

Teil kolloid gelöst sind. Mit Hilfe des Ultramikroskopes konnte experimentell gezeigt werden, daß sich das Gibbs'sche Prinzip auch an diesen Lösungen bestätigen läßt: In den wässrigen Lösungen stark oberflächenaktiver Stoffe findet eine Anhäufung der lebhaft bewegten Submikronen an den Grenzflächen statt. Der Theorie entsprechend nimmt die Anhäufung mit der Größe der Oberflächenaktivität zu. Auch die Veränderung verschiedener Zellarten, wie Bakterien, roter Blutkörperchen, Hefe usw. konnte durch die ultramikroskopische Beobachtung der Adsorption von Submikronen festgestellt werden. Ausführlichere Mitteilungen

über diese Beobachtungen werden demnächst in der Kolloid-Zeitschrift erscheinen.

In den Diskussionen zu anderen Vorträgen ist nur einmal ein kolloidchemisch interessanter Gesichtspunkt gestreift worden. Im Anschluß an einen Vortrag von W. Roth-Braunschweig, „Zur Thermochemie des Kohlenstoffs und einfacher Kohlenstoffverbindungen“ erwähnte A. v. Antropoff-Karlsruhe die Möglichkeit, die verschiedenen Verbrennungswerte chemisch nicht nachweisbar verschiedener Graphite auf Unterschiede im Dispersitätsgrad zurückzuführen, so daß sich dabei vielleicht die verschiedene Oberflächenenergie geltend macht.

## Ueber quantitative Koagulationsmethoden bei Suspensoiden.

Von Friedrich-Vinzenz v. Hahn (Leipzig).

(Eingegangen am 1. August 1921.)

### 1. Einleitung.

Zwischen den vielfältigen und oft entgegengesetzten Theorien der Koagulation scheint nur auf dem auch anderwärts bewährten Wege eine Einigung erzielt werden zu können, daß man nicht einen bestimmten Faktor annimmt, der alle experimentellen Funde deuten soll, sondern mehrere, die sich ergänzen werden. Einzelne werden in bestimmten Fällen genügen; in anderen Fällen muß man aber mehr die anderen Faktoren berücksichtigen. Unter den vielen Theorien, die für die Stabilität — denn diese steht ja mit der Koagulation im engsten Zusammenhang — maßgebend sein werden, ist die elektrische Ladung der Teilchen am meisten anerkannt. Indem sich diese gegen das Dispersionsmittel entgegengesetzt laden, erreichen alle den gleichen Ladungssinn, wodurch Abstoßung und somit Stabilisierung erfolgt [Billitzer]<sup>1)</sup>.

Nach diesen elektrischen Theorien erscheint als Grundbedingung für die Koagulation, daß die Ladung verringert wird. In erster Linie ist das stets durch Zusatz von Elektrolyten zu den Solen versucht worden. Die Methoden der Elektrolytkoagulation sind aber viel älter als die Anschauungen des elektrischen Ladungssinnes als stabilisierende Kraft. Besonders an Sulfidsolen, die zwar nicht ein besonders geeignetes Material zur Beobachtung und Erforschung der Flockungsvorgänge darstellen, weil die chemische Natur ihrer dispersen Phase durchaus noch nicht genau bekannt ist, ferner der stets vorhandene Schwefelwasserstoffüberschuß stabilisierende Ein-

flüsse haben kann<sup>2)</sup>, wurde von Berzelius erkannt, wie man die Solbildung verhindern, sich also bildende Kolloide flocken kann. In der dritten Auflage seines Lehrbuchs (1871) bespricht er bei der Zersetzung von Sulfo-wolframat durch Säure die Möglichkeit, daß das gebildete Sulfid durch das Filter geht. „Jedoch kann der gelöste Teil des Sulfides durch Zusatz von Salmiak oder Säure wieder niedergeschlagen werden.“ Bei Schwefeliridium und Schwefeleisen finden sich analoge Bemerkungen. Auch späterhin sind die Koagulationserscheinungen an Sulfidsolen weiter untersucht worden. So ist hauptsächlich H. Schulze<sup>3)</sup>, H. Prost<sup>4)</sup>, E. Linder und H. Picton<sup>5)</sup>, V. B. Hardy<sup>6)</sup> von den früheren Bearbeitern, H. Freundlich<sup>7)</sup>, Freundlich und Schucht<sup>8)</sup>, R. Kruyt<sup>9)</sup> und Wo. Ostwald<sup>10)</sup> von den

<sup>2)</sup> Neuere Arbeiten von I. N. Mukherjee und N. Senn, Journ. Chem. Soc. 115 (1919), scheinen diesen Einfluß des gelösten Schwefelwasserstoffgases, der schon Spring, Bull. Soc. Chim. Paris [2] 48, 165 (1887) bekannt war, zu bestätigen.

<sup>3)</sup> H. Schulze, Journ. f. prakt. Chem. [2] 25, 431 (1882).

<sup>4)</sup> H. Prost, Bull. Acad. Roy. Belg. [3] 14, 312 (1887).

<sup>5)</sup> E. Linder u. H. Picton, Journ. Chem. Soc. 61, 114 (1892).

<sup>6)</sup> V. B. Hardy, Proc. Roy. Soc. London 66, 110 (1899).

<sup>7)</sup> H. Freundlich, Zeitschr. f. physik. Chem. 44, 143 (1903).

<sup>8)</sup> H. Freundlich u. H. Schucht, Zeitschr. f. physik. Chem. 80, 564 (1912).

<sup>9)</sup> R. Kruyt, Koll.-Zeitschr. 22, 81 (1918); 25, 1 (1919).

<sup>10)</sup> Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. 26, 28 (1920).

<sup>1)</sup> J. Billitzer, Zeitschr. f. physik. Chem. 45 (1903); 51 (1905); Koll.-Zeitschr. 1, 225 (1907).

neueren Forschern zu nennen. Da fast alle Bearbeiter verschiedene Methoden zur Herbeiführung der Elektrolytkoagulation verwendet haben, ist es von großer Wichtigkeit, die einzelnen Arten einer kritischen Vergleichung zu unterziehen und die Vorteile, die in mancher Hinsicht jede Methode vor der anderen hat, gegen die Nachteile abzuwägen.

Auf eine weitere Art der Koagulation wiesen verschiedene Kolloidchemiker hin, nämlich die Flockungen von Solen durch Stoffe, die an sich Nichtelektrolyte sind. Schulze<sup>11)</sup> gibt sogar an, daß Arsentriflidsol durch Harnstoff und Zucker geflockt werden kann; Spiro<sup>12)</sup> zeigte, daß auch Alkohol auf Eisenhydroxydsole flockend wirken kann usw. Andererseits zeigte es sich oft, daß auch nichtgelöste Substanzen koagulierend wirken können. Eingetauchte Metallplatten [Philippson]<sup>13)</sup>, Filtrierpapier, Glaswolle, entfettete Baumwolle [Malarski]<sup>14)</sup>, Kollodium und andere Membransubstanzen [Sahlbom und Fichter]<sup>15)</sup> usw. Von einer Verwendung eingetauchter Metallplatten zur Messung der Koagulation im Sinne einer Stabilitätsbestimmung muß man aus dem gleichen Grunde absehen, wie von der Stabilitätsbestimmung mittelst Dissolutionsmessung. Der rein chemische Charakter der dispersen Phase fällt zu stark ins Gewicht, so daß Vergleiche zwischen verschiedenen Solen nur bei gleicher disperser Phase möglich wäre. Dagegen konnte ich hier auf Grund der Sahlbom'schen Filtrationsbeobachtungen ein neues Verfahren entwickeln, das in „Filtrationswerten“ die Stabilität anzugeben gestattet.

