

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

Priv.-Doz. 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 die Herstellung kolloider Lösungen durch mechanische Zerteilung.

Von Gustav Wegelin (Dresden). (Eingegangen am 20. November 1913)

Seitdem die kolloiden Lösungen als mehrphasige Systeme erkannt sind, und zwar als Zerteilungen von Stoffen geringer Teilchengröße in einem Lösungsmittel, lag der Gedanke nahe, daß es durch fortgesetzte mechanische Zerteilung möglich sein müßte, zu kolloiden Stoffen zu gelangen.

Hierauf deuten schon die Erscheinungen, wie sie bei den groben Suspensionen und Aufschlämmungen ganz allgemein bekannt sind, also bei Gebilden, welche man als Uebergänge zum kolloiden Zustand aufzufassen gewohnt ist.

Man beobachtet hier, daß die Verteilung eines Stoffes in einem Dispersionsmittel vollständiger wird mit abnehmender Korngröße, und ebenso stetig verringert sich dabei die Sedimentationsgeschwindigkeit einer mit dem betreffenden Stoff hergestellten Verteilung.

Mit zunehmender Zerkleinerung ergibt sich also eine immer größere Annäherung an jene Eigenschaften, welche in noch weiterer Steigerung als Merkmale des kolloiden Zustandes gelten.

Einen experimentellen Beweis für die Möglichkeit, kolloide Lösungen durch mechanische Zerteilung zu gewinnen, bieten eigentlich schon die Methoden von G. Bredig, The Svedberg u. a.¹⁾, welche sich auf die seit längerem bekannte Tatsache gründen, daß viele Stoffe sich durch Zerstäubung im elektrischen Strom in äußerst fein verteilte Form bringen lassen.

Indem man diese Zerstäubung in bekannter Weise unter einem Lösungsmittel vor sich

gehen läßt, gelingt es, von fast sämtlichen Elementen kolloide Lösungen herzustellen.

Der einfachste und naheliegendere Weg, durch bloßes Zerreiben oder Pulverisieren zu Kolloiden zu gelangen, scheint wenig versucht worden zu sein. Wo. Ostwald²⁾ erwähnt, daß verschiedene Erscheinungen in der Technik darauf hindeuten, daß durch eine Behandlung der genannten oder ähnlicher Art bei zunächst grobdispersen Systemen kolloide Eigenschaften auftreten können. Als hierher gehörig rechnet Wo. Ostwald die Erscheinungen beim Totmahlen der Leinen- und Baumwollfaser und gewisse Dispersionswirkungen beim Zermahlen von Indigo oder Ultramarin usw. Ebenso wäre hier wohl noch zu nennen das bei der Goldwäscherei beobachtete Auftreten von kolloidem Gold.

Die Resultate der bisher im angedeuteten Sinne gemachten direkten Versuche scheinen nach Ostwald indessen dafür zu sprechen, daß die Herstellung von Kolloiden durch direkte mechanische Zerkleinerung nur schwer gelingt.

Ich habe nun gefunden, daß sich immerhin eine ganze Reihe von Stoffen in kolloide Form überführen läßt durch bloßes Zerreiben in einer Achatschale. Diese Beobachtung habe ich zuerst bei der geschmolzenen Vanadinsäure gemacht, bei der eine solche Ueberführung besonders leicht gelingt, am besten dann, wenn man die Zerkleinerung unter Zusatz von etwas Wasser vornimmt.

¹⁾ Vgl. Wo. Ostwald, Grundriß d. Kolloidchemie, 1. Auflage (Dresden 1909), 299.

²⁾ Wo. Ostwald, ebenda 292.

Ganz ähnlich verhalten sich verschiedene andere Stoffe. Durch mehr oder weniger langes Zerreiben mit oder ohne Wasserzusatz gelang es, kolloide Lösungen von Silizium, Antimon, Wolframsäure, Titansäure, Molybdänsäure und von Vanadintrioxyd zu erhalten.

Für die Verreibemethode nicht geeignet sind duktile Metalle. So gelang es nicht von Kupfer ein Kolloid zu erhalten, und selbst nicht von Wismut. — Ferner erwies sich die Methode als wirkungslos bei Selen, Tellur, Graphit, Schwefel, violettem Chromchlorid, Kalziumfluorid, ferner bei Kupferoxyd, Eisenoxyd, Kobaltoxyd, Bleisuperoxyd, Zinkoxyd.

Die Zeit des Verreibens ist von wesentlichem Einfluß auf das Resultat, und zwar in dem Sinne, daß, wie zu erwarten war, die Menge des kolloiden Anteils steigt und ebenso der Dispersionsgrad desselben. In den meisten Fällen genügt $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Stunde, um zu einem Produkt zu gelangen, welches mit Wasser verdünnt eine trübe Lösung ergibt und zum größten Teil durch ein Dreverhoffsches „Barytfilter“ Nr. 400 hindurchfiltriert, vorausgesetzt natürlich, daß man nicht zuviel Substanz (für eine mittlere Achatschale verwendet man 0,3—0,5 g) angewandt hat. Es ist indessen zu erwarten, daß durch längeres Zerreiben immer noch eine Steigerung des Dispersionsgrades erzielt werden kann.

Was zunächst diejenigen Fälle betrifft, welche zu negativen Resultaten führen, so könnte man vermuten, daß bei diesen irgendwelche Gründe einer ausreichenden Zerkleinerung entgegenstehen.

