

tum der Beziehungen von chemischen und kolloiden Aenderungen gegeben, deren Studium

Wien.

auch für die übrige Kolloidchemie noch wertvolle Anregungen bringen dürfte.

Universitätslaboratorium für physikalisch-chemische Biologie.

Kolloidchemie und Analytische Chemie.

Von W. Böttger (Leipzig).

(Eingegangen am 20. Oktober 1922.)

Die heute hier Versammelten lassen sich in zwei Gruppen sondern. Zur einen gehören diejenigen, die die Kolloidchemie im produktivem Sinne betreiben, während die Vertreter der anderen Gruppe die Errungenschaften der ersteren für ihre eigenen Arbeitsgebiete verwerten wollen und ihr allenfalls neue Fragestellungen bringen. Ich habe mich als Vertreter der Analytischen Chemie zur zweiten Gruppe zu rechnen und werde mich entsprechend kurz fassen, um den eigentlichen Vertretern der Kolloidchemie, die Einzelvorträge angemeldet haben, möglichst weiten Spielraum zu lassen. Das Interesse der Analytiker an der Entwicklung der Kolloidchemie, die nach meinem Dafürhalten durch Gründung einer besonderen Gesellschaft sehr belebt werden dürfte, läßt sich auf verschiedene Weise begründen. Ich will dies zunächst durch einige allgemein gehaltene kurze Betrachtungen, gewissermaßen auf deduktivem Wege, versuchen.

Es hat eine übrigens noch gar nicht so weit zurückliegende Zeit gegeben, in der die Analytische Chemie eine gewissermaßen beherrschende Stellung einnahm, als es nämlich galt, die verschiedenen in der Natur aufgefundenen Objekte und die bei absichtlich oder zufällig eingeleiteten Umsetzungen erhaltenen Produkte mit unbekannten Eigenschaften auf ihre Zusammensetzung zu untersuchen und die elementarsten Gesetze, nach denen sich chemische Vorgänge abspielen, zu ergründen. Die weitere Entwicklung hat nicht nur zur Schaffung besonderer Disziplinen, die früher vielfach in einer Hand mit der Chemie vereinigt waren — ich denke da besonders an Mineralogie und Geologie — geführt, sondern es sind auch mächtige Sondergebiete der Chemie entstanden, die zeitweise die eigentliche Chemie ausgemacht haben. In erster Linie ist hier die Organische Chemie zu nennen, die durch die Fruchtbarkeit der angenommenen Vorstellungen über die Wertigkeit des Kohlenstoffes für die Konstitutionsermittlung und Synthese die Arbeit auf anderen Sondergebieten der Chemie längere Zeit hat zurücktreten lassen. Daran hat sich die Entwicklung und Blütezeit der Physikalischen Chemie geschlossen, aus der als Untergebiete die Elektrochemie, Photochemie,

Radio- und Kolloidchemie hervorgegangen sind, die heute bereits eine Ausdehnung gewonnen haben, daß die Förderung und Beherrschung jedes einzelnen die ganze Arbeitskraft eines Menschen in Anspruch nimmt. Zieht man endlich noch die von den Fortschritten der bereits genannten Disziplinen befruchtete Erstarkung der Anorganischen Chemie mit ihren wichtigen Errungenschaften über die Konstitution der Verbindungen höherer Ordnung und über die Struktur der Atome — man könnte hier mit Stock von einer besonderen Ultrastrukturchemie sprechen — in Betracht, so kann es nicht wundernehmen, daß die Analytik in ihrer Tragweite im Laufe der Zeit ganz erheblich zurückgetreten ist. Aber dessen ungeachtet kann kein Zweifel bestehen, daß die Analytische Chemie eine unentbehrliche Hilfsdisziplin für die anderen Sondergebiete der Chemie geworden ist, insofern, als jeder, der sich auf irgend einem Gebiet der Chemie experimentell betätigen will, in gewissem Umfange die Grundlagen der analytischen Chemie beherrschen muß. Ja, es hat sich gegenüber den meisten anderen Sondergebieten eine Art Reziprozitätsverhältnis herausgebildet, insofern die Analytische Chemie die Errungenschaften der anderen Sondergebiete auf ihre Aufgaben angewendet und durch die Klärstellung der dabei auftretenden Erscheinungen zur Erweiterung der Tatsachen und Vorstellungen der anderen Sondergebiete beigetragen oder doch wenigstens den Anlaß dazu gegeben hat. Sie ist also bei der Behandlung ihrer eigenen Aufgaben zu neuen Fragestellungen gebracht worden, und es sind durch deren Bearbeitung den anderen Sondergebieten neue Gesichtspunkte eröffnet oder neue Probleme gestellt worden, die für deren Weiterentwicklung den Anstoß gegeben haben.