Zu der großen Gruppe der Koagulationserscheinungen, die sich unter dem Namen „Flockung durch Zusätze“ zusammenfassen lassen, gehört noch die gegenseitige Flockung zweier entgegengesetzt geladener Sole. Zu quantitativen Messungen läßt sich diese Flockungsart bei den meisten Suspensoiden nur schwierig anwenden, weil man nur schwer eine „Normallösung“ des einen Soles herstellen kann, auf die als unveränderliche Einheit man die Flockung beziehen könnte. An späterer Stelle sollen trotz dieser Schwierigkeiten einzelne Er-

gebnisse gegenseitiger Kolloidflockung mitgeteilt werden.

Weitere Methoden, die Koagulation herbeizuführen, beziehen sich auf den Einfluß, den eine physikalische Veränderung des Dispersionsmittels haben kann. So ist die Temperaturänderung zu nennen, die sowohl bei Erhöhung als auch bei Erniedrigung koagulierend wirken kann. Die Beobachtung der Flockung bei dem Kochen der Sole bestätigte die Vermutung, daß die „Kochzeit“, d. h. die Zeit des Kochens, die notwendig ist, um das gesamte Sol grobdispers werden zu lassen, ein Maß für die Stabilität sein kann. Die Symbasie der Kochkurven mit den Kurven anderer Koagulationsmethoden bestätigte diese Ansicht vollständig. Die Flockung durch Ausfrieren der Sole ergab zwar konstante Werte, doch konnte aus dem vorliegenden Material noch kein direkter Zusammenhang mit den sonstigen Stabilitätswerten erkannt werden. Andere Beeinflussungen, wie die durch Konzentrationserhöhung, ferner durch Röntgen-, Radium- und ultraviolette Strahlen, endlich die Adsorption ließen sich bisher noch nicht zu quantitativen Methoden ausbauen. Nur die Flockung durch den elektrischen Strom ergab eine Methode, der jedoch verschiedene, ihre Anwendbarkeit stark beeinträchtigende Nachteile theoretischer und praktischer Art anhaften.

## 2. Die Elektrolytkoagulation.

Die älteste Kolloidstabilität bezieht sich auf das Verhalten beim Kochen [Berzelius]<sup>16)</sup>, wichtiger als dieses hat sich in der Folge das Verhalten gegenüber Elektrolyten erwiesen. Wie schon der Name sagt, kann man bei dieser Art der Flockung ganz allgemein jeden Elektrolyten verwenden. Es ist das große Verdienst Schulze's, in seiner klassischen Arbeit über das „Schwefelarsen in wässriger Lösung“ die Wirkung der einzelnen Koagulatoren zuerst systematisch studiert zu haben. Man kann einstweilen noch nicht von einem Elektrolyten als „Normalkoagulator“ reden; besonders häufig ist Kaliumchlorid angewendet worden. Dasselbe Salz ist auch in den folgenden Untersuchungen verwandt worden. Es wurde in der bekannten Weise durch Umkristallisieren aus einem Alkoholwassergemisch gereinigt und in doppelt normale Lösung gebracht (14,912 prozentig). Zu allen Verdünnungen und Lösungen wurde einfach destilliertes, ausgekochtes Wasser verwen-

<sup>11)</sup> H. Schulze, Journ. f. prakt. Chem. [2] 25, 431 (1882).

<sup>12)</sup> K. Spiro, zit. n. We. Ostwald, Grundriß d. Kolloidchem., 1. Aufl.

<sup>13)</sup> M. Philippson, Koll.-Zeitschr. 11, 49 (1922).

<sup>14)</sup> T. Malarski, Koll.-Zeitschr. 23, 113 (1918).

<sup>15)</sup> N. Sahlbom u. Fichter, Kolloidchem. Beih. 2, 79 (1908).

<sup>16)</sup> Berzelius, Lehrb. d. Chem., 3. Aufl. (1834).

det, was sich dann als ausreichend rein erwies, wenn eine Probe davon, mit Silbernitrat versetzt, innerhalb zwölf Stunden keine Trübung ergab.

Zur Ausführung der Koagulationsbestimmung kann man nun ganz verschiedene Arbeitsweisen einschlagen. Neben einer Anzahl weniger wichtiger findet man hauptsächlich drei Arten der Bestimmung in der Literatur. 1. Die Methode Schulze's, 2. die Titrationsmethode, 3. die Methode der Mischungsreihen.

### 3. Die Koagulationsmethode nach

H. Schulze.

H. Schulze ermittelte in seiner Arbeit von 1882 die Flockungsintensitäten der einzelnen Sole so, daß er die Verdünnungen aufsucht, bei denen eine Flockungswirkung eben noch eintritt. Im einzelnen verfährt er folgendermaßen.

Er fügt zu 10 ccm der betreffenden Elektrolytlösung zwei bis drei Tropfen Schwefelarsensol hinzu, mischt durch Umkehren des Reagenzglases einmal durch und bestimmt, welche Mischung nach fünf Sekunden trüb geworden ist. Wie bei allen statischen Beobachtungen, muß man auch hier die Zeit festsetzen und konstant halten, wenn man die Koagulatorkonzentration variieren will. Bei dieser Art kann man nur die direkte Beobachtung zur Erkennung der eintretenden Koagulation benutzen.

Der hauptsächliche Vorteil der Methode ist, daß man mit einer sehr geringen Solmenge auskommt. Nach einiger Uebung erreicht man bei der achten bis zehnten Probe die richtige Konzentration, dazu sind aber höchstens 4 ccm Sol erforderlich. Aus diesem Grunde wendet man die Schulze'sche Flockungsmethode mit Vorteil dann an, wenn man neben anderen Bestimmungen noch eine Kontrolle der Ergebnisse mit dem verbleibenden Rest des Soles anstellen will. Neben dem so oft geäußerten Bedenken gegen die Anwendung statischer Methoden der Koagulationsbestimmung ist noch ein anderer Nachteil erwähnenswert; hat man den Vergleich eines Systemes, dessen disperse Phase farblos ist, mit einem System mit gefärbter disperser Phase anzustellen, so kann man oft Täuschungen unterliegen. Eine schwarze Trübung ist oft ohne optische Hilfsmittel viel eher und genauer zu erkennen, als eine farblose. Der Vergleich eines Quecksilbersulfidsoles mit einem Zinksulfidisol würde also selten genau anzustellen sein.

### 4. Das Titrationsverfahren.

Linder und Picton, die ebenfalls die Flockung an Arsentrisulfid untersuchten, benutzten ein Verfahren, das auf einem „Titrieren“ der Sole mit dem Elektrolyten beruht. Zu diesem Zwecke füllten sie den betreffenden Koagulator in mittlerer Konzentration in eine Bürette und ließen ihn tropfenweise in das Sol fließen, bis eine Trübung eintrat. Ihre Fällungswerte geben an, wieviel Moleküle der einzelnen Salze nötig sind, um denselben Effekt hervorzurufen, den ein Molekül Aluminiumchlorid als Einheit hat.

Diese Methodik scheint sehr einfach zu sein. Leider sind die Werte bei genauestem Arbeiten meist nicht schärfer als mit einem möglichen Fehler von  $\pm 10$  Proz. anzugeben. Zwei Nachteile hat diese Methode besonders, einerseits kann man den Endpunkt der Titration nicht scharf erkennen, andererseits erhält man eine Abhängigkeit der Ergebnisse von der Geschwindigkeit des Elektrolytzusatzes.