So ist es beim Kupfer und Wismut sicher der duktile Charakter dieser Metalle, welcher ein eigentliches Zerreiben derselben unmöglich macht. Auch bei Selen, Tellur und Schwefel könnten die für ein sehr feines Zerreiben wenig geeigneten physikalischen Eigenschaften dieser Stoffe zur Erklärung des negativen Verhaltens derselben dienen.

Nicht zutreffend sind meines Erachtens solche Gründe bei den angeführten Metalloxyden, ferner bei Graphit und Kalziumfluorid. Da die genannten Oxyde basischen Charakter haben, eine Reihe von sauren Oxyden sich aber ohne besondere Schwierigkeit in kolloide Form überführen ließen, so könnte man vermuten, daß vielleicht gerade ihr basischer Charakter ihrer Dispersion hinderlich sein könnte. Abgesehen davon, daß dadurch das negative Verhalten von Graphit und Kalzium-

fluorid nicht erklärt wäre, scheint gegen diese Annahme der folgende Umstand zu sprechen:

Wurde nämlich statt des sauren Vanadinpentoxydes ein basisches Oxyd des Vanadins, Vanadintrioxyd mit etwas Wasser zerrieben, so ergab sich ein Produkt von ausgesprochen kolloiden Eigenschaften. Es muß allerdings erwähnt werden, daß das angewandte Vanadintrioxyd nicht frei war von Vanadinpentoxyd, und es wäre möglich, daß hierdurch das Resultat beeinflusst wurde.

Die Frage über das abweichende Verhalten der genannten Stoffe bedarf also noch weiterer Nachforschung.

Mit Ausnahme der vanadinhaltigen Sole, stimmen alle die erhaltenen Lösungen in ihren Eigenschaften ziemlich überein. Sie sind ausgesprochen suspensoid, in der Durchsicht trübe; zeigen aber gewisse Unterschiede hinsichtlich ihrer Beständigkeit. Während z. B. das Siliziumsol selbst nach längerer Zeit nur geringe Anzeichen einer Entmischung zeigt, lassen die übrigen nach mehrtägigem Stehen eine solche deutlich erkennen. Am unbeständigsten ist das Antimonsol.

Uebereinstimmend ist das Verhalten gegen Kochsalz, indem auf Zusatz dieses Elektrolyten nach kurzer Zeit Ausflockung erfolgt.

Bei der kataphoretischen Ueberführung wandern alle an die Anode, sind also negativ geladen.

Ein besonderes Interesse verdienen einige Erscheinungen, wie sie sich bei den ebenfalls negativ geladenen Solen des Vanadinpentoxydes und der Vanadintrioxydes beobachten lassen.

Eine durch Zerreiben von geschmolzenem Vanadinpentoxyd gewonnene kolloide Lösung ist kurz nach der Herstellung kanariengelb gefärbt im Gegensatz zu dem kristallisierten Ausgangsmaterial, welches eine rotbraune Farbe besitzt.

Läßt man eine solche Lösung nach dem Filtrieren mehrere Tage stehen, so beobachtet man zunächst eine geringe Sedimentation, und zwar geht dieselbe unter Bildung deutlich getrennter Schichten vor sich. Wie diese Schichtenbildung zu erklären ist, vermag ich vorläufig nicht zu sagen. Zweifellos handelt es sich bei einer solchen Lösung um ein Gemisch von Dispersionen verschiedener Teilchengröße, wie das ja auch in der Art der Herstellung begründet liegt. Die Teilchen werden nach unten hin größer, während die Lösung, welche alle Schichten durchdringt und als

oberste Zone sichtbar wird, offenbar die feinste Verteilung besitzt. Dieselbe ist nur wenig getrübt und behält ihre kolloiden Eigenschaften selbst nach mehrwöchentlichem Stehen bei, sie klärt sich nach dieser Zeit vollständig, während die gröber dispersen Anteile sich zu Boden setzen.

Die angeführten Veränderungen der Lösung sind auch begleitet von einer geringen Aenderung in der Farbe, welche von dem ursprünglichen reinem Gelb in ein mehr schmutziges Gelb übergeht.

Auf Zusatz von Kochsalz erfolgt Ausflockung, dabei bleibt aber die überstehende Lösung intensiv gelb gefärbt. Eine solche ergab bei der kolorimetrischen Bestimmung mit Wasserstoffsuperoxyd einen Gehalt von 0,91 mg V_2O_5 pro 1 ccm, während Ditte³⁾ für das Vanadinpentoxyd eine Löslichkeit von 0,05 mg in 1 ccm Wasser angibt. Die Vermutung, daß der höhere Gehalt der überstehenden Lösung und dadurch ihre ziemlich intensive Gelbfärbung zurückzuführen sei auf einen durch Kochsalz nicht fällbaren kolloiden Anteil, hat sich nicht bestätigt. Dieselbe erwies sich nämlich im Ultramikroskop als optisch leer; ebenso spricht für den ion-dispersen Charakter der Lösung ein Diffusionsversuch, welcher mit einer Kollodiummembran angestellt wurde, wobei der gelöste Anteil nach kurzer Zeit durchdiffundierte.

