

Kolloidchemische Probleme in der analytischen Chemie

Autor(en): **Wiegner, Georg**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **12 (1921)**

Heft 5-6

PDF erstellt am: **12.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-984244>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Kolloidchemische Probleme in der analytischen Chemie.

Von GEORG WIEGNER, Zürich.

Vortrag, gehalten an der Jahresversammlung des Schweizerischen Vereins analytischer Chemiker, Baden 1921.

Meine Herren!

Ich hatte im vorigen Jahre die Ehre, Ihnen über «Kolloidchemische Betrachtungen zur Indikatorentheorie» vorzutragen. Das Interesse, das der damalige Vortrag, der ein spezielles Gebiet der analytischen Chemie behandelte, fand, ermutigt mich, heute etwas weiter auszugreifen und Ihnen einiges über «Kolloidchemische Probleme in der analytischen Chemie» zu bringen. Die Zeit reicht nicht aus, eine erschöpfende Darstellung von den zahlreichen gegenseitigen Beziehungen dieser beiden wichtigen Zweige der Chemie zu geben. Es wäre eine solche eingehende Behandlung eine dankbare Aufgabe für eine grössere Monographie, die bis jetzt noch nicht geschrieben ist. Das setzt uns vielleicht in Erstaunen, eben weil die gegenseitigen Beziehungen zwischen analytischer und Kolloidchemie so mannigfaltig sind. Das Fehlen einer erschöpfenden Darstellung hat wohl seinen Grund darin, dass die analytische Chemie, die ein liebevolles Eingehen auf oft weiter abliegende chemische Spezialreaktionen erfordert, heute nicht gerade im Zuge der grossen chemischen Forschung liegt. In der allgemeinen Chemie stehen augenblicklich die umfangreichen Probleme der Feinbauchemie, der Chemie der Ultramikronen, der Moleküle und der Atomstruktur-Forschung im Vordergrund und sind in vollem Flusse. Die Zeit der Anwendung und des besinnlichen Einsammelns neuer Ergebnisse scheint noch nicht gekommen. Der Analytiker kann aber nur durchaus gefestigtes Tatsachenmaterial gebrauchen. Solange die Forschung noch fliesst, muss er warten, denn nur auf absolut Stabilem kann er exakte Methoden aufbauen. Auch die Kolloidchemie, die Chemie der Ultramikronen, ist noch im frischen Flusse und viele ihrer Ergebnisse sind umstritten. Immerhin beginnen auf ihrem Gebiet einige Umrisse sich schärfer und sicherer abzuzeichnen, und so sei heute ein erster Versuch gewagt, in grossen Zügen einige Grundlagen der Wechselbeziehungen zwischen Kolloidchemie und analytischer Chemie zu erörtern.

Meine Herren! Die gegenseitigen Beziehungen von Kolloidchemie und analytischer Chemie sind eigentlich keine freundschaftlichen; vielleicht ist auch das ein Grund, dass man ihrer Erörterung aus dem Wege geht, beide Wissenschaften stehen im günstigsten Falle einander mit feindlicher Achtung gegenüber. Der Analytiker sucht fast überall dem Kolloidzustand grundsätzlich auszuweichen. Die Stoffe im Kolloidzustand stören ihn bei seiner Arbeit. Der Analytiker will Niederschläge klar und blank filtrieren, damit er sie nachher quantitativ zur Wägung bringen kann; sind die Niederschläge im Kol-

loidzustand, so laufen sie trübe durchs Filter. Er will die ausgefällten Stoffe quantitativ vom Lösungsmittel trennen, die Stoffe im Kolloidzustand setzen sich aber nur äusserst schwierig ab. Der Analytiker will reine Niederschläge wägen, die Kolloide adhaerieren hartnäckig an den meist kristalloiden Fällungen. Er will stöchiometrische Verhältnisse haben, damit die Berechnungen quantitativ stimmen, die Stoffe im Kolloidzustand fällen sich in variablen Verhältnissen gegenseitig aus. Er will seine Fällungsreaktionen nach den Löslichkeitsgesetzen möglichst quantitativ und übersichtlich durchführen, die Schutzkolloide verhindern häufig die Fällungen überhaupt. Kurz, der Analytiker hat Grund genug, sich über die Kolloide zu ärgern. Sie werden ihn umsomehr verdriessen, je überraschender ihm der ungebeten eintretende Kolloidzustand ins Handwerk pfuscht, aber er wird Genugtuung empfinden und über ihn triumphieren, wenn er ihm durch geschicktes Ausweichen ein Schnippchen schlagen oder den Störenfried für seine guten Zwecke einspannen konnte. Verteidigung und Angriff sind die beiden Methoden zur Bekämpfung eines gegnerischen Widerstandes. Solange man selbst schwächer ist, hält man sich den Feind möglichst lange verteidigungsweise vom Halse. Ist man erstarkt, so geht man zum Angriff über und macht sich die Schwächen der gegnerischen Position, die man in der Verteidigung gut kennen gelernt hat, dienstbar. Wir wollen uns jetzt zunächst verteidigungsweise fragen: Wie weichen wir als Analytiker dem Auftreten der Stoffe im Kolloidzustande aus? Natürlich müssen wir vor allem wissen, woran wir die Stoffe im Kolloidzustande erkennen. Einige ihrer Merkmale stehen schon fest. Die Kolloide laufen durch unsere Filter. Unsere Filter haben Porengrössen, die nach unten begrenzt sind; z. B.

