waren nur wenige Tage haltbar.

Eine mit 0,75 Proz. Gelatine versetzte Trübung zeigte nach dreimonatigem Stehen unter dem Meniskus eine deutliche Aufhellung.

2. Nephelometereffekt.

1 Proz. Gelatine-Glyzerinlösungen sind mit 1/1000 Mol $BaSO_4$ -Glyzerintrübungen nicht vergleichbar, da sie optisch fast leer sind, die Trübungszunahme durch die Gelatine kann also nicht mehr als 2 Proz. betragen (Meßbereich des Nephelometers). Trotzdem zeigten $BaSO_4$ -Trübungen der angegebenen Konzentration in Glyzeringelatine eine Zunahme des Trübungsgrades im Verhältnis von 100 : 64,5 bzw. 100 : 64,9, die unmittelbar nach der Mischung noch nicht bestand, nach mehrtägigem Stehen aber sogar auf 100 : 46,47 angestiegen war⁴).

Aufschluß über die Ursache dieser Trübungszunahme war von einer ultramikroskopischen Untersuchung zu erwarten. Bei dieser wurde festgestellt, daß die Kraus'sche Standard-Trübung sehr gleichmäßige Primärteilchen von ca. 2μ bis 3μ Größe (nach einer späteren Messung $2,5 \mu$) aufwies, die kaum Agglomerate bildeten. Selbst acht Tage alte, bereits sedimentierende Trübungen enthielten nur sehr wenig Agglomerate. Häufig wurden solche jedoch in den mit Gelatine stabilisierten Trübungen festgestellt, und zwar sowohl dann, wenn der Gelatinezusatz vor, wie auch, wenn er nach Fällung des $BaSO_4$ erfolgt war. Aus diesem Befund wurde der Schluß

gezogen, daß die nach Gelatinezusatz beobachtete Trübungszunahme auf Agglomeration der Primärteilchen zurückzuführen ist.

Aus diesen Gründen bot somit der Gelatinezusatz keinen geeigneten Weg, die Trübung zu stabilisieren, da sie den Nephelometereffekt bedeutend und in nicht leicht zu definierender Weise steigert. Ein weiterer Nachteil des Gelatinezusatzes ist überdies in der durch die hohe Viskosität des Gemisches bedingten umständlichen Handhabung gegeben. Beim Umgießen bleiben leicht Luftblasen im Innern des Mediums zurück, die nur sehr schwer zu entfernen sind.

Die Erhöhung der Viskosität des Dispersionsmediums erwies sich somit nicht als ein geeigneter Weg das erstrebte Ziel zu erreichen.

Anknüpfend an die eingangs angestellte Betrachtung der Stokes'schen Regel blieb also die Verkleinerung von r , d. h. die Erhöhung der Dispersität der dispersen Phase übrig.

Das Standard-Sol.

In neueren Arbeiten berichtet P. P. v. Weimarn über $BaSO_4$ -Alkosole, denen er eine erstaunliche, über Jahre hinaus kontrollierte⁵) Haltbarkeit nachrühmt. Er gibt an, daß die haltbarsten $BaSO_4$ -Sole 50 Proz. Aethylalkohol enthielten.

Es lag nahe, derartige Sole als Standard-Trübung zu benutzen. Durch entsprechende Serienversuche, über die bereits berichtet wurde⁶); gelang es uns, Trübungen von nahezu beliebig abgestufter Dispersität, also auch Intensität und befriedigender Haltbarkeit durch entsprechende Wahl der Komponenten Wasser-Aethylalkohol, Glyzerin-Aethylalkohol, Glyzerin-Propyl- bzw. Isobutylalkohol als Dispersionsmittel zu erzielen.

Die von v. Weimarn gefundene Gesetzmäßigkeit konnte von uns bestätigt werden. Nur liegen für Isobutylalkohol die Verhältnisse nicht ganz so übersichtlich, weil die geringe Löslichkeit von Isobutylalkohol in Glyzerin stört, indem das ganze System empfindlicher wird. Bereits geringe absolute Konzentrationsunterschiede bedingen bedeutende Dispersitätsunterschiede. Außerdem sind die Reaktionen bedeutend temperaturempfindlicher. Dies ist leicht verständlich, wenn man bedenkt, daß Temperaturunterschiede von 10^0 die Löslichkeit von Isobutylalkohol in Glyzerin stark beeinflussen.