Während nun bei Ausflockung mit wenig Kochsalz die Gelbfärbung der überstehenden Lösung lange Zeit unverändert bleibt, sowohl im Kontakt mit dem Niederschlag als auch nach dem Abfiltrieren, so zeigt sich bei den mit starkem Kochsalzüberschuß versehenen Proben (es wurde in diesen Fällen direkt festes Kochsalz in die Lösung eingetragen) im Verlaufe von wenig Tagen eine starke Abnahme der Gelbfärbung, schließlich eine beinahe vollständige Entfärbung, hierbei sinkt der Gehalt an Vanadinsäure auf etwa die Hälfte der nach der Fällung vorhandenen Menge. Dies trifft indessen nicht zu, wenn die Lösung kurz nach der Ausflockung filtriert und gesondert von dem Niederschlag aufbewahrt wird, in diesem Fall bleibt die Farbe und der Gehalt wie bei den mit wenig Kochsalz ausgefällten Lösungen unverändert, wenigstens während des Zeitraumes von zwei Wochen, auf den sich die Beobachtung erstreckt.

Einen Anhaltspunkt für das Verständnis der erwähnten Erscheinung bietet das Verhalten

der ausgeflockten Niederschläge bei längerem Stehen derselben in der Mutterlösung.

Auch diese verhalten sich verschieden, je nachdem viel oder wenig Kochsalz zur Fällung verwendet wurde.

Bei wenig Kochsalz ändert sich die Farbe des Niederschlages während längeren Stehens nur wenig, indem das ursprünglich reine Gelb einen etwas schmutzigen Ton annimmt.

Abweichend hiervon geht bei viel Kochsalz die ursprünglich ebenfalls gelbe Farbe im Verlaufe einiger Tage in ein an die kristallisierte Vanadinsäure erinnerndes Rotbraun über.

Es liegt nun die Vermutung nahe, daß es sich hier um einen Uebergang der Vanadinsäure in eine andere Modifikation von geringerer Löslichkeit handelt. In diesem Falle wäre die Entfärbung der überstehenden Lösung und die dabei auftretende Verminderung des Vanadinsäuregehaltes auf eine Umwandlung auch des gelösten Anteiles in die Modifikation geringerer Löslichkeit zu erklären.

Der Nachprüfung wert ist hierbei die interessante Tatsache, daß diese Umwandlung anscheinend nur dann von statten geht, wenn sich die Lösung im Kontakt mit dem Niederschlag befindet.

Daß bei den durch Ausflocken mit Kochsalz erhaltenen Niederschlägen, neben der Aenderung der Farbe, beim Stehen noch weitere innere Aenderungen auftreten, geht aus folgendem hervor:

Fällt man eine durch Zerreiben hergestellte Lösung kolloider Vanadinsäure mit Kochsalz, filtriert und wäscht den Niederschlag mit destilliertem Wasser, so geht derselbe reversibel in Lösung, fällt aber beim Stehen über Nacht wieder aus. Anders verhält sich ein etwa eine Woche gealterter Niederschlag, und zwar einerlei, ob er mit viel oder wenig Kochsalz gefällt wurde.

Derselbe läßt sich mit Wasser auswaschen ohne zunächst eine Neigung zu erneuter Lösung zu zeigen. Wird der Niederschlag nach dem Auswaschen in der Achatschale naß zerrieben, so geht ein größerer Teil desselben beim Verdünnen wiederum kolloid in Lösung und kann durch Filtrieren von dem ungelösten Anteil getrennt werden. Dieselbe Erscheinung spielt sich ab, wenn der gewaschene Niederschlag bloß mit destilliertem Wasser aufgeschlämmt und längere Zeit sich selbst überlassen wird, auch hier resultiert eine kolloide Lösung von gelber oder gelbroter Farbe, je nachdem die Ausflockung mit wenig oder viel Kochsalz

³⁾ Ditte, Compt. rend. 101. 698 (1881).

adsorbiert“ und nur ein kleinerer Bruchteil im Adsorbens „gelöst“ sein.

Die x -Werte der Verteilungsformel geben uns demnach einen Maßstab zur Beurteilung der Größe einer stattgehabten Adsorption, während man bisher von dem Betrage der Gesamtaufnahme eines Stoffes auf die Größe der Adsorption desselben durch das Adsorbens geschlossen hatte, ohne an die Möglichkeit zu denken, daß ein Teil dieses Stoffes auch in Form einer starren Lösung im Adsorbens enthalten sein könnte.

Es war demnach von größtem Interesse die Beziehungen zu suchen, welche zwischen diesen x -Werten und den Eigenschaften der betreffenden Stoffe bestehen müssen. Hierzu war nun der Fall „Wolle-Säuren“ vortrefflich geeignet, denn einerseits sind die Eigenschaften der meisten Säuren sehr gut bekannt und andererseits ist eine feine, entsprechend gereinigte Wolle ein Material, das sich für Sorptionsversuche sehr gut eignet, jedenfalls viel besser als die so beliebte Kohle.