Die Erkennung des Endpunktes läßt sich durch ein Tüpfelverfahren genauer gestalten. Man gibt nämlich nach Zusatz einiger Tropfen des Elektrolyten einen Tropfen des Soles auf einen Filtrierpapierstreifen. Ist das Sol noch nicht geflockt, verteilt es sich gleichmäßig über das Papier, so daß nur in einer schmalen Randzone Zersetzung eintritt. Enthält dagegen der Tropfen neben kolloiden Teilchen auch noch grobdisperse, so entsteht ein farbiger Spiegel von der Größe des einfallenden Tropfens, nach allen Seiten desselben kapillarisiert aber das Dispersionsmittel klar in dem Papier. Man nimmt also als Endpunkt der Titration den Punkt an, wo die Trennung des Systemes bei der Berührung mit dem Filtrierpapier erfolgt<sup>17)</sup>.

Der andere Nachteil des Einflusses der Titrationsgeschwindigkeit auf die Flockungswerte läßt sich aber nicht so ohne weiteres beheben. Man findet nämlich die bemerkenswerte Tatsache, daß bei langsamer Zugabe des Koagulators mehr Elektrolyt verbraucht wird als bei schneller [W. Spring<sup>18)</sup>, H. Freundlich<sup>19)</sup>]. Außerdem sind die hohen Fällungswerte, die mit dieser Methode gefunden werden, zu hoch im Verhältnis zu den niedrigeren, infolge der

<sup>17)</sup> Diese Methode ist zuerst in brauchbarer Form in Wo. Ostwald's kleinem Praktikum d. Kolloidchem., S. 138, entwickelt worden.

<sup>18)</sup> W. Spring, nach Wo. Ostwald's kleinem Praktikum, S. 2.

<sup>19)</sup> H. Freundlich, Zeitschr. f. physik. Chem. 44, 143 (1908).

ganz variablen Volumenvermehrung, die durch den Zusatz der Elektrolytlösung eintritt. Je nach der Verdünnung des Soles ist aber auch sein Flockungswert verschieden.

Zur Erprobung dieser Methode wurden Quecksilbersulfidsole, die aus einer 0,1 molaren Lösung von Quecksilberzyans in Wasser durch Einleiten von gasförmigem Schwefelwasserstoff erhalten waren, nach dem Titrationsverfahren untersucht. Die Titrierlösung war  $n/10\text{KCl}$ . Die Tropfenzahl betrug im Falle A 2 gtt/Min., im Falle B 10 gtt/Min., im Falle C 30 gtt/Min. und im Falle D 60 gtt/Min. Angewendet wurden je 50 ccm des gleichen Soles. Die Ergebnisse sind in der Tab. I und Fig. 1 zusammengestellt. Kurve I bezieht sich auf die Anzahl Millimole KCl pro Liter des Soles, die Kurve II pro Liter des Endgemisches.

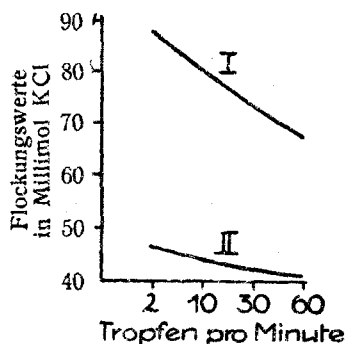


Fig. 1

Titrationgeschwindigkeit und Elektrolytverbrauch

Tabelle I.  
Titrationgeschwindigkeit  
und Elektrolytverbrauch.

Reihe	gtt pro Minute	Titriert ccm	Millimol pro Liter des Soles	Endvolumen ccm	Millimol pro Liter des Endgemisches
A	2	44,0	88	94,0	46,6
B	10	40,5	81	90,5	44,8
C	30	36,5	73	86,5	42,3
D	60	34,0	68	84,0	40,5

### 5. Mischungsreihen.

Sowohl der Nachteil der starken Verdünnung des Soles, der der Schulze'schen Methode anhaftet, als auch der des ungleichen Volumens, und des Einflusses der Titrationsgeschwindigkeit wird durch eine andere Art der Koagulationsbestimmung vermieden, die von den Eiweißchemikern schon seit langem verwendet wird.

Diese Methode beruht darauf, daß man zu der gleichen Menge des Soles — etwa je 5 ccm —

die gleiche Wassermenge — wieder je 5 ccm — zusetzt und nur den Elektrolytgehalt dieses „Zusatzes“ variiert. Dadurch erhält man stets 10 ccm als Endvolumen. Die Erkennung der so hervorgerufenen Koagulation kann nun mit allen Meßmethoden erfolgen, über die in nächster Zeit berichtet werden soll.

### 6. Flockungswerte und Vorperiode.

Als Flockungswert wird die Konzentration KCl, angegeben in Millimol pro Liter des Gemisches aus einem Teile Sol und einem Teil Elektrolytlösung, angesehen, die nach Ablauf von fünf Minuten nach Zusatz des Elektrolyten und einmaligem Mischen durch Umkehren des Reagenzglases eine merkliche Aenderung des makroskopischen Bildes des Soles eben hervorruft.

Als „Schulze'scher Flockungswert“ gilt das Verhältnis des KCl zu Wasser, das eben noch in einem Volumen von 10 ccm fünf einfallende Tropfen des Soles nach fünf Sekunden zu trüben im Stande ist.

Zur Unterscheidung von diesen — statisch — gemessenen Flockungswerten wird die kinetisch bestimmte „Vorperiode“ definiert als die Zeit in Minuten, die nach Zusatz einer Elektrolytmenge von 25 Millimol KCl pro Liter des Gemisches aus gleichen Teilen des Soles und Wassers verstreichen muß, bis die Sedimentation einsetzt.

### 7. Die Flockung durch Filtrierpapier.

Die schon erwähnten Arbeiten Sahlboin's und Fichter's wiesen auf den Einfluß des Filtrierpapiers auf die Stabilität der Sole hin. Taucht man einen Streifen Filtrierpapier in Wasser ein, so läßt sich das Papier — genau so wie Glaswolle, Baumwolle usw. — negativ gegen die Flüssigkeit. Ihr bekannter Kapillarisversuch besteht darin, daß man in Filtrierpapierstreifen zwei Sole, ein positives und ein negatives, aufsteigen läßt. Es zeigt sich, daß die Teilchen des positiv geladenen Soles durch das Papier angezogen werden, also eine Trennung der dispersen Phase vom Dispersionsmittel eintritt, während das negative Sol infolge Abstoßung der dispersen Teilchen durch das Papier unzersetzt hochsteigt. Es kann infolge der elektrostatischen Wirkung des Papiers allerdings zu Umladungen der Sole kommen, so daß diese Methode die Ladung eines Soles zu bestimmen, nur mit Vorsicht anzuwenden ist.

