

Kolloid-Zeitschrift

Zeitschrift für wissenschaftliche und technische Kolloidchemie

(früher „Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide“)

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie

Herausgegeben von

Prof. Dr. Wolfgang Ostwald in Leipzig, Brandvorwerkstraße 77

Erscheint monatlich 1 mal

Verlag von THEODOR STEINKOPFF
Dresden und Leipzig

Preis für den Band M. 16.—

Ueber eine neue Art der Reinigung kolloider Lösungen.

Von G. Wegelin, Dresden.

(Eingegangen am 28. April 1916.)

Bisherige Verfahren. Die meisten Dispersoide sind der Natur ihrer Herstellung nach durch beigemengte molekulardisperse Bestandteile verunreinigt. Zu deren Entfernung wird bis jetzt in weitaus den meisten Fällen die Dialyse verwendet, ein Verfahren welches sich bekanntlich auf die Tatsache gründet, daß gewisse tierische und pflanzliche Membranen die Eigenschaft besitzen, molekulardisperse Bestandteile einer Lösung passieren zu lassen, nicht aber kolloide.

In ihrer einfachsten Form wurde die Dialyse von Graham zuerst verwendet, welcher einen zylindrischen Ring auf der einen Seite mit einer Pergamentmembran überspannte und das so gefüllte Gefäß auf destilliertem Wasser schwimmen ließ. Indem er das Dispersoid in das Gefäß einfüllte, bewirkte er eine Diffusion der molekulardispersen Bestandteile in das destillierte Wasser, was bei wiederholter Erneuerung des letzteren zu einer Reinigung des Dispersoides führte.

Spätere Vorschläge zur Dialyse, welche gemacht worden sind, unterscheiden sich im Prinzip nicht von der Graham'schen Methode. Sie weichen von derselben ab, entweder durch eine andere Art der Handhabung oder durch eine andere Form der Membran oder endlich durch ein anderes Material der Membran. Meistens bezwecken diese Aenderungen eine Steigerung der Leistung des Dialysators, es wird erstrebt, denselben Reinigungseffekt in einer kürzeren Zeit zu erzielen und womöglich mit einer geringeren Menge Waschflüssigkeit.

Allgemein erfolgt die Reinigung eines Kolloides in einem Dialysator umso rascher, je größer die Membran ist im Verhältnis zur Menge des Kolloides und je vollständiger die Erneuerung

der Waschflüssigkeit an der Berührungsfläche Membran-Waschflüssigkeit erfolgt. In höherem Maße als der ursprüngliche Graham'sche Dialysator berücksichtigen diese Faktoren die neueren Dialysatoren von Zsigmondy¹⁾, Kühne²⁾, Mochorowetz, Jordis³⁾ u. A.

Da im Verlaufe der Dialyse an der Grenzfläche Membran-Kolloid eine Verarmung an Verunreinigungen eintritt, welcher durch Diffusion aus dem Innern der zu reinigenden Lösung nur langsam entgegengearbeitet wird, so ist vorgeschlagen worden⁴⁾, dieselbe in dauernder Bewegung zu halten, was jedenfalls zweckmäßig ist und entweder durch ein Rührwerk oder durch einen Gasstrom geschehen kann.

Ein Verfahren, welches die Dialyse in gewissen Fällen ersetzen kann, ist von H. Bechhold ins Auge gefaßt worden. Es gründet sich auf die von diesem ausgearbeitete Gallertfiltration. H. Bechhold⁵⁾ hat gezeigt, daß sich kolloide Lösungen durch Verwendung von Gallertfiltern unter Anwendung höherer Drucke filtrieren lassen. Man könnte deshalb erwarten, daß sich Kolloide ganz allgemein dadurch von Begleitstoffen befreien ließen, daß man zunächst das Dispersionsmittel abfiltrierte und das auf dem Filter verbleibende Gel durch wiederholtes Nachgießen von frischem Dispersionsmittel und Abfiltrieren, nach Art eines Niederschlages auswaschen würde. Da molekulardisperse Anteile

¹⁾ R. Zsigmondy und R. Heyer, Zeitschr. f. anorg. Chem. **68**, 169—187.

²⁾ R. Zsigmondy, Kolloidchemie, 32.

³⁾ E. Jordis, Zeitschr. f. Elektrochem. **8**, 677—678.

⁴⁾ H. Siegfried, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **2**, 1825—1826 (1898).

⁵⁾ H. Bechhold, Zeitschr. f. phys. Chemie **60**, 257.

durch Gallertfilter nicht zurückgehalten werden, wäre die nächstliegende Annahme, daß diese bei genügend wiederholter Anwendung des genannten Verfahrens, sich praktisch vollständig entfernen ließen, so, daß schließlich durch Lösen des gewaschenen Gels in reinem Dispersionsmittel ein reines Kolloid irgend einer gewünschten Konzentration erhalten werden könnte. Eine Hauptschwierigkeit, welche sich indessen bei einem solchen Vorgehen einstellt, hat schon Bechhold wahrgenommen. Es zeigte sich nämlich, daß durch die Filtration eine Anreicherung der Teilchen an dem Filter stattfindet, was je nach dem Charakter des zu filtrierenden Kolloides zu einer mehr oder weniger starken Verstopfung des Filters führen kann, in gewissen Fällen auch zu einer teilweisen Ausflockung des Kolloides. Durch Rührung kann zwar diesem Uebelstande zum Teil begegnet werden, doch zeigte Bechhold⁶⁾ an dem Beispiel einer kolloiden Berlinerblaulösung in Oxalsäure, daß hier sich trotz Rührung bei der Filtration eine dicke Gelschicht auf der Membran abscheidet, welche sich in Wasser und verdünnter Oxalsäure nicht mehr löst. Bechhold führt diese Erscheinung zurück auf die überaus rasche Konzentration an der Filterfläche, welche ein Zusammenballen der Teilchen begünstigt. Derselbe Forscher äußert sich zu der Frage Filtration oder Dialyse folgendermaßen⁷⁾: „Es liegt die Frage nahe, ob man auf Grund der vorigen Darlegung die Dialyse durch die Filtration ersetzen soll. Eine Antwort mit ja oder nein läßt sich hierauf nicht geben, man muß vielmehr von Fall zu Fall wählen.“ Ferner:

„Soweit man überhaupt verallgemeinern kann, soweit also nach beiden Methoden der gleiche Effekt zu erzielen ist, wird die Filtration da den Vorzug verdienen, wo man auf das kolloidfreie Filtrat ausgeht, das man sofort in einer konzentrierten Form erhält, während die Dialyse stets sehr verdünnte Lösungen bietet. — Die Dialyse wird vielleicht eher da anzuwenden sein, wo man den kolloiden Anteil möglichst kristalloidfrei haben will und in der Lage ist, mit fließendem Wasser zu arbeiten, zumal wenn das Kolloid sehr viskös ist. Dieser Vorteil fällt aber nur dann ins Gewicht, wenn es einem auf erhebliche Verdünnung des Schlauchinhaltes nicht ankommt.“

Eigene Versuche: Eine Frage, über die die bisher vorliegenden Versuche noch nicht

in vollem Maße Aufschluß gaben, war die, ob nicht vielleicht das Anreichern der Kolloidteilchen an dem Filter und die von Bechhold beobachtete Erscheinung des Ausflockens sich dadurch vermeiden ließe, daß das abfiltrierende Dispersionsmittel fortwährend durch neues ersetzt würde. Dieses Vorgehen würde also analog sein dem Auswaschen eines Niederschlages auf einem Filter, wobei man dasselbe fortwährend durch Waschflüssigkeit gefüllt erhält. Es läßt sich zwar in einfacher Weise berechnen, daß eine solche Art des Auswaschens länger dauert als eine intermittierende, bei der man das Waschwasser stets vollständig abfließen läßt. Dennoch wäre auf diese Weise ein mehr als genügender Wascheffekt zu erwarten. Voraussetzung wäre, daß das filtrierende Kolloid sich fortwährend mit der kontinuierlich zufließenden Waschflüssigkeit mischen würde und daß dadurch sich ein Verstopfen des Filters und ein Ausflocken vermeiden ließe.

Versuche in diesem Sinne habe ich mit Eisenhydroxydsol angestellt. Zum Unterschied von Bechhold arbeitete ich nicht mit dem von ihm konstruierten Apparat aus Metall, sondern in einem Glasapparat. Die Versuchsanordnung ist schematisch in Fig. 1 angedeutet.

W ist ein Behälter für destilliertes Wasser, welcher sich ca. 3 m oberhalb des Filtrationsapparates befindet. Dieser besteht aus 2 Teilen A und B von kreisrundem Querschnitt und einer zwischen diesen befindlichen siebartig durchbrochenen Glasplatte S.