Filterpapiere von Schleicher und Schüll¹⁾

Nr. 1450	ca. 4,8 μ
» 598	» 3,3 μ
» 597	» 2,9 μ
» 602 hart	» 2,2 μ
» 566 »	» 1,7 μ
» 602 extra hart	» 1,5 μ
Chamberlandkerze	0,23—0,41 μ
Reichelkerze	0,16—0,175 μ
Membranfilter	unter 0,1 μ

Die kolloiden Stoffe passieren noch die Reichelkerze, sie werden durch die Ultrafilter (Bechhold, Bachmann, Zsigmondy) zurückgehalten. Die kolloiden Teilchen müssen demnach kleiner als 0,1 μ sein. Auf diese Dimensionen verweisen auch die optischen Versuche; die Absetzzeiten lassen uns ebenfalls einen Schluss auf die obere Grenze der Kolloidteilchen tun. Das Absetzen von Tonteilchen erfolgt mit folgenden Geschwindigkeiten:

¹⁾ Nach *Wo. Ostwald*: Die Welt der vernachlässigten Dimensionen, 5. u. 6. Aufl. 1921, S. 36, 37.

Es brauchen Tonteilchen, um eine Schicht von 10 cm Höhe unter dem Einflusse der Schwerkraft in Wasser zurückzulegen:¹⁾

Beim Durchmesser von	10 μ :	18 Min. 32 Sek.
»	»	» 1 μ : 30 Std. 53 Min.
»	»	» 0,1 μ : 128 Tg. 17 St.
»	»	» 0,01 μ : 35 Jahre 97 Tg.

Die Trübungen unter 0,1 μ sind also nahezu beständig und sedimentieren nicht mehr von selber in Zeiten, die praktisch noch in Betracht kommen können. Die Durchmesser-Grenze von 0,1 $\mu = 100 \mu\mu$ ist also die obere Grenze für eine Zerteilung, die sich analytisch dadurch unangenehm bemerkbar macht, dass sie trübe durchs Filter läuft und dass sie schlecht sedimentiert. Die neue Molekular-Forschung lehrt uns, dass Moleküle Dimensionen unter 0,001 $\mu = 1 \mu\mu$ haben. Wir können daraus ableiten, dass kolloide Trübungen Dimensionen von 100—1 $\mu\mu$ haben. Wir nennen Aufschwemmungen von Teilchen, die über 100 $\mu\mu$ Durchmesser haben, die sich bequem abfiltrieren lassen und die sedimentieren, Dispersionen oder grobdisperse Systeme. Die Teilchen selber, die nicht miteinander zusammenhängen und die auf dem Filter liegen bleiben, bezeichnen wir als disperse Phase. Das flüssige zusammenhängende Medium, das beim Filtrieren blank durchs Filter läuft, heisst Dispersionsmittel. Wir haben ein grobdisperses System mit flüssigem Dispersionsmittel vor uns. Wird die Zerteilung der dispersen Phase nun weiter getrieben, so dass wir zu Teilchen mit Durchmessern von 100—1 $\mu\mu$ gelangen, so kommen wir in das Gebiet der Dispersoide. Wir haben es dann mit einem flüssigen kolloiddispersen System zu tun. Werden die Teilchen noch kleiner, *unter* 1 $\mu\mu$, so liegen flüssige maximaldisperse (molekular- oder jondisperse) Systeme oder echte Lösungen vor. Die dispersen Teilchen werden besonders benannt, und zwar heissen:

Teilchen über	100 $\mu\mu$ Durchmesser	Mikronen
»	von 100—1 $\mu\mu$	» Ultramikronen
(» 100—15 $\mu\mu$	» Submikronen
»	» 15—1 $\mu\mu$	» Amikronen)
»	unter 1 $\mu\mu$	» Moleküle oder Ionen.