### 8. Filtrationskurven.

Auf die eben erwähnte Erscheinung ließ sich eine neue Methode zur Stabilitätsmessung gründen, die vor der Bestimmung des Flockungswertes usw. das voraus hat, daß sie sich auf verdünnte Sole anwenden läßt, bei denen andere Bestimmungsarten versagen. Es wurde das betreffende Sol hintereinander durch acht gewogene Filter filtriert, die so übereinander angeordnet waren, daß das Filtrat des einen Filters sofort in das nächste lief. Als Filter wurde das Papier 602 e. h. von Schleicher & Schüll, Düren, mit einem Durchmesser von 9 cm verwendet. Die Filter wurden vorher gründlich mit heißem Wasser gewaschen und bei 110° bis zur Konstanz getrocknet. Nach dem Durchpassieren wurde das letzte Filtrat mittelst einer beliebigen größeren Elektrolytmenge geflockt und nun ebenfalls durch ein gewogenes Filter filtriert. Aus den erhaltenen Filtrationskurven kann man nun sehr gut einen Schluß auf die Stabilität des betreffenden Soles ziehen. Allerdings treten bei mittlerer Stabilität des Soles manchmal auch Kurven mit einem Maximum auf, so daß die Möglichkeit der Umladung auch hier nicht ausgeschlossen ist. Die Kurven eines stabilen Soles haben dagegen fast immer eine annähernd gerade sanft ansteigende Linie als Filtrationskurve, wenn man die Ordnungszahl der Filter als Abszisse, die von jedem Filter zurückgehaltene Gewichtsmenge (in Prozenten des Gesamtgewichtes) als Ordinate abträgt. Die Methode hat besonders den Vorteil, daß man große Volumina der Sole anwenden kann, und so bei sehr verdünnten Solen immer noch brauchbare Werte erhält. Wenn man 100 ccm anwendet, so hat bei einem 0,001 molaren Thalliumsulfidsol 1 Proz. des Sedimentes das Gewicht von 0,4 mg; auf 3 Proz. genau läßt sich der Wert also bei diesem verdünnten Sol noch leicht feststellen.

Als Beispiel für diese Bestimmungsart der Stabilität sollen hier einige Kurven folgen, die in der beschriebenen Weise erhalten worden sind. Durch eine geeignete Wahl des anzuwendenden Solvolumens kann man die Empfindlichkeit der Methode variieren, denn es ist einleuchtend, daß die Niederschlagsmengen, die zur Wägung kommen, um so größer sind, je mehr Sol man filtriert. Bei relativ stabilen Solen, wie  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Sol und  $\text{HgS}$ -Sol ist eine Solmenge von 200 ccm ausreichend. Die Fig. 2 zeigt eine Konzentrationsreihe für das Sol des Silbersulfides. Die Sole werden durch fünf Minuten langes schnelles Einleiten von Schwefelwasserstoff (300 ccm/min) in die Lösung von

Silberniträt in der betreffenden Konzentration hergestellt und eine Stunde nach der Herstellung filtriert. Bei dem Sol von der Konzentration  $n/10$  werden 91 Proz. vom ersten Filter, 9 Proz. vom zweiten Filter zurückgehalten; es steht also einer groben Suspension sehr nahe. Bei einer 0,05 n hält das erste Filter 55 Proz., das zweite Filter 10 Proz. zurück; soviel scheint also ziemlich grobdispers zu sein; die übrigen 35 Proz. passieren die weiteren Filter unzerlegt; diese beiden Kurven sind also noch kein Beispiel für die Flockung durch Filtrierpapier. Bei den verdünnteren Solen von der Konzen-

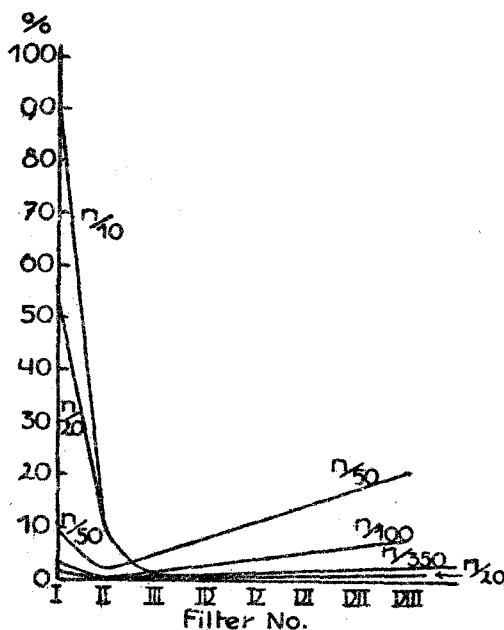


Fig. 2

Filtrationskurven für  $\text{HgS}$ -Sole (Konzentrationsreihe)

tration  $n/50$ ,  $n/100$ ,  $n/250$  und  $n/350$  sieht man dagegen einen deutlichen Anstieg der Kurven infolge des Einflusses der wiederholten Filtration. Bei Quecksilbersulfidsolen liegen die Verhältnisse ähnlich; die Konzentrationen können hier nur infolge der größeren Stabilität des aus Quecksilbercyanid hergestellten Soles höher gewählt werden. Die erste Kurve, die einen ansteigenden Charakter hat, etwa entsprechend dem Silbersulfidsol von der Konzentration  $n/100$ , gehört hier zu einer Konzentration  $n/20$ . Diese Sole ließen sich bisher auch mit anderen Methoden untersuchen. Anders verhält es sich mit den Solen von Bleisulfid und Thalliumsulfid. Wegen der geringen Stabilität kann man durch Einleiten in die Azetatlösungen der Metalle nur bei sehr kleinen Konzentrationen Sole erhalten;

diese sind aber fast farblos und deshalb für Trübungsbeobachtungen unzugänglich. Nach der Filtrationsmethode lassen sich bei Anwendung von 500 ccm Sol die Kurven erhalten, die in Fig. 3 dargestellt sind. Aus ihnen kann man

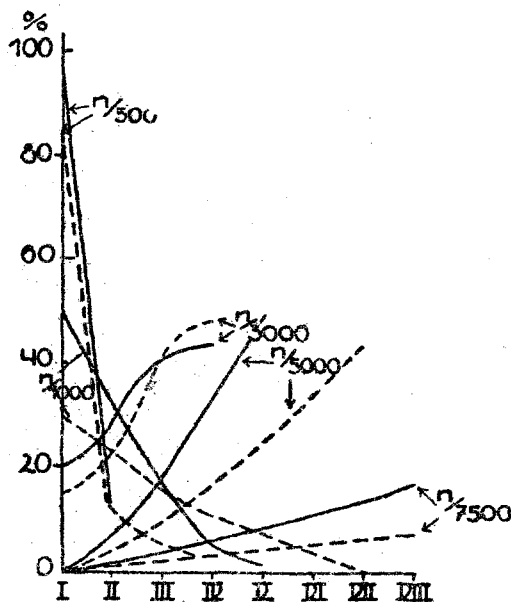


Fig. 3

Filtrationskurven für PbS-Sole (—) und Tl<sub>2</sub>S-Sole (---) (Konzentrationsreihe)

erstens deutlich ersehen, daß die Sole erst von einer Konzentration  $n/5000$  an stabil sind; zweitens, daß Thalliumsulfid, das in punktierter Linie gezeichnet ist, etwas stabiler ist als Bleisulfid; drittens, daß erst Sole, die verdünnter als  $n/7500$  sind, gegen den Einfluß von Filtrierpapier relativ unempfindlich sind. Bei den zuletzt genannten Solen konnten diese Beobachtungen aber mit keiner anderen Methode bisher angestellt werden.