Daß dieses Reziprozitätsverhältnis im besonderen auch mit dem Gebiet der Kolloidchemie besteht, und daß demgemäß für die Analytische Chemie die Fortentwicklung ihrer Schwesterdisziplin von der größten Wichtigkeit ist, will ich im Folgenden mit ein paar Strichen zu zeichnen versuchen.

In den Vordergrund ist da die Eigenschaft zu stellen, für welche die außerordentlich starke Vergrößerung der Oberfläche, wie sie bei Dis-

persoiden von der Teilchengröße der Kolloide vorliegt, maßgebend oder doch besonders günstig ist, die Adsorption gelöster Stoffe durch feste Teilchen. Ehe ich auf Einzelheiten zu sprechen komme, möchte ich hier den Forscher nennen: J. M. van Bemmelen, dem man die Durchführung zahlreicher Untersuchungen über diesen Gegenstand und die Begründung der Lehre von der Adsorption — er sagte statt dessen Absorption — verdankt, und zwar im Anschluß an die Analyse von Bodenarten. Von Einzelfällen möchte ich nur einige für die Analytische Chemie besonders wichtige Beispiele der auswählenden Adsorption erwähnen. Darauf beruht z. B. der Nachweis verschwindend kleiner Mengen Aluminium. Aluminiumhydroxyd nimmt, wenn es mittels Ammoniak aus einer Kongorot enthaltenden Lösung gefällt wird, diesen Farbstoff auf im Gegensatz zu anderen Stoffen, die auf die gleiche Weise gefällt werden können wie z. B. Kieselsäure, und nimmt eine charakteristische rote Farbe an. Noch empfindlicher ist der Nachweis von Aluminium nach Attack-Prätorius mittels alizarinsulfosaurem Natrium aus neutraler oder essigsaurer Lösung, wobei ein purpurroter voluminöser Niederschlag ausfällt. Auf diese Weise können noch wesentlich kleinere Mengen von Aluminium neben großen Mengen von Beryllium nachgewiesen und von diesem Element getrennt werden. Diese Reaktion ist gegenüber der vorhergenannten viel empfindlicher. Dies geht so weit, daß man alles, wodurch Aluminium in die Lösung gelangen könnte, wie z. B. Erhitzen einer alkalischen Lösung, die auf Aluminium untersucht werden soll, in einer Porzellanschale aufs Sorgfältigste vermeiden muß, weil schon nach kurzer Zeit so viel Aluminium aus dem Porzellan aufgenommen worden sein kann, daß die Reaktion positiv ausfällt.

Ferner kann Kieselsäure durch die Adsorption von Farbstoffen wie Malachitgrün und Methylenblau erkannt werden. Hier sind auch die Adsorption von Jod durch Stärke und Lanthanazetat zu nennen, welche Fälle von F. W. Küster resp. W. Biltz unter kolloidchemischen Gesichtspunkten näher untersucht worden sind. Auf jener Erscheinung beruht die Verwendung von Stärkelösung als Indikator in der Jodometrie. Die Adsorption von Jod durch Lanthanazetat dient zur Identifizierung des Lanthans neben anderen verwandten Elementen.

Eine besonders interessante Verwertung dieser Eigenschaft wird bei der Herstellung reiner arsenfreier Reagentien, wie sie zur Prüfung auf sehr kleine Mengen Arsen erforderlich sind, gemacht.