¹⁾ Die Berechnung der Geschwindigkeit geschieht nach der Formel von *G. Stokes*, die für eine gleichförmige Bewegung kugelförmiger Teilchen gilt:

$$v = \frac{2}{9} \frac{g(D-d)r^2}{\eta}, \text{ wobei bedeuten:}$$

- v Geschwindigkeit des Teilchens in cm pro Sekunde,
- g Beschleunigung der Kraft, also für die Schwerkraft 981 Dynen,
- D Dichte des Teilchens,
- d Dichte des Dispersionsmittels,
- r Radius des Teilchens in cm,
- η Innere Reibung des Dispersionsmittels, also für Wasser bei 20° 0,01.

Die Zeit, die zum Durchlaufen von 10 cm Wasser erforderlich ist, ergibt sich durch die Division von 10 durch v.

Die Teilchen können ihrerseits fest oder flüssig sein; wir haben dann:

Teilchen	Teilchen flüssig/Dispersionsmittel flüssig	Teilchen fest/Dispersionsmittel flüssig
Grobdispers über 100 $\mu\mu$ Durchmesser	Emulsionen	Suspensionen
Kolloiddispers 100—1 $\mu\mu$ Durchmesser	Emulsoide	Suspensioide
Maximaldispers	Echte Lösungen	

Solange das Dispersionsmittel flüssig ist, haben die Systeme die Eigenschaften von Flüssigkeiten, sie heissen dann im kolloiden Gebiete *Sole*. Das Dispersionsmittel kann auch mehr oder weniger fest werden, es treten dann die Eigenschaften fester Körper auf; solche Systeme heissen im kolloiden Gebiete *Gele* oder *Gallerten*. (Um diese Unterscheidung an bekannten Systemen zu erörtern: *Milch* ist ein *Sol* mit halbfesten Butterfettkugeln als disperser Phase und Magermilch als Dispersionsmittel; *Butter* ist ein *Gel* mit halbfestem Butterfett als Dispersionsmittel und flüssiger Magermilch als disperser Phase). Die zunehmende Zerteilung bedingt Zunahme der Oberflächen an disperser Phase im Verhältnis zum Gesamtvolum der dispersen Phase.

Das Verhältnis $\frac{\text{Oberfläche der dispersen Phase}}{\text{Gesamtvolum der dispersen Phase}}$ wird nach *Wo. Ostwald* als *Dispersitätsgrad* bezeichnet. Wir haben also zusammenfassend:

Disperse Systeme bestehen aus disperser Phase und Dispersionsmittel. Entspricht der Dispersitätsgrad Teilchendurchmessern von 100—1 $\mu\mu$, so nennen wir die Systeme Dispersoide oder kolloide Systeme. Sind die dispersen Teilchen fest, so sprechen wir von Suspensoiden, sind sie flüssig, von Emulsoiden. Ein flüssiges Dispersionsmittel lässt Sole, ein festes Gele entstehen.

Wie entstehen kolloide Systeme? Am eingehendsten hat sich *P. P. von Weimarn* mit dieser Frage beschäftigt. Es gibt zwei Wege, um zum Kolloidzustand zu gelangen. Entweder wir gehen aus vom Stoffe in molekularer Zerteilung, z. B. einer echten Lösung, und kondensieren die Moleküle zu Ultramikronen (*Kondensationsmethoden*); oder wir gehen aus vom Stoffe in Masse und dispergieren ihn so fein, dass Ultramikronen entstehen (*Dispersionsmethoden*)¹⁾. *Weimarn*, *Svedberg* und andere beschrritten beide Wege, und es gelang *Weimarn*, ausgehend von den gleichen Grundsätzen, in den Jahren 1906/10 ca. 200 Stoffe in den Kolloidzustand überzuführen, die man zum Teil vorher als typisch krystalloid ansah, (z. B. Wasser, Kochsalz). Sowohl Kondensation als Dispersion führen auch den Analytiker zu unangenehmen kolloiden Trübungen, die durchs Filter laufen. Die kolloide Kondensation tritt häufig bei ungeschickter Niederschlagsbildung ein, die Dispersion beim Auswaschen von gefällten Niederschlägen. Die Bildung

¹⁾ Häufig sind die Dispersionsmethoden nur scheinbar; es entstehen beim Dispergieren zunächst maximaldispers Gebilde, die nachträglich zu kolloiden Dimensionen kondensieren. Eine Dispersion liegt also nur in soweit vor, als die Differenz zwischen Anfangs- und Endzustand betrachtet wird.

von Niederschlägen wurde von *Weimarn* besonders eingehend studiert. Es kann seine Lehre, die in seinem Buche: *Grundzüge der Dispersoidchemie* (Dresden 1911) eingehend dargestellt ist, hier nur in den grössten Zügen wiedergegeben werden.