⁵) P. P. v. Weimarn, Koll.-Zeitschr. 28, 3.

⁴) Die ausführlichen Daten vgl. bei F. Hebler, Inaug.-Dissertation (Frankfurt 1922).

⁶) H. Bechhold u. F. Hebler, Koll.-Zeitschr. 31, 7 (1922).

Geringer erwies sich der Einfluß des bei der Umsetzung entstehenden Salzes. Es wurde Bariumchlorid und -nitrat, sowie Hydroxylamin, Natrium- und Magnesiumsulfat verwendet. Bei ihrer Verwendung spielt ihre Löslichkeit in Alkohol eine Rolle. Beispielsweise fiel $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ in der Konzentration $3,45 \cdot 10^{-3}$ i. L. dann aus, wenn der Aethylalkoholgehalt auf 70 Proz. gesteigert wurde. Bei Verwendung von Glycerin als Dispersionsmittel konnte eine ungünstige flockende Wirkung des bei der Umsetzung entstandenen Na-, Mg-, $(\text{NH}_2\text{OH})_2$ -Chlorids und Nitrats nicht beobachtet werden, während Wasser-Alkosole mitunter leicht zu Flockungen neigten und nach wenigen Wochen absetzten. (Die Angaben von v. Weimarn werden dadurch nicht berührt, da es sich nach seinen Angaben um Sole mit 50 Proz. Alkohol handelte, deren Haltbarkeit wir bestätigt fanden.)

Ausschlaggebend für die Beschaffenheit des Sols war neben dem Alkoholgehalt das Verhältnis des reagierenden Ba^{++} -Salzes zu dem SO_4^{--} ; insbesondere ein Ueberschuß von Ba^{++} . Wählt man die Konzentrationen so, daß alles vorhandene Ba^{++} und SO_4^{--} sich zu BaSO_4 umsetzt, so erhält man grobe Trübungen. Nach dieser Methode wurde z. B. die Standard-Trübung von Kraus hergestellt. Sobald man aber auf 1 Mol SO_4^{--} zwei oder besser noch mehr Mole Ba^{++} nimmt, erhält man haltbare Sole, die um so disperser zu sein scheinen, je größer der Ueberschuß von Ba^{++} ist. Entgegen den v. Weimarn'schen Angaben konnten indessen durch Ueberschuß von SO_4^{--} keine haltbaren Sole erhalten werden. Ausgehend von diesen Beobachtungen konnten wir weißliche Trübungen, die im Dunkelfeld stark leuchtende Kriställchen aufwiesen, gewinnen bis zu durchsichtigen Solen mit schwacher Opaleszenz, die im Ultramikroskop nicht mehr auflösbar waren; dazwischen alle Uebergänge.

Aus all dem ergibt sich, daß durch Mischung der Glycerinlösung eines SO_4 -Salzes mit dem Ueberschuß eines Ba-Salzes, gelöst in Glycerin bei Gegenwart eines Alkohols, die Herstellung einer sehr konstanten haltbaren Trübung sich ermöglichen ließ. Es handelte sich nunmehr nur noch um die Wahl eines geeigneten Alkohols. Die niederen Alkohole, wie Methyl- oder Aethylalkohol sind zu flüchtig, um eine unveränderliche Trübung zu erzielen. Dieser Mangel haftet dem Isobutylalkohol nicht an, jedoch ist seine Löslichkeit in Glycerin eine recht geringe. Wählt man jedoch die Konzentration des Isobutylalkohols zu niedrig (z. B.

14 Proz.), so fallen die Trübungen zu grobdispers aus. Auch ist begreiflicherweise der Ausfall der Trübung in bezug auf ihre Dispersität außerordentlich abhängig von der Temperatur, da diese ja wieder die Löslichkeit des Alkohols in Glycerin stark beeinflusst. Alle diese Schwierigkeiten wurden vermieden, wenn die Umsetzung von Ba^{++} mit SO^{--} in einer mit Isobutylalkohol gesättigten Glycerinlösung im Thermostaten vorgenommen wurde; durch nachträgliche Glycerinzugabe wurde dann die Ausscheidung von Isobutylalkohol innerhalb weiterer Temperaturgrenzen unterbunden.