Dieses Verfahren beruht auf der Adsorption kleinster Mengen von arseniger Säure durch in der Kälte gefälltes Eisenhydroxyd. Dadurch kann, wie einer erst ganz kürzlich erschienenen zusammenfassenden Mitteilung über diese Frage von G. Lockemann¹⁾ zu entnehmen ist, das Arsen aus den Salzen, die für die Herstellung arsenfreier Säure oder zur Zerstörung organischer Verbindungen in Betracht kommen, wie Natriumchlorid, Kalium- und Natriumnitrat in so weitgehendem Maße von Arsen befreit werden, wie es auf keine andere Weise möglich ist. In wie erfolgreicher Weise die Eigenschaft der auswählenden Adsorption auch für präparative Zwecke verwertet werden kann, ist in besonders überzeugender Weise von R. Willstätter bei der Trennung von Enzymen gezeigt worden.

In zweiter Linie sollen hier einige Fälle genannt werden, bei denen die für kolloide Systeme so charakteristischen Zustandsänderungen, die man als Flockung oder Koagulation resp. als Dispersion oder Peptisation bezeichnet, im Spiele sind. Es soll hier zunächst an den Versuch von Wo. Ostwald, diese Eigenschaften für die Erklärung der Farbänderungen bei den alkali- und azidimetrischen Indikatoren heranzuziehen, erinnert werden. Es kann heute wohl als unbestritten gelten, daß wenigstens im Falle des Kongorubins die Aenderung der Farbe in der Nähe der Neutralität mit einer Aenderung des Dispersitätsgrades verknüpft ist.

Ein anderer Fall betrifft die vermeintliche Isomerie der Zinnsäuren, der durch die vorbildlichen Arbeiten von W. Mecklenburg aufgeklärt worden ist. Es hatten sich bei der Entfernung von Phosphorsäure auf die von Reynoso angegebene Weise durch Zinnsäure Unregelmäßigkeiten ergeben, die zur Aufnahme einer eingehenden Untersuchung über die verschiedenen Zustände der Zinnsäure unter kolloidchemischen Gesichtspunkten den Anlaß gegeben haben. Es ist dabei das bemerkenswerte Resultat erzielt worden, daß es nicht zwei, sondern eine ganze kontinuierliche Reihe von Zinnsäuren gibt, die sich durch ihren Dispersitätsgrad unterscheiden. Die Verwertung dieser Erkenntnis für das analytische Problem hat die Arbeitsbedingungen für eine erfolgreiche Entfernung der Phosphorsäure auffinden lassen²⁾ und sie hat Mecklenburg dazu geführt, Vorstellungen, die hier nur durch die Begriffe „Primärteilchen“

¹⁾ G. Lockemann, Zeitschr. f. angew. Chem. **35**, 357 (1922).

²⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem. **52**, 293 (1913).

und „Sekundärteilchen“ charakterisiert werden sollen, zu entwickeln, die sich auch für die Behandlung anderer Fälle als richtunggebend erwiesen haben. Uns Analytikern bieten diese Vorstellungen, die neuerdings in tiefgründigen, aus umspannender Erfahrung geschriebenen Aufsätzen von R. Zsigmondy³⁾ eine Erweiterung und Vertiefung erfahren haben, eine ergiebige Quelle von fruchtbaren Anregungen. Es gibt zahlreiche Fälle, in denen durch die leichte Aenderung des Dispersitätsgrades dem Analytiker Störungen erwachsen. Es braucht da nur an die Fällung vieler Sulfide, besonders an die, bei denen mit Ammoniumsulfid gearbeitet wird, erinnert zu werden. Während man sich früher mit der Angabe einer brauchbaren Arbeitsvorschrift begnügt hat, muß man nunmehr von einer unter analytischen Gesichtspunkten durchgeführten Untersuchung erwarten, daß die näheren Bedingungen, unter denen sich die erwünschten und störenden Zustandsänderungen vollziehen, umfassend klagestellt werden, so daß sich die Arbeitsvorschriften genauer angeben und die Folgen einer Abweichung voraussehen lassen.