In der nachstehenden Tabelle sind die x -Werte⁴⁾ von 13 Säuren, welche ihrer Sorption durch Wolle entsprechen, zusammengestellt:

Säure	x Werte
Salpetersäure	6,95
Bromwassertoifssäure	6,35
Salzsäure	5,25
Schwefelsäure	4,37
Oxalsäure	3
Malonsäure	2,46
Phosphorsäure	2
Ameisensäure	1,89
Bernsteinsäure	1,82
Adipinsäure	1,79
Essigsäure	1,63
Propionsäure	1,59
Buttersäure	1,48

Aus dieser Zusammenstellung ersehen wir, daß die x -Werte der Säuren ihrer Stärke vollkommen parallel laufen. Der Wurzelexponent der Boedeker'schen Formel, in dem wir einen Maßstab für die Größe einer stattgehabten Adsorption gefunden hatten, wird demnach, vollkommen unabhängig davon, wieviel die Wollfaser von den verschiedenen Säuren aufgenommen, „sorbiert“ hatte, durch die Stärke der Säuren bestimmt. Es ergibt sich hieraus mit Notwendigkeit der Schluß, daß die Adsorption der Säuren durch Wolle eine Folge der

chemischen Affinitäten ist, welche die Säuren zur Wollsubstanz besitzen, und es wird nun mit einem Male vieles verständlich, was früher rätselhaft erschien. So hatten die Versuche für die Aufnahme der einbasischen Fettsäuren die folgende Reihe ergeben: Ameisensäure > Buttersäure > Propionsäure > Essigsäure, aus welcher eine sichere Beziehung zu den Eigenschaften dieser Säuren nicht abgeleitet werden konnte. Auch die so auffallend starke Sorption der aromatischen Säuren war früher vollkommen rätselhaft. Die spezielle Untersuchung der Aufnahme von Benzoesäure und Salizylsäure durch Wolle hat aber ergeben, daß ihre x -Werte recht klein sind (für Benzoesäure 1,78, für Salizylsäure 2,15) und ihrer Stärke vollkommen entsprechen; denn zufolge dieser Werte kommt Benzoesäure zwischen Ameisensäure und Essigsäure, Salizylsäure zwischen Malonsäure und Ameisensäure zu stehen. Diese Säuren werden demnach, trotz ihrer großen Sorbierbarkeit, nur in relativ geringer Menge von der Wollfaser „adsorbiert“; sie werden hauptsächlich „gelöst“.

Die Erkenntnis, daß bei der Aufnahme von Säuren (und auch von Farbstoffen) durch Wolle zwei Vorgänge: „Lösung“ im Adsorbens und „Adsorption“ nebeneinander stattfinden und daß die eigentliche Adsorption durch die zwischen Adsorbens und dem aufgenommenen Stoff bestehende chemische Affinität bedingt wird, führt zu einer neuen Auffassung dieser Erscheinung, welche von der heute noch herrschenden wesentlich verschieden ist. Heute wird bekanntlich dieser Vorgang als eine Verdichtung eines Stoffes an der Oberfläche des als Adsorbens fungierenden Körpers aufgefaßt, wobei also die Annahme gemacht wird, daß die an der Oberfläche eines starren Körpers liegenden Moleküle eine größere Anziehungskraft für sorbierbare Stoffe besitzen als die anderen im Innern dieses Körpers liegenden Moleküle. Betrachten wir aber den bei der Aufnahme von Säuren (und auch von Farbstoffen) durch Wolle stattfindenden Vorgang, so sehen wir, daß derselbe mit einer vollkommen homogenen Verteilung des aufgenommenen Stoffes, mit der Bildung einer starren Lösung im Adsorbens beginnt.

Eine stärkere Anziehung des sorbierten Stoffes durch die an der Oberfläche der Wollfaser liegenden Keratinmoleküle tritt also nicht in Erscheinung. Wenn man demnach an der üblichen Auffassung des ganzen Vorgangs festhalten wollte, dann müßte man annehmen, daß erst später, beim Eintritt der eigentlichen Adsorption, die größere Anziehungskraft der Oberflächenmole-

⁴⁾ Jedes einzelne x stellt sich als der Mittelwert aller Versuche dar, welche bei allen Säuren innerhalb des gleichen molekularen Konzentrationsgebietes lagen.

küle des Adsorbens zur Geltung komme. Da aber die Adsorption, wie man jetzt weiß, durch die chemische Affinität bewirkt wird, so würde man zu der Annahme genötigt sein, daß die hier zur Wirkung kommende chemische Affinität der Oberflächenmoleküle größer ist als jene, welche die im Innern des Adsorbens befindlichen Moleküle besitzen! Für eine solche Annahme liegt aber wohl kein Grund vor und man gelangt daher zu der Vorstellung, daß sämtlichen Moleküle des Adsorbens die gleiche Anziehungskraft besitzen. *Bezieh.*

Nun ist aber der Vorgang der Sorptionen- dem einer Lösung deutlich verschieden; bei der Adsorption kann demnach keine gleichmäßige Verteilung des aufgenommenen Stoffes im Adsorbens stattfinden. Es bleibt daher nur die eine Annahme übrig, daß bei der Adsorption eine Verdichtung des aufgenommenen Stoffes, bedingt durch eine Annäherung der adsorbierten Moleküle an die Moleküle (oder Molekülaggregate) des Adsorbens, und zwar nicht bloß an der Oberfläche, sondern auch im Innern des letzteren stattfindet.

Hierbei wird natürlich vorausgesetzt, daß keine Diffusionshemmung vorhanden ist.