Alle Teile passen durch Schliff aufeinander. Das Filter, über dessen Herstellung weiter unten näheres gesagt ist, wird durch den Teil A unter Vermittlung eines Kautschukringes auf die Siebplatte gedichtet. Die Pressung erfolgt durch vier Stahlklammern, welche alle Teile des Apparates zusammenhalten. Um ein ungehindertes Abfließen der filtrierenden Flüssigkeit zu bewirken und ein Durchdrücken der Membran zu verhindern, ist zwischen diese und die Siebplatte noch ein gewöhnliches Papierfilter gelegt. h ist ein Hahn, durch welchen der Zufluß der

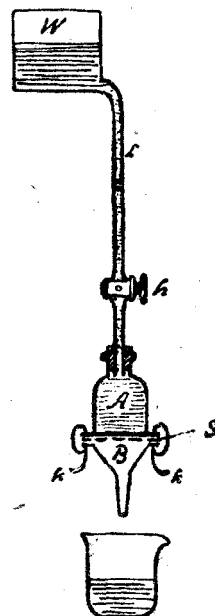


Fig. 1

⁶⁾ H. Bechhold, Zeitschr. f. phys. Chem. 60, 308–311 (1907).

⁷⁾ Ebenda.

Waschflüssigkeit gesperrt werden kann. Das Eisenhydroxydsol, dessen Reinigung beabsichtigt war, wurde in das durch die Membran unten abgeschlossene Gefäß A eingefüllt und dieses durch die Leitung L mit dem Wasserbehälter verbunden. Die nunmehr zu beobachtende Erscheinung war folgende: Einige Zeit floß unten elektrolythaltiges Wasser vollständig farblos ab. Zwischen dem eintretenden Wasser und dem Kolloid bildete sich eine ganz scharf abgegrenzte Trennungsfläche, welche sich in dem Maße, wie unten Wasser abfiltrierte, gegen die Membran hin verschob⁸⁾. Es vollzog sich demnach, trotzdem dauernd Wasser zufloß, eine Konzentration des Sols, welche sich nach kurzer Zeit an dem Filter soweit steigerte, daß dasselbe verstopft wurde und kein Wasser mehr durchließ. Das Ergebnis ist demnach analog dem von Bechhold beim Berlinerblau beobachteten. Eine Reinigung von Kolloiden auf die gedachte Weise wird also in den meisten Fällen nicht möglich sein. Es ändert auch wenig an dem Ergebnis, wenn man die Mündung des zufließenden Wassers näher an die Membran verlegt.

Das Verfahren⁹⁾: Ich habe nun gefunden, daß man Kolloide dennoch in sehr einfacher Weise kontinuierlich auswaschen kann, wenn man die Anordnung so trifft, daß die Waschflüssigkeit nicht in der Richtung der Schwerkraft zufließt, sondern entgegen derselben. Dies ist möglich, wenn man das Gefäß, welches als Behälter für das Kolloid dient, nicht nach unten durch das Filter abschließt, sondern nach oben. Auf diese Weise wird verhindert, daß beim Durchtritt des Waschwassers eine Anreicherung der Teilchen an dem Filter und dadurch eine Verstopfung desselben stattfindet. Der Grund ist natürlich der, daß die Teilchen des Kolloides, welche in weitaus den meisten Fällen spezifisch schwerer sind als die Waschflüssigkeit, in der Richtung nach unten sinken und dadurch von dem Filter ferngehalten werden. Dabei tritt gleichzeitig eine den Waschprozeß fördernde Zirkulation ein. Ehe ich die Form des Apparates beschreibe, wie sie sich auf Grund einer großen Zahl von Versuchen für dieses Verfahren als geeignet erwiesen hat, soll näheres über die verwendeten Filter gesagt werden.

⁸⁾ In Anbetracht des verschwindend kleinen osmotischen Druckes kolloidaler Lösungen ist diese Erscheinung eigentlich sehr begreiflich.

⁹⁾ D. R. P. angem.

1. Das Filter.

Von H. Bechhold¹⁰⁾ stammt der glückliche Gedanke, Filter variabler Porenweite herzustellen durch Anwendung verschieden konzentrierter Gallerten. Solche stellte er her durch Imprägnation von gewöhnlichem Filtrierpapier mit Eisessigkollodium oder Gelatine in Vakuum und Gelatinierung mit Wasser, wenn es sich um Eisessigkollodium handelte, oder mit Formalinlösung, wenn Gelatine in Frage kam. Auf diese Weise werden Filter erhalten, welche je nach der Konzentration der verwendeten Gallertlösung zur Filtration von Kolloiden der verschiedensten Dispersionsgrade Verwendung finden können und welche von Bechhold als Ultrafilter bezeichnet werden. Allerdings bedarf es zur Filtration durch solche Filter eines zum Teil beträchtlichen Druckes, welcher bei den Versuchen Bechholds zwischen 0,5 und 10 Atmosphären schwankte, je nach der Porengröße der verwendeten Filter. Man ist deshalb genötigt, bei der Verwendung der Bechhold'schen Filter Apparate aus Metall anzuwenden. — Aus verschiedenen Gründen, vor allem wegen der weit größeren chemischen Indifferenz, war ich bestrebt, für meine Versuche das Metall durch Glas zu ersetzen. Dies war nur möglich durch die Verwendung von Filtern, welche eine Filtration bei erheblich geringerem Druck ermöglichen als diejenigen Bechhold's. Angaben über die Herstellung derartiger Filter lagen bereits vor von A. Schoep¹¹⁾. Derselbe erhielt Filter von variabler Porengröße und großer Durchlässigkeit, indem er ätheralkoholische Kollodiumlösungen mit Rizinusöl und Glycerin mit geeigneten Verhältnissen mischte, mit solchen Mischungen Gefäße von Reagenzglasform ausgoß und dieselben trocknen ließ. Die dabei erhaltenen Säcke dienten ihm direkt zur Filtration von kolloiden Lösungen. Von dem Glyzeringehalt ist nach Schoep die Porengröße abhängig, und zwar nimmt dieselbe mit steigendem Glyzeringehalt zu. Ich habe nun versucht, nach den Angaben Schoep's durch Aufgießen und Verdunstenlassen auf Glasplatten Filter von flacher Form herzustellen, indessen ist es mir nicht gelungen, selbst bei Verwendung ein und derselben Lösung eine einheitliche Beschaffenheit der Filter zu erzielen. Zwar erhielt ich wiederholt durchaus brauchbare Filter, doch war es mir nicht möglich, dieselben zu-

¹⁰⁾ H. Bechhold, Kolloidstudien mit der Filtrationsmethode, Zeitschr. f. physik. Chem. 60, 257 (1907).

¹¹⁾ A. Schoep, Koll.-Zeitschr. 8, 80.

verlässig zu reproduzieren. Der Hauptübelstand bestand darin, daß die Filter sehr häufig ungenügende Durchlässigkeit aufwiesen. Analoge Wahrnehmungen machte J. G. Ufer¹²⁾, welcher in diesem Laboratorium Versuche zur Herstellung Schoep'scher Filter anstellte. Die Beschaffenheit der Schoep'schen Filter hängt von einer ganzen Reihe zum Teil schwer zu normierender Faktoren ab, so vom Alter der Lösungen, der Art des Verdunstens, der Temperatur, bei der das Verdunsten stattfindet und auch von der Dicke der Schicht, welche wiederum zum Teil von der Art des Aufgießens abhängig ist. Der Einfluß, den das Alter der Lösungen auf die Beschaffenheit der daraus hergestellten Filter ausübt, geht ohne Zweifel zurück auf Zustandsänderungen, welche den Alterungserscheinungen anderer kolloider Lösungen analog sind.