#### 9. Kapillarisierungszahlen.

Die Beobachtungen der Sahlbom'schen Filtrierversuche lassen sich auch in einer anderen Weise anstellen, die zu einer neuen, einfachen Bestimmungsart führte, die eine sehr bequeme Uebersicht über die Natur des Soles im Sinne einer vorläufigen Orientierung gestattet. Gibt man nämlich — ähnlich wie bei dem Tüpfeln beim Titrationsverfahren — diesmal einen Tropfen des Soles ohne Zusätze auf ein Stück Filtrierpapier, so wird man ein gleichmäßiges Ausbreiten des Tropfens wahrnehmen. Je stabiler das Sol ist, desto weiter wird es sich unzerlegt ausbreiten, desto schmaler wird der Ring farblosen Dispersionsmittels sein, der immer

etwas weiter als das unzerlegte Sol kapillarisiert. Bestimmt man nun den Radius des „Spiegels“, d. h. der Fläche, wo das Sol unzerlegt kapillarisiert, so kann man diese Erscheinung zahlenmäßig ausdrücken. Es hat sich als praktisch erwiesen, das Verhältnis als Quotient auszudrücken; man dividiert deshalb den Radius des Spiegels durch den des äußersten benetzten Kreises. Um die Dezimalstellen zu vermeiden, multipliziert man dann mit 10; so erhält man dann die Kapillarisierungszahl, die bei stabilen Solen nahe an 10 liegt, bei instabilen nahe an 0. Wegen der Einfachheit ihrer Bestimmung eignet sich die Zahl ausgezeichnet zu halbquantitativen Charakterisierungen von Solen, z. B. gleich nach der Herstellung. Um reproduzierbare Werte zu erhalten, muß man versuchen, die Tropfen möglichst gleichgroß in gleicher Weise auf das Papier fallen zu lassen.

Als Beispiele seien folgende Zahlen erwähnt: Die Konzentrationsreihe eines aus Nitrat hergestellten Silbersulfidsoles liefert folgende Kapillarisierungszahlen sofort nach der Herstellung;  $n/10$  2,75;  $n/20$  3,2;  $n/50$  4,9;  $n/100$  5,2;  $n/350$  6,0 und  $n/500$  6,1. Ein besonders beständiges Goldsol [durch Reduktion mit Alkohol hergestellt]<sup>20)</sup> ergab 9,2; nach dem Umschlag nach blau 7,0; zehn Minuten später 5,2 und nach drei Stunden 3,95.

#### 10. Kochzeit und Kochwert.

Die ältesten Forscher legen besonderen Wert auf die Feststellung, ob eine „Pseudolösung“ kochbeständig ist oder nicht. In neuester Zeit gab Paal<sup>21)</sup> bei der Publikation seiner mit den Eiweißspaltprodukten hergestellten Sole auch wieder neben der Stabilität gegen Elektrolyte diejenige gegen Erhitzen und Kochen an. Auch Winssinger<sup>22)</sup>, der hauptsächlich über die Sulfidsole gearbeitet hat, berichtet vom Einflusse des „ébrouillement“. Bekanntlich hat R. Zsigmondi 1900<sup>23)</sup> die Kochbeständigkeit seiner Goldsole als einen ganz wesentlichen Unterschied hervorgehoben gegenüber dem früheren, z. B. von Jeremias Benjamin Richter<sup>24)</sup> und H. Freundlich<sup>25)</sup> hergestellten Gold-

<sup>20)</sup> Nach W. Ostwald's kleinem Praktikum, S. 2.

<sup>21)</sup> C. Paal, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. [2] 35, 2195 (1902).

<sup>22)</sup> C. Winssinger, Bull. Acad. Roy. Belg. 1888, 390.

<sup>23)</sup> R. Zsigmondy, Zeitschr. f. physik. Chem. 33, 160 (1900).

<sup>24)</sup> J. B. Richter (Breslau 1802).

<sup>25)</sup> H. Freundlich, Zeitschr. f. physik. Chem. 44, 129 (1903).

„suspensionen“ von keiner oder nur geringer Kochbeständigkeit.

Für medizinische und physiologische Zwecke spielt die Kochbeständigkeit der offiziellen Sole wegen der Möglichkeit der Sterilisation eine große Rolle. Trotzdem liegen genauere Untersuchungen, wie sich die verschiedenen Sole beim Kochen verhalten, noch nicht vor. Man kennt nur die allgemeine Tatsache, daß eine Teilchenvergrößerung stattfindet, die im extremen Fall zur vollständigen Flockung bei geringerer Einwirkung oder größerer Stabilität zu teilweiser Ausflockung oder mindestens zu erhöhter Empfindlichkeit gegen nachfolgende Elektrolytflockung führen kann.

Eine Stabilitätsbestimmung läßt sich nun so ausführen, daß man die Zeit des Kochens bestimmt, die nötig ist, damit das Sol vollständig flockt. Selbstverständlich kommt es während des Kochens infolge der Dampfentwicklung meist zu keinem Absetzen; man muß deshalb den Endpunkt so feststellen, daß man in bestimmten Zeitabständen eine Probe herausnimmt und durch Filtrieren oder Tüpfeln auf Filtrierpapier wie bei dem Titrationsverfahren auf ihre Beschaffenheit prüft. Ein Nachteil an dieser Versuchsanordnung ist der, daß man das Volumen, zumal durch das Filtrieren der Proben, ständig verringert.

Deshalb wurde später ein anderer Weg eingeschlagen; das Sol wurde eine bestimmte Zeit gekocht — meist eine Stunde — und dann sofort filtriert und nun bestimmt, wieviel Prozent grobdispers geworden waren. Ähnlich wie bei der Koagulation mittelst strahlender Energie [Kohlschütter]<sup>26)</sup> schreitet auch nach dem Unterbrechen des Kochens die begonnene Koagulation fort, so daß man die Filtration sofort nach Beendigung der Kochzeit vornehmen muß.

Die Anwendung solcher Zahlen erwies sich als sehr vorteilhaft in solchen Fällen, bei denen der „Normalkoagulator“ deutlich chemische Reaktion mit dem Sol einging. Solche Fälle liegen z. B. vor, wenn man die Flockung an den Sulfidsolen der Metalle der ersten analytischen Gruppe untersucht, die mit weniger als der äquivalenten Menge an Schwefelwasserstoff usw. hergestellt waren. In diesen Fällen reagiert das Chlorion des Koagulators mit dem Kation des betreffenden Metallsalzes. Die Untersuchung solcher Fälle hat sich aber als besonders interessant für die Stabilitätsverhältnisse

erwiesen. Hier sind die Stabilitätsbestimmungen mittelst Siedekoagulation besonders wertvoll.

Außerdem sei definiert: 1. Die Kochzeit als die Zeit, die ein Sol kochen muß, bis es vollständig geworden ist; 2. der Kochwert als der Gewichtsanteil in Prozenten der dispersen Phase, der nach einstündigem Kochen grobdispers geworden ist.

Zur experimentellen Seite der Bestimmung sei noch hervorgehoben, daß es nach den bisherigen Anschauungen darauf ankommt, daß die verschiedenen Sole möglichst gleichschnell in das Kochen kommen. Man erreicht dies durch folgende Methodik: Die Sole werden immer im gleichen Gefäß in ein Bad, dessen Siedepunkt bei 108,5° lag, eingetaucht. Bei einer Verdampfung des Bades, wodurch der Siedepunkt allmählich steigen würde, wurde aus einer Mariotte'schen Flasche das abgetriebene Wasser ersetzt. In den Hals des Kochkolbens von 150 ccm Inhalt, in dem die Sole kochten, wurde lose als Kapillarverschluß ein Reagenzrohr gesteckt, das gleichzeitig als Kühler gebraucht werden konnte.