Der ganze Vorgang der Sorption stellt sich demnach als das Resultat von Anziehungskräften dar, welche die Moleküle des ganzen Adsorbens auf die Moleküle des Stoffes ausüben, der sich in der wässrigen Lösung befindet. Zuerst wirkt jene Anziehungskraft, welche die Lösung des betreffenden Stoffes im Adsorbens herbeiführt. Es diffundieren also zunächst die im Wasser gelösten Stoffmoleküle in das Adsorbens und verteilen sich in demselben vollkommen gleichmäßig. Nachdem die so gebildete starre Lösung eine gewisse Konzentration erreicht hat, tritt auch die nur auf sehr geringe Entfernungen wirkende chemische Affinität in Aktion; die Säuremoleküle nähern sich den Keratinmolekülen und schwächen dadurch die Anziehungskraft der letzteren für die noch in der wässrigen Lösung befindlichen Säuremoleküle. Es muß demnach eine Sorptionshemmung, das charakteristische Merkmal der Adsorption, auftreten.

Die hier entwickelte Vorstellung des Sorptionsvorgangs wird vielleicht manchen Lesern phantastisch vorkommen; man übersehe aber nicht, daß sie mit den tatsächlich beobachteten Erscheinungen im Einklang steht, und daß die Annahme einer bei der Adsorption stattfindenden Verdichtung des adsorbierten Stoffes durch die schon früher konstatierte Beziehung zwischen Sorption und Kompressibilität der angewendeten

sorbierbaren Stoffe, sowohl für Gassorptionen⁵⁾, wie auch für Sorptionen in Lösungen⁶⁾ gestützt wird.

Wenn man diese Vorstellung adoptiert, dann gelangt man auch zu einem Verständnis für den schon von van Bemmelen vermuteten allmählichen Uebergang der Adsorption zur chemischen Verbindung. Es wird verständlich, daß die durch die Adsorption bewirkte Annäherung der Hure- und Keratinmoleküle, welche bei steigender Konzentration der angewendeten Sorptionslösungen immer größer werden muß, schließlich bei einer chemischen Reaktion führen kann, wenn Wi vorhandene chemische Affinität genügend groß ist. So wirken verdünnte Lösungen der starken Säuren, wenn sie zu den Sorptionsversuchen verwendet worden sind, auf Wolle gar nicht chemisch ein, während bei höheren Konzentrationen eine starke Einwirkung stattfindet.

Die graphische Darstellung⁷⁾ läßt diese allmählichen Uebergänge von der Lösung zur Adsorption und von dieser zur chemischen Verbindung sehr deutlich erkennen, und es spricht gewiß für die Angemessenheit der eben entwickelten Vorstellung, daß man durch Betrachtung der Sorptionslinien zu der Schlußfolgerung geführt wird, daß eine chemische Reaktion um so eher zu erwarten sein wird, je größer die Stärke der betreffenden Säure ist.

Gegen die Annahme, daß auch schon die Adsorption in der Bildung von chemischen Verbindungen besteht, sprechen eine Reihe von Gründen, bezüglich welcher auf die Originalabhandlungen⁸⁾ verwiesen werden muß. Eine sichere Entscheidung hierüber ist zurzeit nicht möglich, und wir wollen uns daher der Diskussion anderer, wichtigerer Fragen zuwenden.

Die wichtigste Frage ist zunächst wohl die, ob und wie weit die bei dem Studium der Sorption von Säuren durch Wolle erhaltenen Resultate verallgemeinert werden können; hierüber läßt sich folgendes sagen:

Man kennt eine große Anzahl von Vorgängen, welche man als Adsorptionen bezeichnet und welche zufolge ihrer sehr weit gehenden formalen Uebereinstimmung als Erscheinungen derselben Art aufgefaßt werden. Prinzipielle Verschiedenheiten darf man hier wohl auch nicht anneh-

⁵⁾ Saussure, s. Ostwald's Handbuch, II. Aufl., 23, 217. Arrhenius, Das Hauptgesetz der Adsorptionserscheinungen, 33. Meddelanden fran K. Vetensp. Ak. Nobelinst. 2, Nr. 7 (1911).

⁶⁾ v. Georgievics, Monatsh. f. Chem. 1911, 981.

⁷⁾ Monatsh. f. Chem. 1913, 744.

⁸⁾ L. c. 1913, 751.

men, ins solange nicht neue Tatsachen gefunden werden sollten, die für eine solche Annahme sprechen. Eine vollkommene Uebereinstimmung der verschiedenen Fälle von Adsorption, bzw. Sorption wird man aber auch nicht erwarten dürfen, da bei diesen Vorgängen eine größere Anzahl von Faktoren ins Spiel kommen, die in verschiedenen Fällen einen verschieden starken Einfluß ausüben werden. Die Natur des Adsorbens wird hier die Hauptrolle spielen. Bei ein und demselben Adsorbens, z. B. Kohle, kann der Vorgang der Sorption je nach der Beschaffenheit des Farbstoffes verschieden sein. Man kann z. B. die Färbeprozesse so leiten, daß der Farbstoff mehr in die Faser eindringt, ein andermal mehr an der Oberfläche derselben liegen bleibt. Man kann mit Leichtigkeit Diffusionshemmungen herbeiführen, indem man einzelne Stellen des Fasermaterials unterbindet, wodurch ein Anfärben an diesen Stellen vollkommen verhindert wird. Rasch erzeugte Färbungen mancher Farbstoffe sitzen nur an der Oberfläche des Fasermaterials, so daß man hier eher von einer Adhäsion als von einer Sorption sprechen kann. — Noch größer können natürlich diese Verschiedenheiten werden, wenn es sich um zwei verschiedene Adsorbenzien handelt, z. B. um Wolle und Kohle; denn die Wolle ist ein quellbares Gebilde, und es ist wahrscheinlich kein Zufall, daß zwischen der Beförderung der Quellung durch Säuren und der Sorption von Säuren durch Wolle jene Beziehung besteht, auf die ich in der vorigen Mitteilung hingewiesen habe. Auch wird wahrscheinlich die schon bei Wolle so leicht eintretende Diffusionshemmung bei Kohle eine noch größere Rolle spielen; fest zusammengebackene Stellen werden wohl in jeder Kohle vorkommen, und es wird auch ohne die Annahme von Oberflächenkräften verständlich, daß eine Zerkleinerung derselben, wodurch die Diffusionshemmungen verringert werden, eine stärkere Sorption zur Folge hat.