Ansesichts der genannten Schwierigkeiten war das von Bechhold gegebene Prinzip zur Erzielung von Filtern mit zuverlässig abgestufter Porengröße wegen seiner großen Einfachheit besonders verlockend. Alle die oben erwähnten Faktoren, welche bei der Herstellung von Filtern auf ätheralkoholischen Kollodiumlösungen, in hohem Maße deren Eigenschaften bestimmen, kommen hier, weil das Filter durch Gelatinieren und nicht durch Verdunsten hergestellt wird, nicht in Betracht. Unter Beibehaltung des Bechhold'schen Gedankens gelang es mir, durch Verwendung von Eisessigkollodiumlösungen verschiedener Konzentration Filter verschiedener Dichte herzustellen, welche zufolge einer abgeänderten Herstellungsart den Vorzug haben, auch bei verhältnismäßig geringem Drucke eine allen Anforderungen genügende Durchlässigkeit zu besitzen. Je konzentrierter die angewandte Eisessigkollodiumlösung ist, um so kleiner werden, wie schon Bechhold nachgewiesen hat, die Poren der daraus hergestellten Filter. Als Ausgangsmaterial dient 15 prozentige Eisessigkollodiumlösung „Kahlbaum“. In unverdünntem Zustande kann diese Verwendung finden zur Herstellung der feinstporigsten Filter. Häufiger kommen Lösungen von 12, 10 und 7,5 Proz. in Frage. Da mit abnehmender Porengröße die Durchflußgeschwindigkeit natürlich abnimmt, so empfiehlt es sich, jene nicht kleiner zu wählen, als es die Teilchengröße des zu verarbeitenden Kolloides erfordert. Allgemein läßt sich sagen, daß ein aus zehnprozentiger Lösung hergestelltes Filter genügend dicht ist, um in den meisten Fällen Verwendung finden

zu können. Zwischen 7,5 und 15 Proz. kann natürlich, je nach der gewünschten Porengröße, jeder beliebige Prozentgehalt gewählt werden. Eisessigkollodiumlösungen von weniger als 7,5 Proz. lassen sich nicht in der unten beschriebenen Weise verarbeiten, da die daraus hergestellten Filter eine viel zu geringe Festigkeit besitzen würden. Zur Herstellung eines Filters verfährt man wie folgt:

Man verdünnt die 15 prozentige Ausgangslösung, sofern man dieselbe nicht direkt verwenden will, mit soviel Eisessig als nötig ist, um eine Lösung von der gewünschten Konzentration zu erhalten und verrührt so lange, bis eine homogene Mischung entstanden ist. Vor der Verwendung läßt man dieselbe 24 Stunden stehen, verrührt nochmals und gießt nun eine geeignete Menge in Form eines breiten Streifens auf eine sorgfältig gereinigte, trockene Spiegelglasplatte. Man streicht nun die Lösung mit einem 8—9 mm starken Glasstabe, welcher vollständig gerade sein muß, auf der Glasplatte aus, indem man den Stab langsam und gleichmäßig vorwärts bewegt. Hat man eine Fläche ausgestrichen, entsprechend etwa der Größe des gewünschten Filters, so bewegt man nun den Glasstab in entgegengesetzter Richtung, wobei man den Ueberschuß der Lösung vorsich herstreicht. Um eine gleichmäßige Schicht zu erhalten, wird an den Enden des Stabes je ein Streifen Etikettenpapier in einfacher Lage umgeklebt, wodurch zugleich eine für das herzustellende Filter am besten geeignete Dicke der Schicht erreicht wird. Etwa eine halbe Minute nach dem Ausstreichen wird die Glasplatte in eine bereitgehaltene Schale¹³⁾ mit Brunnenwasser getaucht und darin 5—10 Minuten belassen. Das Eisessigkollodium ist nach dieser Zeit vollständig gelatinisiert und das entstandene Filter, welches eine hautartige Beschaffenheit besitzt, kann, nachdem man es in unten zu beschreibender Weise gewaschen hat, ohne weiteres für den in Frage stehenden Zweck verwendet werden. Die in der angeführten Weise hergestellten Filter weisen bei Verwendung derselben Ausgangslösung in ihren Eigenschaften eine sehr befriedigende Gleichmäßigkeit auf, sofern man einem Umstande Rechnung trägt, auf den ganz besonders hingewiesen werden muß. Als Kolloide zeigen nämlich die verdünnten Eisessigkollodiumlösungen ausgesprochene Alterungserscheinungen, welche wahrscheinlich in der Hauptsache in einer Aenderung des

¹²⁾ J. G. Ufer, Dissertat. (Dresden 1915).

¹³⁾ Sehr gut eignen sich für diesen Zweck die bekannten photographischen Entwicklungsschalen.

Dispersionsgrades ihren Grund haben. Die Folge hiervon ist, daß Filter, welche aus länger gelagerten Lösungen hergestellt werden, in der Regel eine andere Durchflußgeschwindigkeit aufweisen als solche aus frischen Lösungen. Dieselbe ist zumeist geringer, und ebenso erfährt die Porengröße häufig eine Verminderung. Diese Verhältnisse können sich umkehren, wenn der zum Verdünnen verwendete Eisessig wasserhaltig ist. Dies kann zur Folge haben, daß der Einfluß des Lagerns sich in einer erhöhten Durchflußgeschwindigkeit äußert¹⁴⁾. Verfährt man so, daß man die Eisessigkollodiumlösungen vor ihrer Verwendung nicht weniger als einen und nicht länger als 8—10 Tage stehen läßt, so erreicht man stets eine vollständig ausreichende Durchflußgeschwindigkeit und ebenso eine geeignete Beschaffenheit der Filter. Für Lösungen von 12 Proz. und darüber kann die angegebene Zeit meist beträchtlich überschritten werden, da bei diesen Alterungserscheinungen weniger auftreten, eine 15 prozentige Lösung hielt sich sogar viele Monate unverändert. Zu beachten ist aber, daß die Aufbewahrung bei kühler Temperatur geschieht, indem eine Steigerung der Temperatur auf die besprochenen Veränderungen, wie zu erwarten ist, einen beschleunigenden Einfluß hat. Um einen Begriff von der Durchflußgeschwindigkeit zu geben, seien nachstehend die Werte angeführt, welche bei Verwendung von Wasser, einem Druck von etwa 0,3 Atmosphären und 10 qcm Filterfläche erhalten wurden. Sowohl hier wie stets in der Folge soll die Art der verwendeten Filter durch den Prozentgehalt der Eisessigkollodiumlösung gekennzeichnet werden, aus denen sie hergestellt wurden und zwar so, daß ein aus zehnprozentiger Lösung hergestelltes Filter kurzweg als ein Zehnprozentfilter bezeichnet wird und entsprechend auch die anderen.

Angewandtes Filter	Durchgeflossene Menge Wasser in ccm pro Minute
15 Proz.	1,3
12 „	2,6
10 „	6,0
7,5 „	13,0

¹⁴⁾ Ich habe versucht, diesen Umstand dazu zu verwerten, um den Filtern ganz allgemein eine größere Durchflußgeschwindigkeit zu verleihen und zu diesem Zwecke die Lösungen längere Zeit unter Zusatz geringer Mengen Wasser erhitzt. In der Tat wurde zumeist eine wesentliche Erhöhung der Durchflußgeschwindigkeit erzielt. Da aber das Verhalten kein einheitliches war und häufig von unübersehbaren Faktoren abhängig zu sein schien, wurde von diesem Vorgehen wieder Abstand genommen.

Die angeführten Zahlen machen keinen Anspruch auf große Genauigkeit; dies hängt damit zusammen, daß die Durchflußgeschwindigkeit selbst bei genau derselben Art der Herstellung des Filters gewissen Schwankungen unterworfen ist, für welche Erscheinung ich bis heute keine zuverlässige Erklärung zu geben weiß. Möglich wäre es, daß gewisse Schwankungen in der Dicke der Filter hierfür verantwortlich zu machen sind. Die nach dem beschriebenen Verfahren hergestellten Filter können nicht getrocknet werden, da sie dabei vollständig zusammenschrumpfen, es ist also nötig, ihre Herstellung stets kurz vor der Verwendung vorzunehmen, da ich auch die Aufbewahrung in feuchtem Zustande nicht empfehlen könnte. An dieser Stelle möchte ich noch auf eine Veröffentlichung von E. Bertarelli¹⁵⁾ hinweisen, worin derselbe Zelluloseazetatlösungen, hergestellt aus sog. Zellit als Ausgangsmaterial für Ultrafilter empfiehlt. Es wäre möglich, daß dieses Material auch für den hier in Frage kommenden Zweck geeignet wäre. Leider mußte ich Versuche in dieser Richtung vorläufig aufschieben, da ich mir zufolge des Krieges keinen Zellit verschaffen konnte und das gewöhnliche Zelluloseazetat des Handels sich als ungeeignet erwies, wie mir schon vor längerer Zeit ausgeführte Versuche gezeigt hatten.

2. Der Apparat*):

Derselbe ist schematisch in Fig. 2 dargestellt. A ist ein Behälter, in welchem das zu reinigende Kolloid Aufnahme findet. Derselbe hat kreisförmigen Querschnitt und schließt oben durch Schliff auf eine siebartig durchlochte Glasplatte P. Zwischen dieser und dem Teil A ist das Ultrafilter M angebracht. Es wird durch die unter Druck stehende Flüssigkeit an die Glasplatte angedrückt; um ein Durchdrücken des Filters an den durchlochten Stellen zu vermeiden, ist zwischen Ultrafilter und Glasplatte noch ein gewöhnliches Filter gelegt, welches zugleich ein ungehindertes Abfließen des Filtrates gestattet. Bei Weglassung desselben würde sich das Ultrafilter so dicht an die Glasplatte legen, daß dadurch die Filterwirkung behindert wäre. Der Teil B dient zum Sammeln der von dem Ultrafilter durchgelassenen Waschflüssigkeit. Er ist ebenfalls auf die Glasplatte aufgeschliffen.