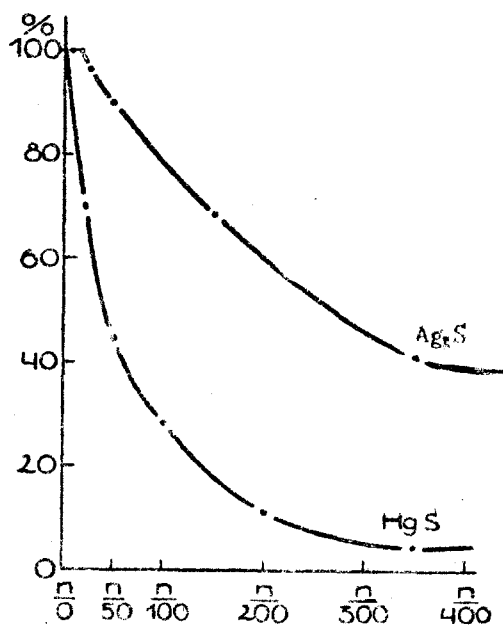


Fig. 4

Kochwerte für Ag<sub>2</sub>S-Sole und HgS-Sole  
(Konzentrationsreihe)

Als Beispiele für diese Bestimmungsart der Stabilität seien folgende Zahlen angeführt. Wieder wie bei den Filtrationsbestimmungen diente das aus Nitrat hergestellte Silbersulfidsol als Probesol. Die Konzentrationskurve ist so gefunden worden, daß die Sole je eine Stunde in dem

<sup>26)</sup> V. Kohlschütter, Zeitschr. f. Elektrochem. 14, 40 (1908).

beschriebenen Apparat dem Sieden unterworfen wurden; dann wurde der grobdispers Anteil durch Filtrieren durch ein Filter 602 e. h. von Schleicher & Schüll entfernt und gewogen. Die Fig. 4 gibt diese Kochwertkurven wieder. Die zweite in der gleichen Figur eingezeichnete Kurve zeigt die Kochwerte für Quecksilbersulfidsole aus Zyanid. Als weiteres Beispiel, das zeigen soll, daß die Kochwertbestimmung nicht nur eine Spezialreaktion der Sulfidsole ist, sei erwähnt, daß ein mit Tannin<sup>27)</sup> hergestelltes Goldsol, wenn der Farbton rot ist, den Kochwert 41 Proz. hat; ist der Farbton bei gleicher Herstellung blau, so ist in zwei beobachteten Fällen der Kochwert 85 und 81,5 Proz.

<sup>27)</sup> Nach Wo. Ostwald's kleinem Praktikum, S. 2.

## 11. Zur Theorie der Siedekoagulation.

Wenn man nach einer theoretischen Erklärung für die beobachtete Erscheinung der Siedekoagulation sucht, kann man zuerst im Zweifel sein, welcher Vorgang denn der eigentlich koagulierende ist, die Temperaturerhöhung oder der Siedevorgang selbst. Durch Variation der Versuchsbedingungen ist es nun in der Tat möglich, eine Untersuchung derart vorzunehmen. Man kann durch Verminderung des Druckes in dem Siedegefäß das Sieden schon bei einer niedrigeren Temperatur erreichen, andererseits den Siedepunkt durch Druckerhöhung erhöhen. Die Tab. II zeigt die Ergebnisse derartiger Versuche. Als Vergleichssol diente ein Silbersulfid sol von der Konzentration n/350. Ferner ein Quecksilbersulfid sol in der Konzentration n/100.

Tabelle II.

Versuch Nr.	Druck	Temperatur	Versuchsdauer	Verhalten	Grobdispers in Proz.	
					Ag <sub>2</sub> S	HgS
1	760 mm	100,5°	1 Stunde	lebhaftes Sieden	41,3	28,1
2	200 "	72,1°	1 "	" "	42,0	28,4
3	100 "	60,0°	1 "	" "	40,9	27,9
4	1,5 Atm.	100,5°	6 Stunden	Wallen ohne Gasblasenentwicklung	6,2	1,1
5	1,5 "	109,1°	1 Stunde	lebhaftes Sieden	43,0	28,4
(6)	760 mm	100,5°	1 "	" "	67,4	37,9)

Die Deutung dieser Versuche ergibt nun folgendes. Eine Temperaturerhöhung auf 100° hat auf die Stabilität keinen augenscheinlichen Einfluß (Versuch 4). Es würde auch verwunderlich sein, wenn der entgegengesetzte Effekt eintreten würde, denn die Brown'sche Bewegung, die ja eine Hauptursache für die Stabilität ist, ist nach den grundlegenden Beobachtungen bei höherer Temperatur lebhafter als bei niedriger. Auf Sulfidsole, ferner Goldsole, Mastixsole und Schwefelsole wenigstens scheint eine Temperaturerhöhung nicht flockend einzuwirken. Damit steht auch in guter Verbindung die Tatsache, daß die Flockungswerte, die man bei höherer Temperatur bestimmt, stets höher ausfallen als bei niedriger. Tritt dagegen die Dampfentwicklung ein, so flockt ein gewisser Prozentsatz, der von der Dauer des Siedens und der Stabilität des Soles abhängt. Man ist leicht geneigt, diese Erscheinung mit Adsorptionserscheinungen zusammenzubringen, die an der Grenzfläche flüssig-gasförmig (Dampf) aufzutreten hätten. Es ist ja anzunehmen, daß die Dampfblasen in statu nascendi eine sehr große spezifische Oberfläche haben. Wäre das der

Fall, so müßte, falls es möglich wäre, die Dampfentwicklung bei soweit gleichen Bedingungen zu variieren, und zwar vor allem qualitativ, ein anderer Prozentsatz des Soles grobdispers werden. Man kann nun in der Tat durch Einbringen von Sandkörnern in die siedende Flüssigkeit eine viel feinere Dampfentwicklung erreichen. Zu diesem Versuch wurden nun 10 g mittelfeiner Sand, der nach den bekannten Methoden vorher gereinigt war, in das Siedegefäß eingetragen. Zuerst wurde untersucht, ob durch einstündiges Schütteln etwa eine Adsorption an der neuen Grenzfläche fest-flüssig einträte; dies konnte ich jedoch nie finden. Wenn man aber nun das Sol mit dem Sandzusatz kochte (Versuch 6 in Tab. II) wurden 67,4 Proz. Silbersulfid statt 41,3 und 37,9 Proz. Quecksilbersulfid statt 28,11 Proz. grobdispers erhalten. Es ist also anzunehmen, daß die feinere Gasentwicklung stärker adsorbierend gewirkt hat, als die gröbere ohne Zusatz.

Ein weiterer Beweis konnte so gegeben werden, daß durch das Sol in möglichst feinem Strahl ein Gas, das möglichst nicht in Reaktion



mit einem im Sol vorhandenen Stoff treten konnte, durchgepreßt wurde. Die Tab. III gibt über diese Versuche Auskunft. Als Vergleichs-

lösungen dienten die gleichen wie zu den Siederversuchen, außerdem wurde ein 0,5 prozentiges Mastixsol noch verwendet.

Tabelle III.