Auch die Natur des sorbierten Stoffes wird Unterschiede zwischen einzelnen Sorptionsvorgängen bedingen können. So besteht z. B. zwischen der Sorption von farblosen Säuren, wie Salzsäure und Essigsäure, einerseits und der Aufnahme von Farbstoffen durch Gespinnstfasern der Unterschied, daß der letztere Vorgang meist nicht reversibel ist. Bei der Anwendung von Farbstoffen tritt auch noch ein neuer Faktor, die Kohäsionskraft ins Spiel, wenn man das Färben in stark konzentrierten Lösungen vornimmt. Es tritt in solchen Fällen eine Ablagerung von Farbstoffteilchen auf dem gefärbten, mit Farbstoff gesättigten Adsorbens, eine Juxtaposition auf; man

erhält „bronzierende“ Färbungen, die jedem Praktiker bekannt sind. Es wäre nicht unmöglich, daß dieser Faktor auch bei Sorptionen mit andern Stoffen zur Geltung kommen kann, wenn die Konzentration der angewendeten Lösungen eine gewisse Grenze überschreitet. Solche Versuche werden daher nur mit Vorsicht zu Schlußfolgerungen verwendet werden dürfen. Ich möchte mir hier die Bemerkung erlauben, daß auch aus analytischen Gründen über eine gewisse Grenze bezug auf die Konzentration der Sorptionslösungen nicht hinausgegangen werden kann.

Man wird demnach so wie bei anderen Vorgängen auch bei Sorptionen eine völlige Uebereinstimmung der einzelnen Fälle nicht erwarten dürfen, und wir haben daher nur zu prüfen, ob die oben ausgesprochene Ansicht, daß prinzipielle Verschiedenheiten hier nicht vorkommen dürften, eine Berechtigung besitzt. Es fragt sich also, ob auch bei anderen Adsorbenzien, etwa bei Kohle, eine teilweise „Lösung“ des sorbierten Stoffes angenommen werden kann und ob auch hier die eigentliche Adsorption in erster Linie durch chemische Affinitäten bedingt sein kann.

Der erste Teil der Frage darf wohl im Hinblick auf die bei der Sorption von Gasen durch Kohle mehrfach konstatierte Gültigkeit des Henry'schen Gesetzes mit Ja beantwortet werden. Wenn es ebenso leicht wäre, den zweiten Teil der Frage zu beantworten, dann wäre das Rätsel der Sorption, bzw. Adsorption heute schon — im großen und ganzen — als gelöst zu betrachten. Man stößt hier aber auf Schwierigkeiten, die nicht so leicht zu bezwingen sein werden. Jedenfalls darf man aber heute schon gegen die übliche Auffassung der Sorption durch Kohle als einer rein physikalischen Wirkung von Oberflächenkräften folgendes einwenden:

Die verschiedenen Kohlen können nicht bloß physikalisch, sie müssen hauptsächlich chemisch voneinander verschieden sein, denn anders wären die so sehr verschiedenen Mengen von Mellithsäure, welche man bei ihrer Oxydation erhält, nicht zu erklären. Sie müssen wechselnde Mengen von hochkomplizierten organischen Verbindungen enthalten, von welchen man nicht a priori annehmen darf, daß sie keine chemische Affinitäten besitzen. Ich gestehe, daß ich selbst erst durch die dankenswerten Arbeiten von Hans Meyer und Karl Steiner⁹⁾ über Mellithsäure und ihre Darstellung aus Kohle zu der Ueberzeugung gekommen bin, daß man nicht berechtigt

⁹⁾ Hans Meyer und Karl Steiner, Monatsh. f. Chemie 1914.

ist, Kohle als chemisch vollkommen indifferent zu bezeichnen.

Nun ist freilich das Walten von chemischer Affinität bei Sorptionen durch Kohle nur in vereinzelten Fällen als eine sekundäre Erscheinung wahrgenommen worden; man hat aber bisher auch den Einfluß von Oberflächenkräften nicht mit Sicherheit nachweisen können. Die Beziehungen zwischen Sorption und Oberflächenspannungserniedrigung bei Säuren, auf die ich in meinem ersten Bericht hingewiesen habe, deuten allerdings darauf hin, daß bei Sorptionen auch Oberflächenkräfte ins Spiel kommen könnten.