¹⁵⁾ E. Bertarelli, Centr.-Bl. f. Bakt. und Parasitenkunde 76, Abt. I, 463.

*) G. M. 639 761. Eine Firma, welche die Herstellung des Apparates übernimmt, soll in Bälde in dieser Zeitschrift zur Kenntnis gebracht werden.

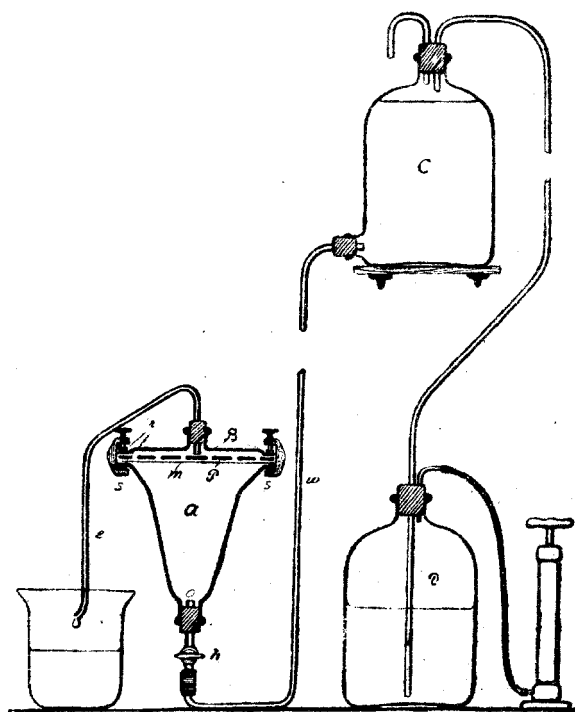


Fig. 2

Die einzelnen Teile werden durch die Schrauben S zusammengehalten. Zwischen Glas und Schrauben befinden sich zwei kräftige Metallringe und auf deren gegen das Glas gekehrten Seite zwei Gummiringe. Durch diese Anordnung wird eine gleichmäßige Verteilung des Druckes bewirkt. Die Metallringe sind in Fig. 2 bei r im Querschnitt zu sehen. Auf die angeführte Art geschah die Dichtung bei den größeren des von mir angewandten Modells, d. h. bei einem solchen von 750 ccm Fassungsraum. Kleinere Modelle von ca. 180 ccm und weniger Fassungsraum wurden statt mit Schrauben, mit Stahlklammern zusammengehalten, welche eine Form haben, wie sie aus Fig. 1 ersichtlich ist (k). Bei diesen ist die Zwischenschaltung von Metallringen nicht nötig, doch können dieselben wegen des geringeren Druckes, den sie ausüben, nur bei kleineren Apparaten Verwendung finden. Auch ist in diesem Falle zur Erzielung einer wirksamen Dichtung nötig, zwischen Ultrafilter und Teil A einen Gummiring einzuschalten, was bei Verwendung der Schrauben nicht nötig ist, da dort zufolge der stärkeren Pressung das Ultrafilter selbst eine tadellose Dichtung bewirkt.

Der Eintritt der Waschflüssigkeit geschieht bei O. Sie durchströmt das Gefäß in einer der Schwerkraft entgegengesetzten Richtung, passiert das Filter unter Mitnahme der molekular-

dispersen Verunreinigungen und verläßt den Apparat durch die Röhre e. Der Druck, unter dem die Waschflüssigkeit eintritt, betrug bei meinen Versuchen ca. $\frac{1}{3}$ Atmosphäre. Er wird in einfacher Weise erzielt durch Hochstellen des Aufbewahrungsgefäßes, welches in Fig. 2 mit C bezeichnet ist. Um das zum Waschen nötige destillierte Wasser in das Aufbewahrungsgefäß zu bringen, kann, soweit die Steighöhe nicht über 3—3,3 m beträgt, eine Glasflasche verwendet werden, welche man nach Art eines Heronsballes benützt. Zur Erzeugung des nötigen Druckes verwendet man zweckmäßig eine Automobilpumpe. Man vermeide es, durch zu rasches Pumpen den Druck zu sehr zu steigern, da sonst ein Platzen des Gefäßes eintreten kann. Bei meinen Versuchen betrug der Fassungsraum sowohl des Aufbewahrungsgefäßes als auch des Druckgefäßes (C und D Fig. 2) ca. 30 l. Zweifellos würde sich als Druckgefäß sehr gut ein Steinzeugballon eignen, wie solche in der Technik als sog. Pulsometer Verwendung finden. In diesem Falle könnte statt der Pumpe eine mit Maximalventil versehene Preßluftbombe Verwendung finden.

3. Handhabung des Apparates.

Um den Apparat in Tätigkeit zu setzen, verfährt man wie folgt:

Man legt den Teil B mit dem Tubus nach unten auf den Tisch und darauf die Glasplatte P. Diese bedeckt man mit einem gewöhnlichen Papierfilter, welches so groß gewählt wird, daß es nach Zusammensetzung des Apparates von der Schlifffläche überall etwa 3 mm absteht. Würde dasselbe größer gewählt, so wäre beim Verschrauben des Apparates ein Brechen zu befürchten. Auf dieses Filter wird nun das Kollodiumfilter aufgelegt und zwar so, daß es die Glasplatte vollständig bedeckt. Wird ein kleines Modell des Apparates verwendet, welches mit Klammern zusammengehalten wird, so legt man zur Dichtung auf das Ultrafilter noch einen Gummiring von demselben äußeren Durchmesser wie demjenigen der Glasplatte und einer Breite von nicht mehr als 2 mm. Nach der angeführten Art der Vorbereitung setzt man nunmehr den Teil A genau zentrisch auf und verschließt entweder mit den Schrauben und dazwischengelegtem Metall und Gummiring¹⁶⁾, wenn es sich um einen größeren Apparat handelt, oder einfach mit den Klammern, wenn ein kleiner in Frage kommt. Die überstehenden Teile des

¹⁶⁾ Vgl. S. 229.

Filters streicht man mit einem scharfkantigen Gegenstande ab. Schließlich füllt man den Apparat mit destilliertem Wasser und schließt ihn mittelst des Hahnes *h* an die Leitung *w* des Waschwassers. Vor dessen Verwendung zur Reinigung eines Kolloides muß das Filter mindestens $\frac{1}{2}$ Stunde, besser eine Stunde gewaschen werden, indem man den Hahn so reguliert, daß die Waschflüssigkeit mit mäßiger Geschwindigkeit durchtritt. Das im Apparat befindliche destillierte Wasser wird erst unmittelbar vor der Einfüllung des Kolloides entleert. Dabei vermeidet man es, den Apparat zu sehr zu neigen, da sonst durch die Saugwirkung des austretenden Wassers das Filter reißen kann. Das Kolloid wird bis zum Rande des Apparates eingefüllt. Dann wird *A* durch den mit Hahn versehenen Stopfen verschlossen. Beim Einpassen des Stopfens bleibt der Hahn geöffnet, damit die verdrängte Flüssigkeit austreten kann, er wird aber verschlossen, ehe durch die unmittelbar beginnende Filterwirkung Luft in den Apparat gelangt. Man schließt den Apparat an die Druckleitung *w* an und läßt die Waschflüssigkeit mit geeigneter Geschwindigkeit durchtreten. Diese richtet sich nach der Art des zu reinigenden Kolloides. Die Durchflußgeschwindigkeit, welche das Filter gegenüber reinem Wasser aufweist, wird nämlich durch das Kolloid selbst herabgemindert, am meisten durch typische Emulsionskolloide, in geringerem Maße durch Suspensionskolloide. Natürlich spielt auch die Konzentration eine Rolle in dem Sinne, daß eine Steigerung derselben verringern auf die Durchflußgeschwindigkeit wirkt. Ein zu rascher Durchtritt des Waschwassers kann störende Erscheinungen zur Folge haben, indem dies ein Anreichern der Teilchen an dem Filter bewirkt. Die dadurch bedingte Konzentrationsverschiebung gleicht sich zwar bei Suspensionskolloiden meist wieder aus, wenn vorübergehend der Durchfluß abgestellt wird. Bei Emulsionskolloiden kann die Erscheinung ein Verstopfen der Filterporen und damit eine starke Verminderung der Durchflußgeschwindigkeit zur Folge haben, so daß in einem solchen Falle der Waschprozeß zu langsam verläuft. Diese Nachteile können vermieden werden, wenn der Hahn *h*¹⁷⁾ gleich von Anfang

an auf eine geeignete Geschwindigkeit reguliert wird, welche man bei geringer Übung leicht zu beurteilen lernt. Da bei Suspensionskolloiden, welche ja meistens gefärbt sind, sich das Verhalten mit dem Auge verfolgen läßt, so ist bei diesen die Beurteilung besonders leicht. Das Fortschreiten des Waschprozesses läßt sich in einfacher Weise durch qualitative ev. nephelometrische Prüfung des austretenden Waschwassers auf einen der verunreinigenden Ionenbestandteile verfolgen. Beim Auseinandernehmen des Apparates kommt es vor, daß die Siebplatte etwas fest an dem Teil *A* haftet. Sie läßt sich aber stets leicht loslösen, wenn man den Teil *A* mit der Siebplatte nach unten in der Hand hält und diese vorsichtig gegen eine Tischkante klopft. Werden mehrere Apparate zugleich an dieselbe Leitung angeschlossen, so tut man gut, ein Rohr von *T* Form an jeden Apparat anzuschalten. Indem man dasselbe so lang wählt, daß die obere Biegung den Apparat um ein Geringes überragt, vermeidet man, daß der Inhalt der verschiedenen Apparate sich vermischen kann, im Falle einmal die Vorratsflasche für Waschflüssigkeit leer gelaufen sein sollte.