Versuch Nr.	Versuchs- dauer	Tempe- ratur	Gas	Düse	Grobdispers in Proz.		
					Ag <sub>2</sub> S	HgS	Mastix
1	6 Stunden	20°	N <sub>2</sub>	Glasröhre 3 mm Ø	1,4	0,2	0,4
2	24 „	22°	N <sub>2</sub>	Glasröhre 3 mm Ø	5,2	0,6	0,9
3	24 „	22°	N <sub>2</sub>	Kelchdüse übersponnen	9,4	1,9	2,2
4	24 „	22°	N <sub>2</sub>	Holundermark	21,2	4,2	7,9
5	24 „	22°	CO <sub>2</sub>	„	29,0	4,0	6,2
6	24 „	22°	Luft	„	25,1	4,9	7,4
7	24 „	22°	H <sub>2</sub> S	„	0,1	0,0	4,9

Viele Beobachter glauben, an Sulfidsolen einen stabilisierenden Einfluß des überschüssigen Schwefelwasserstoffes bemerken zu können. Da das Durchpressen von Gasen die Konzentration des Schwefelwasserstoffes im Sol herabsetzt, wäre die Erscheinung der Flockung damit zu erklären. An Mastixsolen jedoch erhält man ähnliche Ergebnisse bei der Durchlüftung. Die relativ gute Uebereinstimmung der Werte beim Durchleiten von Stickstoff, Kohlensäure und Luft zeigt, daß keine Oxydations- oder Reduktionswirkung die Ursache für das Flocken sein kann. Eine Abweichung von dieser Uebereinstimmung erhält man nur bei der Anwendung von Schwefelwasserstoff. Dieser hat bekanntlich nach Versuchen von Prost<sup>28)</sup>, Linder und Picton<sup>29)</sup>, Winssinger<sup>30)</sup> und v. Weimarn<sup>31)</sup> stark peptisierende Eigenschaften. Deshalb wurde in Versuch 7 der Tab. III nur bei dem Mastixsol eine Flockung wahrgenommen. Zur Ergänzung sei mitgeteilt, daß die zur Untersuchung verwendeten Sole in 24 Stunden noch nicht 0,05 Proz. spontan koagulieren.

## 12. Die Flockung in der galvanischen Kette.

Während sich die Flockungserscheinungen vieler sonst angewendeter physikalischer Koagulatoren, wie die durch Röntgen-, Radium- und ultraviolette Strahlen, ferner durch Kon-

zentrationserhöhung und Adsorption nicht zu brauchbaren quantitativen Methoden ausbauen ließen, konnte die Flockung der Sole durch den elektrischen Strom benutzt werden, um einen für die verschiedenen Sole charakteristischen Stabilitätswert zu erhalten. Biltz<sup>32)</sup> wies ganz besonders auf die Flockung der Sole in einer galvanischen Kette hin, ohne jedoch eine quantitative Bedeutung dieser Koagulationsart zu finden. Die Versuchsanordnung nach Biltz ist sehr einfach. Man hat einen Zinkblechstreifen und einen Kupferblechstreifen am oberen Ende zusammengelötet, taucht dieses gabelartig gebogene Elektrodenpaar in das Sol ein und mißt die Zeit, bis sich eine Veränderung gegenüber einem ungeflockten Vergleichssol herausstellt. Theoretisch ist die Koagulation aber so schwierig deutbar, daß die Bedeutung dieser Zeitangabe keinen Anspruch auf einen Vergleichswert hat. So kann die Flockung in diesem Falle bewirkt werden erstens durch den elektrischen Strom, d. h. durch die Ent- und Umladung der Teilchen an den Elektroden, zweitens durch die in Lösung gehenden Zinkionen, drittens durch die Metallplatten als solche, viertens durch die Adsorptionswirkung des sich am Kupfer abscheidenden Oxydes. Sicher verändert ein geringer Säurezusatz, der an sich auf die Stabilität fast keinen Einfluß hat (Essigsäure, Oxalsäure usw.) diesen Flockungswert vollständig, weil die quantitative Veränderung dieses Elementes sehr mit der Leitfähigkeit des Soles schwankt.

Dieses Biltz'sche Element kann jedoch mit vielem Vorteil noch zu einem andern Zwecke

<sup>28)</sup> H. Prost, Bull. Acad. Roy. Belg. [3] 14, 312 (1887).

<sup>29)</sup> E. Linder u. H. Picton, Journ. Chem. Soc. 61, 114 (1892).

<sup>30)</sup> C. Winssinger, Bull. Acad. Roy. Belg. 1888, 390.

<sup>31)</sup> P. P. v. Weimarn, Kolloidchem. Beih. 1, 396 (1910).

<sup>32)</sup> W. Biltz, Zeitschr. f. Elektrochem. 36, 567 (1908).

gebraucht werden, nämlich um den Ladungssinn einer dispersen Phase schnell zu bestimmen. Biltz hat die Beobachtung gemacht, daß Niederschläge aus ehemals positiven Teilchen am Kupfer, aus ehemals negativen Teilchen am Zink haften, oder in dessen Nähe liegen. Umladungen konnten nicht beobachtet werden. So kann man sich, wenigstens bei Sulfidsolen, leicht und sicherer als mittelst des Sahlbom-schen Kapillarisierungsversuches, der außerdem bei farblosen Solen schwieriger wird, über die Natur der elektrischen Ladung vorläufig orientieren. Ueber eine allgemeinere Verwendung dieses Elementes als Ladungs-sonde hoffe ich in Kürze berichten zu können.

### 13. Flockung durch konstanten Gleichstrom.

Eine zuverlässigere Bestimmung der Koagulation im elektrischen Strom konnte in einem anderen Apparat vorgenommen werden. Dieser besteht aus einer zweimal rechtwinkelig gebogenen Röhre, in die im Abstände von 5 cm zwei Platindrähte eingeschmolzen sind. Es wird eine Spannung von 220 Volt an diese Elektroden angelegt, die Stromstärke an einem Milliampèremeter gemessen und die Zeit mit der Stoppuhr bestimmt, nach der eine Veränderung gegen eine parallel liegende Röhre mit ungeflokktem Sol wahrzunehmen ist. Da die Stromstärke von der Leitfähigkeit des Soles abhängt, wurde die Annahme gemacht, daß sich die Flockungskraft in erster Annäherung wie die Stromstärke verhielt, was sich auch ungefähr bestätigen ließ. Deshalb wurde der Flockungswert auf die Stromstärke von zehn Milliampère umgerechnet und dann als „Elektroflockungswert“ bezeichnet. Da eine Erhitzung des Soles beim Stromdurchgang eintritt, kommt man trotz Kühler zu Schwierigkeiten, wenn eine lange Durchleitung nötig ist. Deshalb wurde auch hier versucht, die Zeit konstant zu halten und die Menge des grobdispers gewordenen Kolloides durch Filtrieren zu bestimmen. Die Werte sind aber trotz allem nicht gut reduzierbar. Da die Stromstärke mit der Zeit sich verändert, mußte in kurzen Zeitabständen immer wieder abgelesen werden und die Durchschnittsstromstärke berechnet werden.

Als Beispiel sei nur angegeben, daß der Elektroflockungswert für ein Silbersulfidol, wie es bisher immer zu den Bestimmungen verwandt wurde, also aus Nitrat hergestellt, für die Konzentration  $n/350$  25 Minuten beträgt, oder bei einstündiger Dauer 18 Proz. grobdispers werden.

### 14. Zusammenfassung.

In den bisherigen Untersuchungen über die Stabilität wurde fast ausschließlich die Elektrolytkoagulation als Maß benutzt. Auch in der Frage der Brauchbarkeit der drei hauptsächlich Bestimmungsarten (Tropfenverfahren nach H. Schulze, Titrationsverfahren nach E. Linder und H. Picton, Methode der Mischungsreihen) stimmen die einzelnen Bearbeiter nicht überein. Deshalb wurden zunächst die einzelnen Methoden an Sulfidsolen ausprobiert, wobei es sich herausstellte, daß die Methode der Mischungsreihen am brauchbarsten auch für kinetische Meßmethoden war; dagegen hat die Schulze'sche Flockungsart den Vorteil, daß man wenig Sol (ca. 5 ccm) zu der Bestimmung benötigt. Das Titrationsverfahren eignet sich wegen des großen Einflusses der Titrationsgeschwindigkeit auf die flockende Elektrolytkonzentration sehr wenig zu quantitativen Untersuchungen. Als Normalelektrolyt wird die Verwendung von Chlorkalium vorgeschlagen (Flockungswert, Schulze'scher Flockungswert, Vorperiode).