Die Herstellung des Standard-Sols gestaltete sich nun folgendermaßen: Durch Lösen von 1,3069 g $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ in 50 ccm Glycerin wurde eine 1/10 Mol Ba^{++} -Lösung erhalten; durch Lösen von 0,6162 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in 50 ccm Glycerin eine 1/20 Mol SO_4^{--} -Lösung. 6 ccm dieser Ba^{++} -Lösung wurden mit 2,5 ccm Glycerin und 1,5 ccm Isobutylalkohol gemischt (Lösung I). Ferner wurden 2 ccm SO_4^{--} -Lösung mit 6,5 ccm Glycerin und 1,5 ccm Isobutylalkohol gemischt (Lösung II). Beide Lösungen wurden dann in mit guten, stanniolumhüllten Korken verschlossenen Gläschen in den auf 25° erwärmten Thermostaten gebracht und bis zum Temperatenausgleich darin belassen. Dann wurde Lösung II auf Lösung I geschichtet. Durch Neigen und sanftes Schütteln wurden alsdann die Lösungen gemischt; mit dem Gemisch wurde alsdann das Gläschen ausgespült, in dem sich Lösung II befunden hatte und durch wiederholtes Umgießen der Mischprozeß beendet. So bildet sich die Trübung langsam aus, während sie durch heftigeres Schütteln beschleunigt wird. Nach erfolgter Durchmischung blieb das Sol noch eine halbe Stunde im Thermostaten.

Wie aus unserer früheren Veröffentlichung hervorgeht⁷⁾, kann man bei gleichem Gehalt aber verschiedener Dispersität der trübenden Substanz zwei Lösungen gleicher Trübung herstellen. Die Teilchengröße der einen muß über $800 \mu\mu$ liegen und ihr entspricht jedesmal eine Trübung, deren Teilchendurchmesser unter $800 \mu\mu$ liegt. Wie aus der damals veröffentlichten Kurve hervorgeht, die wir hier wiederholen, ist der Ast der Kurve, welche die Trübungen unter $800 \mu\mu$ umfaßt, sehr steil, während der andere Ast ziemlich flach verläuft. Für die Frage einer Standard-Trübung bedeutet dies folgendes: Hat

⁷⁾ H. Bechhold u. F. Hebler, Koll.-Zeitschr. 31, 7 (1922).

man eine Trübung, welche aus Teilchen von unter $800 \mu\mu$ besteht, so bedingen bereits kleine Unterschiede in der Teilchengröße bedeutende Veränderungen in der Trübung, die sich für das Geltungsbereich des Rayleigh'schen Gesetzes aus diesem berechnen läßt. Besteht sie jedoch aus Teilchen erheblich über $800 \mu\mu$, so machen kleine Verschiedenheiten in der Teilchengröße für die Stärke der Trübung (von ca. $1,5 \mu$ ab) auf Grund unserer empirischen Kurve nicht allzuviel aus. Hierin unterscheidet sich die Standard-Trübung von dem Standard-Sol. Schon makroskopisch ist der Unterschied der beiden augenfällig. Das Standard-Sol ist im durchfallenden Licht fast klar, zeigt einen gelblichen Ton, während die Standard-Trübung auch im durchfallenden Licht weißlich getrübt erscheint. Im auffallenden Licht zeigt das Standard-Sol eine stark bläuliche weiße Opaleszenz, so daß es bedeutend trüber erscheint als die Standard-Trübung; das Standard-Sol zeigt also alle Merkmale einer höheren Dispersität, was durch die ultramikroskopische Prüfung bestätigt wurde. Im Gesichtsfeld erblickt man zahlreiche winzige Lichtpünktchen, die trotz der Viskosität des Dispersionsmittels Brown'sche Bewegung zeigen. Aus dem Durchschnittswert von 30 Zählungen ergab sich ein Teilchendurchmesser von $92 \mu\mu$, ein Wert, der zweifellos noch zu hoch ist, da das Sol ultramikroskopisch nicht völlig auflösbar ist, somit nur die gröbere Fraktion gezählt wurde. Die mittlere Teilchengröße der Standard-Trübung beträgt hingegen $2,5 \mu$.