4. Anwendbarkeit des Verfahrens.

Das beschriebene Reinigungsverfahren ist von mir bereits an einer Reihe von Kolloiden ausprobiert worden. Dasselbe hat sich sehr gut bewährt zur Reinigung kolloider Lösungen von: Antimonsulfid, Molybdänsulfid, Arsentrisulfid, Gold nach Zsigmondy, Gold nach Dörinckel, Palladium nach Paal, Silber nach Paal, Kieselsäure, Eisenhydroxyd nach Krecke, Eisenhydroxyd nach Graham, Aluminiumhydroxyd, Vanadinsäure nach Biltz, Indigo, ferner von Blutserum und Hühner-eiweiß.

Nach meinen bisherigen Erfahrungen läßt sich bei den meisten der angeführten Kolloide die Reinigung ohne jede besondere Maßregel durchführen, wenn man nur dafür sorgt, daß die Durchflußgeschwindigkeit nicht zu groß¹⁷⁾ ist. Einige weitere Vorsichtsmaßregeln haben sich als notwendig erwiesen bei Eisenhydroxydsol nach Graham, bei der Kieselsäure und beim Blutserum. Dieselben bezwecken zur Hauptsache ein Verstopfen des Filters durch flockenartige Teilchen zu verhindern, welche in den genannten Solen je nach den Herstellungs-

man sich hiergegen durch Anbringung eines dünnen Gummibandes.

¹⁷⁾ Vergl. vorangehenden Abschnitt.

¹⁷⁾ Man vermeide es, die Durchflußgeschwindigkeit durch einen Quetschhahn zu regulieren, da man nie eine befriedigende Konstanz erzielt, indem bei einem solchen stets ein Verquellen eintritt. Da bei einem Glashahn der drehbare Teil durch den Druck gelegentlich seitlich herausgedrückt wird, so sichert

bedingungen vorhanden sein können; sie sind unten aus den entsprechenden Herstellungsverfahren (S. 233 ff.) zu ersehen.

Die Zeit, welche das von mir vorgeschlagene Reinigungsverfahren in Anspruch nimmt, ist nach dem, was auf S. 231 über den Einfluß der Natur und der Konzentration eines zu reinigenden Sols auf die Durchflußgeschwindigkeit der Waschflüssigkeit gesagt wurde, natürlich von den genannten Faktoren weitgehend abhängig. Am raschesten vollzieht sich die Reinigung bei typischen Suspensionskolloiden, langsamer bei Emulsionskolloiden. Außer dem stärker hemmend wirkenden Einfluß dieser letzteren auf den Durchtritt von Waschflüssigkeit kommt noch in Betracht, daß bei Emulsionskolloiden die Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes und damit die Abgabe der Verunreinigungen an die Waschflüssigkeit wohl langsamer erfolgt als bei Suspensionskolloiden.

Allgemein läßt sich sagen, daß die zur Reinigung erforderliche Zeit durchweg eine verhältnismäßig sehr kurze ist; einen besseren Begriff geben die unten angeführten Beispiele. In gewissen Fällen läßt sich der Reinigungsprozeß sehr wesentlich¹⁸⁾ abkürzen durch die Anwendung höherer Temperatur, entsprechend einem Vorschlag, wie er für die Zwecke der Dialyse wiederholt gemacht worden ist. J. G. Ufer¹⁹⁾, welcher in diesem Laboratorium die Anwendbarkeit meines Verfahrens zur Reinigung von Eisenhydroxydsolen eingehender geprüft hat, machte von der Erwärmung mit gutem Erfolg Gebrauch bei der Reinigung eines Eisenhydroxydsol nach Krecke. Man kann entweder den Apparat mit einem mit Wasser gefüllten konischen Blechmantel umgeben, welcher geheizt werden kann, oder das Waschwasser durch eine in einem Heizbad befindliche Glasspirale führen*). Das letztere ist im allgemeinen zweckmäßiger. Einmal wird dadurch der Unterschied im spezifischen Gewicht von Lösung und Waschflüssigkeit erhöht und damit das Aufsteigen derselben durch die Lösung begünstigt, und dann hat diese Anordnung den Vorzug, daß dabei die Möglichkeit der Beobachtung bestehen bleibt. Da durch das Erhitzen in der Waschflüssigkeit ein Teil der in dieser gelösten Luft

entbunden wird und diese aus der Spirale in den Apparat gelangen kann, so bringt man eine Gasfalle an, welcher man zweckmäßig die aus Fig. 3 ersichtliche Form gibt, und aus der von Zeit zu Zeit durch Öffnen des Quetschhahnes Q die angesammelte Luft entfernt werden kann.

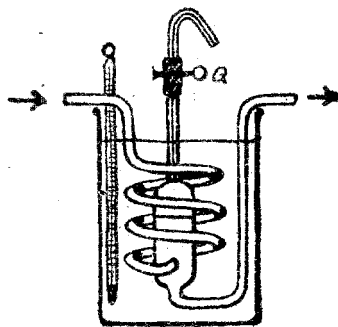


Fig. 3

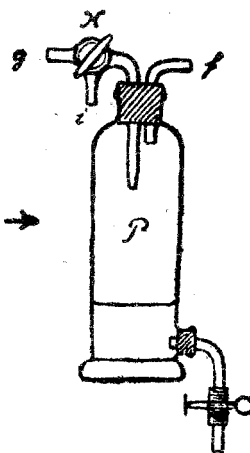


Fig. 4

Außer zur Reinigung kolloider Lösungen kann der von mir verwendete Apparat, welchen ich der Kürze halber als „Perkolator“ bezeichnen möchte, die mannigfaltigste Verwendung finden, so zur Ermittlung der Teilchengröße, zur Konzentration verdünnter Kolloide, zur Herstellung von Kolloiden bestimmter Teilchengröße, zur Verdrängung eines Dispersionsmittels durch ein anderes, zur Sterilisation von Wasser, zum Waschen schwer filtrierbarer Niederschläge usw. Im besonderen ist auch beabsichtigt, dessen Verwendbarkeit für die Zwecke des Abderhaldenschen Dialysierverfahrens näher zu verfolgen.

Wird der Apparat nach Art desjenigen von Bechhold so verwendet, daß das Filter nach unten gekehrt ist, so eignet er sich in vielen Fällen zur Ausführung von Ultrafiltrationen. Den nötigen Druck erzeugt man, indem man die Flasche P, Fig. 4, durch G mit der Leitung W (Fig. 2) verbindet und die Röhre f durch einen Schlauch mit dem Filtriergefäß. Ist das Wasser in der Flasche bis nahe an die Röhre f gestiegen, so entleert man P durch den unteren Tubus, indem man, ohne die Verbindung mit der Druckleitung zu lösen, den Dreiverschluß K so stellt, daß das Innere der Flasche durch i mit der Atmosphäre kommuniziert.

Zur Herstellung von Kolloiden bestimmter Teilchengröße geht man aus

¹⁸⁾ Vergl. w. u.

¹⁹⁾ J. G. Ufer, Dissert. (Dresden 1915), 59.