Es steht demnach die Annahme, daß auch bei Sorptionen durch Kohle als Adsorbens chemische Affinitäten eine maßgebende Rolle spielen könnten, nicht im Widerspruch mit den bisher experimentell ermittelten Tatsachen. Daß man bisher eine solche Beziehung nicht auffinden konnte, erklärt sich vielleicht aus dem Umstande, daß man die Bedeutung der x -Werte der Boedecker'schen Formel nicht gekannt hat. Bei künftigen Forschungen nach dieser Richtung wird man auch zu berücksichtigen haben, daß manche Stoffe chemische Affinitäten verschiedener Art besitzen können, daß also z. B. das Verhalten von Säuren nicht immer lediglich bedingt wird durch jene Eigenschaften, welche wir „sauer“ nennen¹⁰⁾, und daß wahrscheinlich auch sehr schwache chemische Affinitäten ihre Wirksamkeit äußern können. Wenn sich dies bestätigen sollte, und ich hoffe, daß das Studium der Verteilung von Stoffen zwischen Wasser und einem Kohlenwasserstoff eine Entscheidung hierüber ermöglichen wird, dann werden wir in der Adsorption ein Mittel besitzen, um solche schwache Affinitäten zu erkennen.

Als Stütze dieser Ansicht kann die Sorption von Azeton durch Wolle angeführt werden, welche ebenso verläuft, wie die der schwachen Fettsäuren und daher wohl als ein Vorgang gleicher Art aufgefaßt werden muß. Es wird demnach auch hier die Größe des x , welches der Erwartung entsprechend kleiner als das der Buttersäure ist, als Zeichen einer zwischen Azeton und Wolle bestehenden chemischen Affinität aufzufassen sein.

In jenen Fällen, wo chemische Affinitäten nicht angenommen werden können, sind auch bisher Adsorptionen nicht konstatiert worden. So erfolgt bei der Aufnahme von Argon¹¹⁾ und Wasserstoff¹²⁾

¹⁰⁾ Eine solche Ansicht ist bereits von D. Vorlaender ausgesprochen worden, s. Ann. d. Chem. 345, 290.

¹¹⁾ Ida Frances Homfray, Zeitschr. f. physik. Chem. 74, 29 (1910).

¹²⁾ A. Titoff, ib. 641.

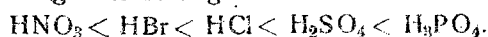
durch Kohle eine Verteilung nach dem Henry'schen Gesetz, ohne Adsorption.

Was die Beziehungen von anderen Eigenschaften zur Sorption betrifft, so haben sich solche bei der inneren Reibung nachweisen lassen, die bisher nicht bekannt waren. Früher hatte sich nämlich beim Vergleich der Sorptionsreihe der Säuren (in bezug auf Wolle) mit der inneren Reibung ihrer wässrigen Lösungen ein auffallender Widerspruch gezeigt; zieht man aber die Adsorptionsreihe der Säuren zum Vergleiche heran, dann verschwindet dieser Widerspruch vollkommen; hierbei dürfen aber nur die zu einer Gruppe gehörenden Säuren miteinander verglichen werden.

Adsorptionsreihe für die Mineralsäuren:



Reihenfolge dieser Säuren in bezug auf innere Reibung ihrer Lösungen:



Adsorptionsreihe für die einbasischen Fettsäuren: Ameisensäure > Essigsäure > Propionsäure > Buttersäure; Reihenfolge dieser Säuren in bezug auf innere Reibung: Ameisensäure < Essigsäure < Propionsäure < Buttersäure.

Innerhalb ein und derselben Gruppe ist demnach die Adsorption um so größer, je kleiner die innere Reibung ihrer wässrigen Lösungen ist. Dieser Schluß gilt auch für Benzoesäure und Salizylsäure. Im Hinblick auf den von R. Reyher¹³⁾ konstatierten Zusammenhang zwischen innerer Reibung und der Stärke der Säuren wird aber möglicherweise diese Beziehung zwischen Adsorption und innerer Reibung nur in jenen Fällen Geltung haben, in welchen die Stärke der Säuren als maßgebender Faktor auftritt.

Es hat sich weiter gezeigt, daß eine starke Sorption bei kleinem x nur dann auftritt, wenn die innere Reibung der betreffenden Säure groß ist. Auch dieses Resultat wird wahrscheinlich keine allgemeine Geltung besitzen. Auf jeden Fall spielt bei Sorptionen die innere Reibung eine wichtige Rolle; die Bedeutung derselben kann aber heute noch nicht abgeschätzt werden. —

Schließlich haben sich auch zwischen Adsorption und physiologischen Vorgängen interessante Beziehungen ergeben. Die Wirkung der Säuren auf Bazillen ergibt nämlich nach Th. Paul und B. Krönig, sowie Th. Paul, G. Bierstein und A. Reuß¹⁴⁾ die Reihe: Salpetersäure > Bromwasserstoff-

¹³⁾ R. Reyher, Zeitschr. f. physik. Chem. 2, 744 (1888).

¹⁴⁾ Zitiert nach J. Traube, Kolloidchem. Beih. 3, 267 (1912).

säure . . . > Salzsäure > Oxalsäure > Schwefelsäure > Phosphorsäure > Ameisensäure > Essigsäure > Buttersäure, welche mit der Adsorptionsreihe der Säuren für Wolle (s. die Tabelle) bis auf Oxalsäure vollkommen übereinstimmt! Der schon von J. Traube¹⁵⁾ vermutete Zusammenhang zwischen Adsorbierbarkeit und Giftwirkung erhält damit eine experimentelle Stütze.