Wie sich bei Betrachtung der Kurve ergibt, mußten wir damit rechnen, daß die Standard-Trübung, welche auf dem flach abklingenden Kurvenast liegt, gegen Temperatureinflüsse bei der Herstellung viel unempfindlicher ist als das Standard-Sol, welches auf dem steil abfallenden Kurvenast liegt. Eine Vergrößerung oder Verfeinerung des Korns in sehr weiten Grenzen ($\pm 0,5 \mu!$) verändert den Trübungswert der Standard-Trübung nur unerheblich, während für das Standard-Sol eine Aenderung von nur ca. $\pm 10 \mu\mu$ bereits ebensogroße Aenderungen des Nephelometerwertes bedingt. Anders ausgedrückt heißt das: Bei wiederholten Herstellungen ist der Trübungswert der Standard-Sole nicht immer der Gleiche, infolge der unvermeidbaren Verschiedenheiten bei der Herstellung. Die Standard-Trübung hingegen ist stets genau reproduzierbar (Abweichung $\pm 3,9$ Proz.), nur ist leider ihre Halt-

barkeit ungenügend; sie beginnt sich häufig bereits nach acht Tagen zu verändern. Es ist deshalb erforderlich, das mindestens sechs Monate (nach $7\frac{1}{2}$ Monaten Abweichung — 4,2 Proz.) haltbare Standard-Sol an einer 24stündigen Standard-Trübung zu kontrollieren.

Das Standard-Sol ist etwa dreimal so trüb, wie die Standard-Trübung; es wurde deshalb stets mit Glycerin verdünnt, das einen Gehalt von 15 Proz. Isobutylalkohol besaß. Man kann es auf genau die gleiche Trübung bringen, wie die Standard-Trübung oder auf doppelte Trübung oder auf den halben Wert, je nach Bedarf.

Die Konstanz der Trübung, um dies noch einmal kurz zu resümieren, wurde in folgender Weise festgelegt. Mehrere nach S. 135 unabhängig von einander hergestellte Standard-Trübungen zeigen unter einander gleichen Nephelometereffekt (Abweichung $\pm 3,9$ Proz.); Fehlergrenze des Instruments ± 1 Proz.). Ein nach S. 135 hergestelltes Standard-Sol zeigt gegenüber einer 24stündigen Standard-Trübung auch nach Monaten den gleichen Nephelometereffekt.

Der neue Trübungs-Standard hat uns bereits bei Arbeiten des Instituts wertvolle Dienste geleistet⁸⁾ und dürfte zur Vereinheitlichung aller nephelometrischen Arbeiten zu empfehlen sein⁹⁾.

Zusammenfassung.

Wir bezeichnen als Standard-Trübung eine Trübung, welche $1/1000$ Mol Bariumsulfat enthält; sie wird hergestellt durch Mischung von $1/500$ Mol Hydroxylaminsulfat, gelöst in Glycerin, mit dem gleichen Volumen $1/500$ Mol Bariumchlorid, gelöst in Glycerin. Sie besteht aus Primärteilchen von durchschnittlich $2,5 \mu$ Durchmesser.

Wir bezeichnen als Standard-Sol eine Trübung, welche $1/200$ Mol Bariumsulfat enthält; sie wird hergestellt durch Mischung von Bariumchlorid und Magnesiumsulfat, gelöst in Glycerin-Isobutylalkohol nach den Vorschriften von S. 135. — Es ist etwa dreimal so trüb wie die Standard-Trübung und wird durch Verdünnen mit Glycerin, welche 15 Proz. Isobutylalkohol enthält, auf die Standard-Trübung eingestellt. Das Standard-Sol besteht aus Pri-

⁸⁾ H. Bechhold u. F. Reiner, „Adsorptivdesinfektion usw.“, Zeitschr. f. Hygiene 96, 19 (1922); Kiyotaki, loc. cit.

⁹⁾ Die Firma Schmidt & Haensch (Berlin) liefert von uns geeichtes Standard-Sol.

märteilchen von nicht mehr als $90 \mu\mu$ Durchmesser.

Das Standard-Sol ist mindestens sechs Monate unveränderlich haltbar. Sein Nephelometereffekt wird kontrolliert an einer 24stün-

digen Standard-Trübung, die bei der Reproduktion stets den gleichen Nephelometereffekt aufweist (Abweichung $\pm 3,9$ Proz. bei ± 1 Proz. Fehlergrenze des Instruments), aber nicht mit Sicherheit länger als acht Tage haltbar ist.

Die Theorie der mechanischen Kolloidsynthese.

Von F. Sekera (Wien).

(Eingegangen am 13. Juli 1922.)

(Forschungsinstitut für Techn. Kolloidchemie.)