*) Noch besser hat sich die Verwendung eines elektrischen Heizkörpers bewährt, den man sich unter Verwendung von Nickeldraht leicht selbst herstellen kann.

von einem solchen gemischter Teilchengröße und behandelt dieses wie oben für die Reinigung angegeben. verwendet aber nacheinander zwei Filter verschiedener Porengröße. Indem man zunächst ein solches verwendet, welches die gewünschten Teilchen eben zurückhält, kann man die feineren mit der Waschflüssigkeit durch das Filter schlämmen. Wenn man nun den Vorgang wiederholt mit einem Filter, welches die gewünschten Teilchen eben durchläßt, erhält man eine Dispersion derselben in der aus dem Apparat austretenden Flüssigkeit, die man nachher, indem man sie statt Waschflüssigkeit in dem nunmehr mit einem feineren Filter versehenen Apparat eintreten läßt, konzentrieren kann. Ich habe bisher keine Untersuchungen darüber angestellt, wie weit in einem auf die beschriebene Weise erhaltenen Sol Gleichmäßigkeit der Teilchen besteht. In Anbetracht der Tatsache, daß J. Perrin²⁰⁾ zur Herstellung einer Gummiguttemulsion einheitlicher Teilchengröße durch wiederholte Zentrifugation mehrere Monate gebrauchte, verspricht das in Aussicht genommene Verfahren vielleicht eine beträchtlich raschere Arbeitsweise.

Das von mir vorgeschlagene Reinigungsverfahren zeichnet sich vor allem durch Einfachheit in der Anwendung aus und dadurch, daß es eine rasche Durchführung des Reinigungsprozesses gestattet, ein Umstand, der besonders auch bei biologischen Arbeiten von Vorteil ist, wo man häufig mit einer Zersetzbarkeit der Lösung zu rechnen hat. Dadurch, daß der Apparat vollständig geschlossen ist, ist das Kolloid gegen jede Verunreinigung geschützt und in der durchfließenden Waschflüssigkeit kann man durch qualitative Prüfung stets in zuverlässiger Weise die Menge der noch vorhandenen Verunreinigungen beurteilen. Durch einfache Maßregeln ist ein steriles Arbeiten möglich, auch ist nie eine Veränderung durch Luftsauerstoff zu befürchten. Im Gegensatz zur gewöhnlichen Art der Dialyse tritt bei Reinigung keinerlei Verdünnung der Lösung ein, wenn auch bemerkt werden muß, daß in gewissen Fällen, wie z. B. bei der Reinigung von Serumeiweiß die Lösung vorher zu verdünnen ist, was in diesem Falle aber auch für eine beförderliche Durchführung des Graham'schen Dialysierverfahrens nötig ist. Eine große Annehmlichkeit liegt darin, daß man die Vorgänge während der Reinigung, wie Farbänderungen, Auftreten von Opaleszenz usw.,

mit dem Auge sehr leicht verfolgen kann. Schließlich wäre noch zu erwähnen, daß der Verbrauch an Waschflüssigkeit ein äußerst sparsamer ist. Nachstehend sollen nunmehr noch einige Darstellungsmethoden bekannter Kolloide angeführt werden, wie sie zur Herstellung weitgehend gereinigter Kolloide in Verbindung mit dem beschriebenen Reinigungsverfahren angewandt worden sind.

Herstellung von kolloidem Antimon-sulfid.

In eine Lösung von 0,5 g Brechweinstein in ein Liter Wasser wird Schwefelwasserstoff im Unterschuß eingeleitet und die gelbe Lösung mit einem 10prozentigen Filter zur Reinigung gebracht. Eine derartige Lösung wurde in einem Apparat von 180 ccm Fassungsraum und einer Filterfläche von 7,3 cm Durchmesser eingefüllt. Zu Beginn der Reinigung gab das abfiltrierende Waschwasser starke Reaktion auf Antimon, nach sieben Stunden war dieselbe vollständig verschwunden. Wurde die Reinigung wesentlich länger fortgesetzt, so trat Ausflockung ein, welche Erscheinung dem Umstande zuzuschreiben ist, daß dabei auch die letzten Elektrolytspuren entfernt werden, welche, wie das für eine große Zahl von Solen bekannt ist, für deren Beständigkeit unerläßlich sind.

Herstellung einer kolloiden Lösung von Eisenhydroxyd nach Krecke²¹⁾.

Die nachstehende Vorschrift ist der Dissertation von J. G. Ufer²²⁾ entnommen und ebenso die nächstfolgende. In ein Liter Wasser, welches zum wallenden Sieden erhitzt ist, wird rasch eine Lösung von 5—10 g kristallisierten Eisenchlorids „Kahlbaum“ in 10—30 ccm Wasser zugetropft. Sofort nachher wird die Lösung in ein Wasserbad von 60 Grad getaucht und zehn Stunden darin belassen. Nach dieser Zeit wird das völlig gekühlte Sol in den Perkolator gebracht, in welchem man schon vorher ein 12prozentiges Filter eine Stunde lang gewässert hat. Durch Regulierung des Hahnes wird die Durchflußgeschwindigkeit des Wassers so eingestellt, daß sie bei einem 750 ccm fassenden Apparat mit einer Filterfläche von 12,5 cm Durchmesser etwa 330 ccm in der Stunde beträgt.

J. G. Ufer²³⁾, welcher ein nach dieser Vorschrift hergestelltes Sol der Reinigung unter-

²⁰⁾ J. Perrin, Die Atome, übersetzt von A. Lottermoser (Dresden 1914), 87.

²¹⁾ P. W. Krecke, Journ. f. prakt. Chem. [2] 3, 286—307; Chem. Zentralbl. 3 [2], 418.

²²⁾ J. G. Ufer, loc. cit. 62.

²³⁾ J. G. Ufer, loc. cit. 57—62.

warf, erhielt bei Einhaltung der oben genannten Bedingungen in sieben Tagen, nach welcher Zeit in dem abfließenden Waschwasser auch mit dem Nephelometer keine Spur von Chlor mehr nachzuweisen war, ein Sol von ultramikroskopisch eben noch sichtbaren Teilchen und mit einem ungefähren Verhältnis von 1 g Atom Chlor auf 1000 g Atome Eisen. Der gesamte Wasserverbrauch betrug 72 Liter. Dieses Verhältnis von Chlor zu Eisen erlitt keine wesentliche Änderung mehr, selbst wenn die Reinigung noch weitere Zeit fortgesetzt wurde. Hingegen trat in einem solchen Fall eine langsame Abscheidung von Eisenhydroxyd ein, welche Erscheinung dem oben erwähnten Ausflocken von Antimonhydroxyd an die Seite zu stellen ist. Auf den ersten Blick erscheint die Zeitdauer groß. Zum Vergleich gebe ich indessen nachstehend eine Zusammenstellung der Resultate verschiedener Forscher, soweit sie auf die Dauer des Reinigungsprozesses und den erlangten Reinigungsgrad Bezug haben. Dieselben wurden gewonnen bei der gewöhnlichen Art der Dialyse von Eisenhydroxydsolen, hergestellt durch Hydrolyse von Eisenchlorid.

	Dauer der Dialyse	Atom- verhältnis Cl : Fe
P. Nicolardoz ²⁴⁾	mehrere Monate ²⁷⁾	1 : 183
L. Magnier de la Source ²⁵⁾	90 Tage	1 : 57
S. E. Linder u. H. Picton ²⁶⁾	210 Tage	1 : 28

Ob der Grund, weshalb bei diesem Sol eine Reinigung so lange Zeit erfordert, darin zu suchen ist, daß sich bei demselben das Adsorptionsgleichgewicht sehr langsam einstellt, oder ob dieser Umstand einem langsam verlaufenden chemischen Vorgang zuzuschreiben ist, etwa im Sinne einer fortschreitenden Hydrolyse primär entstandener basischer Salze, kann bis jetzt nicht als entschieden betrachtet werden. Verschiedene Umstände machen die letzte Annahme wahrscheinlich. Daß bei diesem Sol besondere Verhältnisse obwalten, kann schon aus der großen Menge Waschflüssigkeit ge-

schlossen werden. Des weiteren spricht dafür die von mir gemachte Beobachtung, daß man bei Verwendung eines Apparates mit relativ großer Filterfläche schon nach sehr kurzer Zeit häufig schon nach einem Tage, zu einem Punkt gelangen kann, wo das Waschwasser chlorfrei abfließt. Läßt man aber den Inhalt des Apparates hierauf längere Zeit, ohne weitere Waschflüssigkeit zuzuführen, stehen, so kann man bei erneuter Zufuhr von Waschflüssigkeit im Filtrat eine starke Chlorreaktion beobachten. Diese Wahrnehmung ist von J. G. Ufer²⁸⁾ bestätigt worden.

Herstellung einer kolloiden Lösung von Eisenhydroxyd nach Graham durch Umsetzung von Eisenchloridlösung mit Ammonkarbonat.