Da die Fälle möglich sind, in denen die Elektrolytkoagulation schlecht anwendbar ist, z. B. bei sehr verdünnten Solen, oder wenn der Elektrolyt chemisch mit einem Solbestandteil reagiert, wurden andere Koagulationsmethoden ausgearbeitet. Es ergab sich, daß hauptsächlich die Beeinflussung der Sole durch Filtrieren, durch Kochen und durch den elektrischen Strom sich zu quantitativen Methoden ausbauen ließ.

Das Filtrieren beeinflußt ein Sol im Sinne einer Teilchenvergrößerung. Besonders bei sehr verdünnten Solen erreicht man noch brauchbare Werte, wenn man die Verteilungskurve des Sedimentes aufnimmt, das sich in mehreren, hintereinander verwendeten Filtern absetzt (Filtrationskurve). Auch das Kapillarisieren eines Tropfens des Soles auf Filtrierpapier kann zu einer vorläufigen Orientierung über die Stabilität des Soles benutzt werden. Das Verhältnis des Radius des unzersetzt kapillarisierten Sol „spiegels“ zum Radius des weiter kapillarisierten Dispersionsmittels ist charakteristisch für ein Sol (Kapillarisierzahl).

Die Kochprobe ist sehr einfach anzustellen, empfiehlt sich hauptsächlich bei nicht zu verdünnten Solen als Ergänzung der Elektrolytkoagulation oder als Ersatz dieser bei der Möglichkeit chemischer Reaktionen zwischen dem Sol und dem Elektrolyten (Kochzeit, Kochwert). Eingehendere Versuche machten es wahrschein-

lich, daß es sich bei der Siedekoagulation um Adsorptionsvorgänge an der Grenzfläche Dampf-Flüssigkeit handelt.

Endlich konnte die Zeit, die eine bestimmte Stromstärke braucht, um ein Sol zu verändern, als ein Maß für die Stabilität angesehen werden.

## Kolloider Zustand schwerlöslicher und beschränktlöslicher Stoffe in Wasser und anderen Lösungsmitteln sowie experimentelle Bestätigung von Gibbs' Prinzip.

Von J. Traube und P. Klein.

(Eingegangen am 27. Juli 1921.)

(Aus der Technischen Hochschule Charlottenburg.)

Die von dem einen von uns, J. Traube, entwickelte Theorie der Narkose<sup>1)</sup> geht von dem Umstande aus, daß in den Reihen der Narkotika wie Alkohole, Aether, Ester, Ketone usw. die Oberflächenaktivität der narkotischen Wirkung parallel geht. Je oberflächenaktiver ein Stoff ist, um so größer ist nach Gibbs' Prinzip seine Anreicherung in der Phasengrenzfläche, um so größer ist seine Chance, schnell in die Zellen einzudringen, und da ferner auch die katalytischen Hemmungen von Oxydations- und anderen Vorgängen, die Förderung der Fermentflockung und die Herabsetzung der bioelektrischen Potentiale der Oberflächenaktivität parallel gehen, so ergab sich eine Theorie der Narkose, welche vielfache Anerkennung gefunden hat<sup>2)</sup>.

Indessen gerade die Narkotika par excellence, die Halogenalkyle wie Chloroform, Chlorkohlenstoff usw., ferner die Kohlenwasserstoffe, wie Pentan, Amylen, Benzol usw. schienen sich dieser Theorie nicht zu fügen. Bei erheblichen narkotischen Wirkungen<sup>3)</sup>, auch der wässerigen Lösungen solcher Narkotika, ergaben die stalagmometrischen Untersuchungen keinen oder nur sehr geringe Unterschiede der Oberflächenspannungen gegenüber dem Wasser.

Bei flüchtigen Stoffen, wie Chloräthyl, Chloroform usw. konnte zwar darauf hingewiesen werden<sup>4)</sup>, daß wegen der Flüchtigkeit dieser Stoffe keine allzu große Anreicherung derselben in der Oberfläche Wasser-Luft stattfinden konnte, aber bei weniger flüchtigen Stoffen, wie Chlorkohlenstoff, war diese Erklärung ungenügend. Es mußte noch ein anderer Um-

stand mitwirken, auf welchen der Mangel an Oberflächenaktivität zurückzuführen war.

Wenn gewisse Alkaloide, wie Atropin, in Wasser gelöst wurden, so fanden sich, wie früher von J. Traube<sup>5)</sup> festgestellt wurde, in der frischen Lösung zahlreiche winzige Submikronen mit lebhafter Brown'scher Bewegung. Die Lösungen waren sehr oberflächenaktiv und stark giftig. Nach zwei bis drei Tagen vereinigten sich die Submikronen zu größeren Teilchen. Die Brown'sche Bewegung hörte auf, die Lösung wurde oberflächeninaktiv und ungiftig. Ein geringer Zusatz von Alkali machte den Versuch reversibel, es erfolgte eine Zertümmung der großen Submikronen, die Lösung wurde wieder oberflächenaktiv.

Ganz analoge Beobachtungen machten Windisch und Dietrich<sup>6)</sup> in bezug auf Nonylsäure-, Kaprinsäure- und Undezylsäurelösung. Die Säuren gaben oberflächenaktive und oberflächeninaktive Lösungen. Letztere enthielten größere Submikronen. Diese konnten durch geringe Mengen Salzsäure zertrümmert werden, wodurch die Lösung wieder oberflächenaktiv wurde.

Diese früheren Feststellungen führten zu der Vermutung, daß derartige Narkotika, wie Kohlenwasserstoffe, Halogenalkyle usw. in Wasser lediglich oder fast nur in Form von Submikronen gelöst sind, daß eine wässrige Chlorkohlenstofflösung eine dem bloßen Auge unsichtbare Emulsion darstellt, und daß bei alleiniger Gegenwart von Submikronen in der Lösung die Tropfmethoden selbst bei vorhandenen oberflächenspannungsvermindernden Eigenschaften des gelösten Stoffes deshalb keinen Ausschlag geben, weil zufolge des ge-

<sup>1)</sup> J. Traube, Pflüger's Arch. f. d. ges. Physiol. 153, 276 (1913), und Berl. klin. Wochenschr. 1915, Nr. 14.

<sup>2)</sup> Vgl. u. a. H. Winterstein, Die Narkose (Springer, Berlin 1919).

<sup>3)</sup> Vgl. H. Joachimoglu, Biochem. Zeitschr. 120, 203 (1921), und Fühner, ebenda 115, 235 (1919).

<sup>4)</sup> Vgl. J. Traube, Pflüger's Arch. f. d. ges. Physiol. 153, 276 (1913).

<sup>5)</sup> J. Traube, Biochem. Zeitschr. 42, 410 (1912), und J. Traube u. N. Onodera, intern. Zeitschr. physik.-chem. Biol. 1, 35 (1914).

<sup>6)</sup> W. Windisch u. W. Dietrich, Koll.-Zeitschr. 26, 193 (1920).