Endlich sei noch erwähnt, daß die von J. Traube¹⁶⁾ aufgestellte Reihe der Säuren, geordnet nach ihrer hämolytischen Wirkung: Buttersäure > Essigsäure > Schwefelsäure > Salzsäure > Salpetersäure, der Adsorptionsreihe dieser Säuren (in bezug auf Wolle) gerade entgegengesetzt verläuft.

¹⁵⁾ J. Traube, l. c. 306, 307.

¹⁶⁾ J. Traube, l. c. 295.

Einfluß der Kolloide auf die Dissoziation der Elektrolyte, III.*)

Von E. Paternò und M. Cingolani (Rom). (Eingegangen am 29. Nov. 1913)

Prof. M. G. Levi¹⁾, der, wie wir glauben, den ersten Beitrag zur vorliegenden Frage lieferte, bestimmte den Gefrierpunkt und die elektrische Leitfähigkeit von Kaltumjodid- und -chloridlösungen in Gegenwart von Agar-Agar und Kieselsäuregallerte. Aus seinen Versuchen, die eigentlich nicht sehr zahlreich sind und bei zu starken Verdünnungen ausgeführt wurden, folgte er, daß die Dissoziation in kolloiden Lösungen sich in derselben Weise vollzieht und denselben Grad erreicht wie in wässriger Lösung.

Doch war dieses Problem auch von anderen indirekt berührt worden, insofern man sich mit dem Einfluß der Kolloide auf die innere Reibung der Lösungen und auf die Reaktionsgeschwindigkeit befaßte; so hatten Th. Graham und nach ihm K. Voigtländer²⁾ gefunden, daß die Kristalloide in Wasser und in Kolloidlösungen (Gelatinegallerte) dieselbe Diffusionsgeschwindigkeit zeigen.

Was die Einwirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit anbelangt, hatte Reformatsky³⁾ die Katalyse des Methylazetats mit Salzsäure in 1,25 prozentiger Agar-Agarlösung anstatt in wässriger Lösung, und Levi die Inversionsgeschwindigkeit des Rohrzuckers mit Salzsäure in Gegenwart von zweiprozentiger kolloider Kieselsäure untersucht, und beide kamen zur Ueberzeugung, daß das Kolloid keine Wirkung hat.

Vor einigen Jahren nahmen wir dieses Studium wieder auf, wie wir bereits 1910 mitteilten⁴⁾; doch erschien in der Zwischenzeit eine umfassende Arbeit von M. Richter⁵⁾.

In dieser an experimentellen Angaben sehr reichen Arbeit verfolgt Richter vor allem den Gang der Ueberführungszahl des Chlors in LiCl-, KCl-, HCl-Lösungen in Anwesenheit von Pepton (0,038 bis 1,2166 Proz.), Gummiarabikum (0,4617 bis 14,7722 Proz.), Gallerte (0,4076 bis 13,0420 Proz.), Agar-Agar (0,0180 bis 0,58 Proz.), und zieht die Schlußfolgerung, daß die Anwesenheit des Kolloids die Ueberführungszahl herunderdrückt, und in um so höherem Maße, je größer die Kolloidmenge ist; die höchste Wirkung erzielt man mit Agar-Agar, die niedrigste mit Pepton.

Es folgen Untersuchungen über die Leitfähigkeit von LiCl, KCl und HCl in Gegenwart derselben Kolloide; auch hier tritt eine Verminderung der Leitfähigkeit zutage, die dem Zunehmen des Kolloids direkt proportional ist; die größte Erniedrigung findet ebenfalls mit Agar-Agar statt.

Die innere Reibung wird durch Kolloidzusatz gesteigert.

Die angeführten Ergebnisse von Richter führen also zum entgegengesetzten Schlusse als die von Levi.

Zu analogen Schlußfolgerungen gelangten in jüngster Zeit M. Raffo und G. Rossi⁶⁾. Gelegentlich eines Studiums über den Einfluß des kolloiden Schwefels auf die elektrische Leitfähigkeit einiger Elektrolyte fanden dieselben, daß der Schwefel die Leitfähigkeit der Schwefelsäure und des Natriumsulfats in sehr hohem Grade, die des Lithium- und des Kaliumsulfats hingegen in geringerem Maße herabdrückt, während er die Leitfähigkeit anderer Salze, wie des Lithium-, Kalium- und Natriumchlorids und des Natriumnitrats steigert; doch läßt die von ihnen aufgestellte Hypothese, daß

¹⁾ Deutsch von L. Vanzetti (Padua).

²⁾ M. G. Levi, Gazz. chim. ital. **30**, II, 64.

³⁾ Th. Graham und K. Voigtländer, Zeitschr. f. phys. Chem. **3**, 316 (1889).

⁴⁾ Reformatsky, Zeitschr. f. phys. Chem. **7**, 36 (1891).

⁵⁾ E. Paternò, Gazz. chim. ital. **40**, II, 537.

⁶⁾ M. Richter, Zeitschr. f. phys. Chem. **90**, 449 (1912).

⁷⁾ M. Raffo und G. Rossi, Gazz. chim. ital. **42**, 2. Tl., 326. S. a. Koll.-Zeitschrift 1912/13.