Von einer Eisenchloridlösung (krist. $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{ aq}$ „Kahlbaum“) von zwei bis zehn Proz. werden fünf Proz. ihres Volumens beiseite gestellt. Zu der Hauptmenge tropft man unter starkem Rühren mit einem Rührwerk eine gesättigte Lösung von käuflichem Ammonkarbonat und zwar so, daß man zu Beginn des Eintropfens die einzelnen Tropfen nicht mehr zählen kann. Wenn in der Lösung stärkere Flocken auftreten, läßt man langsamer zufließen, schließlich nur noch tropfenweise, bis ein Tropfen allgemeine Ausflockung bewirkt. Man setzt unter fortgesetztem Rühren die zurückgehaltenen 5 Proz. der Eisenchloridlösung zu, welche in kurzer Zeit wieder vollständige Lösung bewirken. Wird ein auf diese Art erhaltenes Sol unmittelbar nach der Herstellung zur Reinigung gebracht, so tritt, wie J. G. Ufer beobachtet hat, ein baldiges Verschleimen des Filters ein. Es kommt dies daher, daß sich in dem Sol zunächst noch eine Menge flockenartiger Teilchen befinden, was Ufer bei ultramikroskopischer Betrachtung feststellen konnte. Diese werden von dem durchfließenden Waschwasser an das Filter geschlemmt und bewirken ein baldiges Verstopfen desselben. Durch längeres Stehen wird die Beschaffenheit des Sols gleichmäßiger, und dasselbe läßt sich dann ohne weitere Störung zur Reinigung bringen. Zuverlässiger und rascher erreicht man dasselbe, wenn man das Sol drei Stunden in einem Wasserbad von 50 Grad beläßt. Man bringt es hierauf in einen Perkulator und reinigt bei vollständig geöffnetem Zuflußhahn. Die abfließende Waschflüssigkeit ist zu Anfang durch hoch disperse Anteile,

²⁴⁾ P. Nicolardoz, *Recherches sur le sesquioxyde de fer*, Thèse (Paris 1905); A. Müller, *Allgemeine Chemie der Kolloide*, 166.

²⁵⁾ C. Magnier de la Source, *Compt. rend.* 90, 1352—1359; *Chem. Zentr.-Bl.* 1, 11; *Koll.-Zeitschr.* 1, 16 (1906).

²⁶⁾ S. E. Linder u. H. Picton, *Trans. Chem. Soc. Lond.* 1905, 1909.

²⁷⁾ Da mir die Originalliteratur nicht zugänglich war, vermag ich die Anzahl der Tage nicht anzugeben.

²⁸⁾ J. G. Ufer, loc. cit.

welche von dem Filter nicht zurückgehalten werden, gelblich gefärbt, deren Menge ist aber so gering, daß sie vernachlässigt werden kann. Da bei konzentrierten Lösungen die Chlorabgabe sehr langsam erfolgt (ein 10prozentiges Sol gibt nach zehn Monaten noch reichlich Chlor ab), so empfiehlt es sich, keine zu konzentrierten Lösungen zu verwenden. Durch Anwendung von erhöhter Temperatur (vergl. S. 226) ließe sich bei diesem Sol der Reinigungsprozeß jedenfalls bedeutend abkürzen, doch liegen hierüber noch keine Versuche vor.

Herstellung einer kolloiden Lösung von Aluminiumhydroxyd durch Umsetzung mit Ammonkarbonat.

10 ccm einer Aluminiumchloridlösung, enthaltend 50 g des kristallisierten Salzes in einem Liter Wasser, werden zunächst mit einer gesättigten Lösung von käuflichem Ammonkarbonat in der Weise titriert, daß man von dieser soviel zerfließen läßt, bis auch nach einer Minute langem starken Schütteln eine bleibende milchige Trübung bestehen bleibt. Vor derselben Ammonkarbonatlösung läßt man zu einer gegebenen Menge der Aluminiumchloridlösung 20 Proz. weniger zufließen, als sich auf Grund der Titration berechnet, und zwar in rasch sich folgenden Tropfen und unter starker Rührung mit einem Rührwerk. Das Rühren muß nach erfolgter Mischung noch eine Stunde fortgesetzt werden. Die Lösung, welche vollständig klar sein soll, wird filtriert und unter Verwendung eines 10prozentigen Filters gereinigt bei vollständig geöffnetem Zuflußhahn. Im ersten Stadium der Reinigung geht ein Teil des Aluminiums durch den Filter. Wie bei dem Eisenhydroxydsol, so erfolgt auch hier die Chlorabgabe langsam; sie war bei einem nach der angeführten Vorschrift hergestellten Sol nach elf Tagen auf einen durch Silbernitrat mit bloßem Auge kaum mehr nachweisbaren Betrag gesunken. Das betreffende Sol besaß einen Gehalt an Al_2O_3 von 0,25 g in 100 ccm. Das Aussehen der Lösung war stark opaleszierend; nach einigen Monaten trat teilweise Ausflockung ein, eine Erscheinung, die offenbar dem verhältnismäßig hohen Reinheitsgrad zuzuschreiben ist. Die obige Vorschrift ist weniger in der Absicht angeführt, eine besonders geeignete Herstellung eines Aluminiumhydroxydsols zu nennen, als die Anwendbarkeit des Verfahrens zu zeigen. Wahrscheinlich könnte man nach der bekannten Anätzmethode, welche darin besteht, daß man gewaschenes Aluminiumhydroxyd durch Zusatz

einer geringen Menge von Salzsäure oder Aluminiumchlorid peptisiert, rascher zum Ziele kommen*), da man auf diese Weise von vornherein ein verhältnismäßig elektrolytarmes Sol erhält. Jedenfalls wäre aber bei einem so hergestellten Sol auf den Umstand besonders Bedacht zu nehmen, daß entsprechend der genannten Art der Herstellung in demselben leicht eine größere Menge grobdisperser Teilchen vorhanden sein können, welche vorher durch Erwärmen oder Altern des Sols aufgeteilt werden müßten, wollte man nicht bei der Reinigung ein Verschleimen des Filters veranlassen.

Herstellung kolloider Kieselsäure.

Eine 10prozentige Natronwasserglaslösung des Handels wird mit destilliertem Wasser auf das dreifache Volumen verdünnt. Durch Titration mit 2-n Salzsäure unter Anwendung von Methylorange wird an einer geringen Menge (20 ccm) der Lösung der Verbrauch an Säure ermittelt. Eine gegebene Menge der Wasserglaslösung wird nunmehr in einem Guß mit der Menge 2-n Salzsäure versetzt, welche sich auf Grund der Titration zu ihrer Neutralisation als nötig erweist, vermehrt um die Hälfte der berechneten Säuremenge. Kurz nach der Herstellung hat die Kieselsäure in einer so gewonnenen Lösung einen so hohen Dispersionsgrad, daß sie selbst durch die feinsten Filter nicht zurückgehalten wird. Ich verweise auf die Arbeit von Mylius und Groschuff²⁹⁾, worin der Nachweis erbracht wird, daß die Kieselsäure im Moment der Bildung aus Wasserglas durch Salzsäurezusatz in molekulardispersen Zustand vorhanden ist und erst allmählich eine Vergrößerung der Teilchen eintritt. Diese kann durch Erhitzen beschleunigt werden. Man stellt deshalb die Lösung sieben Stunden lang in ein Wasserbad von 65°, kühlt ab und reinigt sie dann in einem mit einem 10prozentigen Filter versehenen Apparat bei vollständig geöffnetem Zuflußhahn. Wie beim Aluminiumsol, so gehen auch hier größere Anteile von SiO_2 durch das Filter. Nach zwei Tagen gab das Filtrat von einem 750 ccm fassenden Apparat mit Silbernitrat keine im Reagenzglas wahrnehmbare Chlorreaktion mehr. Der Gehalt des dabei erhaltenen Sols betrug rund 1 Proz. SiO_2 .

*) Während des Druckes ausgeführte Versuche haben diese Vermutung bestätigt.

²⁹⁾ P. Mylius u. E. Groschuff, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 39, 116 (1906).

Herstellung von elektrolytfreiem Hühnereiweiß.

Durch Einrühren von frischem Eiklar in destilliertes Wasser und entsprechendes Verdünnen mit solchem, wird eine einprozentige Lösung hergestellt. Nunmehr zerschneidet man $\frac{1}{4}$ Bogen Filtrierpapier in 1—2 mm breite Streifen, bringt diese mit destilliertem Wasser in eine Reibschale und zerreibt zu einem gleichförmigen Brei. Durch gelindes Ausdrücken befreit man die erhaltenen Filterfasern von dem Wasser, gibt dieselben zu der Eiweißlösung, worauf man gut umschüttelt und durch ein Faltenfilter filtriert. Die erhaltene klare Lösung kann in einem 750 ccm fassenden Apparat in drei Tagen soweit gereinigt werden, daß das Filtrat keine mit bloßem Auge wahrnehmbare Chlorreaktion mehr gibt. Dies trifft zu für die Verwendung von einem 10prozentigen Filter und sofern man darauf Bedacht nimmt, daß von Anfang an die Durchflußgeschwindigkeit des Waschwassers 3,5 ccm in der Minute und nicht mehr beträgt. Durch Vorwärmen des Waschwassers konnte derselbe Reinigungseffekt in der Hälfte der Zeit erreicht werden und zwar genügte es, wenn die Temperatur der eintretenden Waschflüssigkeit gegenüber der Zimmertemperatur um 15—20 Grad erhöht wurde.