Ueber die Rolle der Kolloide bei der Elektroanalyse will ich hinweggehen, weil in dem Referat über Kolloidchemie und Elektrochemie davon die Rede sein dürfte.

Ich glaube, Sie würden mit mir eine Vergeudung an Zeit darin erblicken, wenn ich etwa in der Besprechung einzelner Fälle fortfahren würde. Nur einiger Hilfsmittel soll hier noch in aller Kürze gedacht werden, die wir Analytiker den Kolloidchemikern verdanken, nämlich der

³⁾ R. Zsigmondy, Zeitschr. f. physik. Chem. 98, 14 (1921); 101, 212 (1922).

Ultra- und Kolloidfilter, um die sich die Herren H. Bechhold, Wo. Ostwald, R. Zsigmondy und W. Bachmann besondere Verdienste erworben haben, sowie der kapillaranalytischen Methoden und Apparate, deren vielseitige Verwendung besonders von Fr. Goppelsroeder und J. Traube (Stalagmometer) durch zahlreiche Arbeiten belegt worden ist. Andererseits ist das von Th. W. Richards konstruierte Nephelometer als ein Instrument zu nennen, das sich für die Bearbeitung kolloidchemischer Fragen eignet.

Ich bin am Ende meiner sachlichen Darlegungen. Allein bevor ich schließe, möchte ich Sie bitten, mir zu gestatten, noch ein weiteres, für manche unter Ihnen vielleicht besonders überzeugendes Argument für die engen Wechselbeziehungen zwischen Analytischer und Kolloidchemie vorzubringen, und zwar in der Person des Herrn H. Freundlich. Es ist gewiß niemand in diesem Raume, der die verdienstvollen Arbeiten von Freundlich nicht kannte. Zu seiner ersten Arbeit über das „Ausfällen kolloider Lösungen durch Elektrolyte“, die er in diesem Institut ausgeführt hat, sind ihm, wenn ich mich nicht sehr irre, die Anregungen durch Beobachtungen gekommen, die er in den ersten Semestern mit Kolloiden bei der Ausführung von Analysen gemacht hat. Hier haben wir also einen ganz eklatanten Fall dafür, daß eine sachliche Unzulänglichkeit auf analytischem Gebiet zu einer Entwicklung der Kolloidchemie den Anlaß gegeben hat, die allein schon ausreichen würde, die Gründung der Gesellschaft für Kolloidchemie aufs wärmste zu wünschen und ihre Entwicklung durch gleichwertige Leistungen von seiten der Analytiker zu fördern.

Kolloidchemie und Photochemie.

Von Karl Schaum (Gießen).

Kolloidchemie und Photochemie haben einen sehr verschiedenartigen Entwicklungsgang genommen: Die Kolloidchemie, die mit dem Erscheinen der grundlegenden Arbeiten Graham's geboren wurde, hat sich in sechs Dezennien zu einem bewundernswerten, festgefügtten Lehrgebäude ausgestaltet; dagegen zeigt die Photochemie, deren Geschichte bis in ferne Vergangenheit führt — ich nenne nur die Namen Aristoteles, Vitruvius, Plinius — einen sehr flachen Verlauf in ihrer Entwicklungskurve; erst in den beiden letzten Jahrzehnten konnte

mit ihrer eigentlichen Fundamentierung begonnen werden. Ohne Zweifel darf die Photochemie mancherlei Fortschritte von einer zielbewußten Verwertung kolloidchemischer Methoden erwarten; wie innig die Beziehungen zwischen diesen Forschungsgebieten sind und welche Förderung die Photochemie bereits der Kolloidchemie verdankt, möchte ich im folgenden kurz zu schildern versuchen. Dabei werde ich den Begriff Photochemie in möglichst umfassendem Sinne verwenden, indem ich nicht nur die eigentlichen chemischen Wirkungen des Lichtes, son-