Jede Dispersionsmethode umschließt zwei Aufgaben. Erstens die Dispergierung des grobdispersen Stoffes bis zu kolloiden Dimensionen und zweitens die Konservierung der kolloiden Zerteilung durch ionische Aufladung der Teilchen.

I. Die mechanische Dispergierung.

Die in der Technik gebräuchlichen Zerkleinerungsmaschinen ermöglichen einen Feinheitsgrad des Mahlproduktes, dem je nach Bauart der Maschine eine gewisse Grenze gesetzt ist, der aber keinesfalls an kolloide Dimensionen heranreicht. Würde man mit Aufwand von viel Geduld den Versuch unternehmen, in einer Achatreibschale irgend ein Pulver bis zur kolloiden Teilchengröße zerkleinern zu wollen, so würde auch das mißlingen. Ueber eine Teilchengröße von etwa $0,01$ mm kommt man nicht hinaus. Bei dieser Größenordnung angelangt, macht sich vielmehr ein eigenartiges Gleiten des Pistils merkbar, als hätte man ein Schmiermittel darunter. Und tatsächlich hat man ein Schmiermittel vor sich; verwendet man doch fein verteilten Graphit als solches zu den verschiedenartigsten Zwecken. Schon die dichte Zusammenlagerung der kleinen Teilchen schließt es aus, daß sie durch gegenseitige Reibung eine weitere Zerkleinerung erfahren. Aus den kantigen, groben Teilchen sind durch die andauernde Reibung immer kleinere Teilchen geworden, die Kugelgestalt angenommen haben, so daß die ganze Masse nichts anderes als ein kompliziertes Kugellager darstellt, wie es dank seines geringen Reibungswiderstandes in der Maschinentchnik vielseitig Verwendung findet.

Weiter konnte man die Erfahrung machen, daß die erreichbare Feinheit des Mahlgutes eine auffällige Abhängigkeit von der Geschwindigkeit der Mahlgorgane der Zerkleinerungsmaschine aufweist. Man erinnert sich des bekannten Versuches mit einer rotierenden Papierscheibe, an deren Peripherie man bei genügend hoher Umdrehungsgeschwindigkeit Metalle zu ritzen ver-

mag. Der Grund ist leicht verständlich: je schneller die Papierscheibe rotiert, um so weniger Zeit hat die Papierfaser einer Deformation nachzugeben, bis sie schließlich bei einer gewissen kritischen Geschwindigkeit die Eigenschaften eines vollkommen starren Körpers annimmt. — Dieser Ueberlegung unbenutzt folgend ist es H. Plauson auf dem Wege empirischer Versuche gelungen, auch den Mahlprozeß durch Erhöhung der Geschwindigkeit der Mahl- oder Schlagorgane über die bisher erreichten Grenzen zu führen und tatsächlich eine kolloide Teilchengröße des Mahlgutes zu erzielen. Mit einer Schlaggeschwindigkeit von etwa 40 m/sek.¹⁾ ist man an der Grenze grobkolloiddispers angelangt und je weiter man die Schlaggeschwindigkeit erhöht, um so weiter dringt man in das kolloide Dimensionsgebiet vor. Dabei konnte die Feststellung gemacht werden, daß jeder Teilchengröße eine kritische Geschwindigkeit, die zur Zerkleinerung erforderlich ist, zukommt. Je kleiner die Teilchen während des Mahlens geworden sind, um so höher ist die zur weiteren Zerkleinerung erforderliche Schlaggeschwindigkeit oder Intensität. Ein ökonomischer Zerkleinerungsprozeß beginnt also mit geringer Intensität und erhöht dieselbe in dem Maße, als die Feinheit des Mahlgutes fortschreitet.

H. Plauson konnte nun weiter feststellen, daß der Mahlprozeß mit viel weniger Kraftaufwand und mit besseren Ergebnissen in Anwesenheit eines Dispersionsmittels vor sich geht. Dem Trockenmahlen wurde das Naßmahlen vorgezogen. Der Verfasser hat nun versucht, diesem empirisch gewonnenen Befund Plauson's auf den Grund zu kommen und gelangte zu den folgenden Ueberlegungen.

¹⁾ Dieser von Plauson angegebene Wert entspricht annähernd für nicht besonders harte Stoffe, hat aber jedenfalls nur für ein ganz bestimmtes Material Geltung, da diese kritische Geschwindigkeit von Stoff zu Stoff verschieden ist.