Herstellung von elektrolytfreiem Rinder Serum.

Wie bekannt, enthält Blutserum neben wasserlöslichem Albumin eine größere Menge in reinem Wasser unlöslicher Globuline, welche indessen durch das im Serum enthaltene Kochsalz in Lösung gehalten werden. Diesem Umstande ist es zuzuschreiben, daß bei fortschreitender Dialyse von Blutserum die Globuline sich ausscheiden, während die Albumine in Lösung bleiben. Unterwirft man nach meinem Verfahren Blutserum der Reinigung, so tritt schon nach ein bis zwei Tagen eine deutliche Abscheidung von Globulinen ein, welche bald eine starke Verlangsamung des Wasserdurchtritts zur Folge hat. Um dies zu verhindern, ist es nötig, die Globuline vorher zu entfernen. Auf Grund einer Reihe von Versuchen hat sich folgendes Verfahren als geeignet hierfür erwiesen:

Das frisch gewonnene Blutserum wird mit destilliertem Wasser auf das zehnfache Volumen gebracht, mit Tierkohle (10 g auf einen Liter Lösung) geschüttelt und hierauf mit 6,0 ccm zehnvolumprozentiger Milchsäure versetzt. Nach

einstündigem Stehen wird 15,0 ccm 2prozentige Natriumbikarbonatlösung zugefügt, geschüttelt und unter gelegentlichem Schütteln einen Tag stehen gelassen. Eine Fäulnis der Lösung ist wegen der anwesenden, antiseptisch wirkenden Tierkohle nicht zu befürchten. Die Lösung wird nun mit Filterfasern versetzt, welche wie oben aus einem viertel Bogen Filtrierpapier gewonnen werden und unter wiederholtem Umschütteln eine Stunde stehen gelassen. Man filtriert durch ein Faltenfilter, bis die durchgehende Lösung völlig klar ist, was meist nach zweimaligem Durchgießen der Fall ist. Die erhaltene sehr wenig gefärbte Lösung enthält nur noch ganz geringe Mengen von Globulinen. Sie wird in einen mit 10prozentigem Filter versehenen, 750 ccm fassenden Perkulator eingefüllt. Man reguliert den Durchtritt der Waschflüssigkeit so, daß bei einer Filterfläche von 12,5 cm Durchmesser 3,5 bis höchstens 4 ccm in der Minute durchfließen, und vermeidet es, den Hahn, wenn auch nur vorübergehend, weiter zu öffnen. Die Hahnstellung wird zwei Tage lang ungeändert gelassen; fließt nach dieser Zeit weniger als 1,5 ccm Waschflüssigkeit in der Minute, so reguliert man nun den Hahn auf diese Geschwindigkeit. Nach Verlauf eines weiteren Tages wird die nunmehr trübe Lösung in eine Flasche gefüllt, wie oben mit Filterfasern geschüttelt und filtriert, worauf man sie in den mit einem neuen Filter versehenen Apparat wieder einfüllt. Den geringen beim Filtrieren entstandenen Verlust ergänzt man durch destilliertes Wasser. Die Durchflußgeschwindigkeit wird nunmehr auf 4,0 ccm in der Minute eingestellt, worauf man, ohne die Hahnstellung zu ändern, die Reinigung weitere drei Tage vor sich gehen läßt. Nach dieser Zeit gibt das Filtrat mit Silbernitrat keine im Reagenzglas wahrnehmbare Chlorreaktion mehr, während das Nephelometer allerdings noch geringe Mengen anzeigt. Die Reinigung kann natürlich beliebig lange weitergeführt werden, nur ist es in diesem Falle nötig, das Filter nochmals zu erneuern. Es ist beabsichtigt, auf diesem Wege die Frage des Wanderungssinnes von elektrolytfreiem Eiweiß einer nochmaligen Prüfung zu unterziehen. Durch Anwendung erhöhter Temperatur ließe sich zweifellos auch hier eine wesentliche Abkürzung der zur Reinigung nötigen Zeit erzielen, doch liegen hierüber noch keine abschließenden Versuche vor*).

*) Während des Druckes ausgeführte Versuche haben diese Vermutung bestätigt.

Ich möchte noch auf die interessante Erscheinung hinweisen, daß während der Dialyse keine Fäulnis der Eiweißlösung auftritt, eine Tatsache, auf welche schon R. P. van Calcar³⁰⁾ hingewiesen hat. Erforderlich ist indessen, daß dieselbe mit genügender Geschwindigkeit erfolgt.

Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse.

Es wird ein Verfahren zur Reinigung von Kolloiden und ein dazu geeigneter Apparat beschrieben. Das Verfahren besteht darin, daß die zu reinigende kolloide Lösung in einen Behälter gebracht wird, welcher oben durch ein Ultrafilter von großer Durchlässigkeit für Wasser und wässrige Lösungen abgeschlossen ist und durch den von unten Waschflüssigkeit in einer der Schwerkraft entgegengesetzten Richtung durchströmt.

Es werden die zur Herstellung der benötigten Ultrafilter erforderlichen Angaben gemacht und die Maßregeln genannt, welche bei der Anwendung des Verfahrens beachtet werden müssen. Das Verfahren besitzt folgende Vorteile:

1. Rasche Durchführung des Reinigungsprozesses.

³⁰⁾ R. P. van Calcar, Dialyse, Eiweißchemie und Immunität (Leipzig, Leyden 1908).

2. Einfache Handhabung.

3. Vollständiger Abschluß des Kolloids gegen die Atmosphäre, deshalb große Reinlichkeit.

4. Keine Verdünnung des Kolloides durch den Reinigungsprozeß.

5. Leichte und zuverlässige Beurteilung der in irgend einem Stadium noch vorhandenen Verunreinigungen.

6. Möglichkeit zu sterilem Arbeiten durch einfache Maßregeln.

7. Möglichkeit, die während der Reinigung abspielenden sichtbaren Vorgänge mit dem Auge zu verfolgen.

Außer zur Reinigung von Kolloiden kann das Verfahren Verwendung finden zur Herstellung von Kolloiden bestimmter Teilchengröße, zur Konzentration verdünnter Kolloide, zur Ermittlung der Teilchengröße, zur Reinigung schwer filtrierbarer Niederschläge usw.

Der beschriebene Apparat ist auch zur Ultrafiltration geeignet.

Es werden einige Beispiele für die Anwendbarkeit des Verfahrens gegeben.

Dresden, den 2. April 1916.

Laboratorium
für Elektrochemie und Physikalische Chemie
K. S. Techn. Hochschule.

Wasserglas, Alkalisilikate und Kolloide.

Von W. Pukall (Bunzlau i. Schl.).

(Eingegangen am 24. April 1916.)

Mancherlei keramisch-technische Fragen, unter denen besonders der wennmögliche Ersatz des Bleioxydes in den leicht schmelzbaren Glasuren der keramischen Industrie durch einen im übrigen gleichwertigen, anderen, aber ungiftigen Stoff eine Rolle spielt, führten zu einer genaueren Untersuchung derjenigen glasartigen Körper, welche beim Zusammenschmelzen der Alkalien mit steigenden Mengen von Kieselsäure entstehen. Ueber das Ergebnis ist in ausführlicher Weise an anderer Stelle berichtet worden¹⁾.

Bei dieser Gelegenheit ergaben sich mehrfache Beobachtungen, die so stark in das Gebiet der Kolloidchemie hineinspielen, daß es wünschenswert erscheint, sie an dieser Stelle be-

sonders zusammenzustellen. Zweck ist dabei lediglich, die berufenen Forscher auf dieses so reiche Ausbeute versprechende und meines Wissens bisher wenig angebaute Forschungsgebiet, dessen eingehendere Bearbeitung der Verfasser sich versagen muß, hinzuweisen.

Bekannt ist, daß die Porzellanerden, die sogenannten Kaoline, auf Zusatz geringer Mengen von ätzenden, kohlen- oder kiesel-sauren Alkalien zu ihren Aufschlammungen im Wasser in einen eigenartigen Zustand der Schrumpfung geraten und zugleich die Fähigkeit erlangen, einen Teil der Substanz sehr lange im Wasser schwebend zu erhalten. Von den Tönen gilt ein Gleiches, wenn auch nicht in allen Fällen in demselben Maße. Besonders auffällig aber macht sich dieser Umstand bei einer sehr großen Anzahl von Tonerdesilikaten,

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 49, 397 (1916).