Bei der Niederschlagsbildung entstehen zuerst primäre Kerne, die durch Kristallisationen anwachsen; mit Bildung und Grösse dieser kompakten Kerne beschäftigt sich die *Weimarn'sche* Theorie. Durch sekundäre Aggregation dieser primären Kerne kann eine weitere mehr lockere Kornvergrösserung eintreten, die meist reversibel ist. Mit dieser Aggregation, die primäre Teilchen zusammenballt und die sekundär durch Zusatz von Elektrolyten entsteht, befasst sich die Koagulationstheorie. ¹⁾ Für die Beschaffenheit der analytischen Niederschläge sind also zwei Faktoren wichtig:

- A. *Die Grösse der Primärteilchen.* Sie kann durch Elektrolyte *nicht wesentlich* beeinflusst werden.
- B. *Die Grösse der Sekundäraggregate.* Sie ist ziemlich variabel. Sie ändert sich mit Menge und Natur der Elektrolytzusätze.

A. Die Ausbildung grobdispenser Primärteile.

Nach *Weimarn* ist für die primäre Korngrösse wichtig:

1. Die *Geschwindigkeit der Kernbildung* im ersten Stadium der Kondensation.

Die Kernbildung kommt durch das gegenseitige Zusammenprallen von neu gebildeten Teilchen mit maximalem Dispersitätsgrad zustande. Wir bezeichnen mit Q die Gesamtmenge der in einer Lösung bis zum Kristallisationsbeginn befindlichen Moleküle, mit L die Löslichkeit der grobdispersen Phase, mit $Q - L = P$ also den Ueberschuss an Molekülen, der nach Verlauf einer längeren oder kürzeren Zeit in Form einer grobdispersen Phase sich ausscheiden kann, mit W die Geschwindigkeit der Kondensation im ersten Moment, mit k eine Konstante; so ist:

$$W = k \frac{Q - L}{L} = k \frac{P}{L}$$

mit Worten: Die Geschwindigkeit der Kondensation ist um so grösser, je grösser der Kondensationsdruck $Q - L$ ist und je kleiner die Löslichkeit der grobdispersen Phase ist. $\frac{P}{L}$ bezeichnet *Weimarn* als die spezifische Uebersättigung zu Beginn der Kondensation. Es werden sich schliesslich um so mehr Kondensationskerne bilden, je grösser die Geschwindigkeit der Bildung im ersten Moment ist.

¹⁾ *Sven Odén* hat in einer ausgezeichneten Arbeit: «*Die automatisch registrierende Sedimentiervorrichtung und ihre Anwendung auf einige kolloidchemische Probleme*» (Kolloidzeitschrift, **26**, S. 100—121 (1919)) die Niederschlagsbildung von $BaSO_4$ studiert. Er bestätigte die *Weimarn'sche* Theorie in wesentlichen Zügen, indem er zeigte, dass die Grösse der Primärteilchen mit abnehmender Konzentration des Reagenzgemesches $Ba(CNS)_2$ und $(NH_4)_2SO_4$ zunahm. Ueber die *Weimarn'sche* Theorie hinaus wird dann in dieser schönen Arbeit die lockere reversible Sekundäraggregation durch Elektrolyte erörtert. Je grösser die Primärteilchen, um so grösser sind die Sekundäraggregate.

2. Das zweite Stadium des Kondensationsprozesses ist nach *Weimarn* das *nachträgliche molekulare Wachstum der Teilchen der dispersen Phase* durch Diffusion. Es erfolgt mit einer Geschwindigkeit, die durch das Diffusionsgesetz von *Noyes* und *Nernst-Brunner* geregelt wird; also:

$$V = \frac{D}{\delta} O (C-1)$$

wobei V die Geschwindigkeit der Diffusion, D der Diffusionskoeffizient, δ die Länge des Diffusionsweges (also die Dicke der adhaerierenden Schicht), O die Oberfläche der dispersen Teilchen, C die Konzentration der Lösung nach Abscheidung der Kerne und l die Löslichkeit des dispersen Phase ist.

Das nachträgliche molekulare massive Wachstum, das Wachstum der Kristallkerne im Gitterverband, hängt vor allem von der Diffusion und von der Differenz $C-1$, also von der absoluten Uebersättigung der Lösung nach der Kernbildung, ab. Wenn nun zwei Lösungen, die miteinander reagieren können, zusammengebracht werden, können folgende Fälle eintreten:

a) Es kann $\frac{P}{L}$, die spezifische Uebersättigung, im ersten Moment sehr klein sein; z. B. wir wenden nur einen ganz geringen Ueberschuss über die Löslichkeit des entstehenden Produktes an. (Beispiel: Wir geben wenig mehr Ferrocyankalium zu sehr verdünntem Eisenchlorid, als der Löslichkeit des entstehenden Berliner Blaus entspricht.) Dann ist die Geschwindigkeit der Kernbildung sehr klein, und es bilden sich wenig Kerne. Das nachträgliche Wachstum dieser Kerne ist aber auch nur klein, da die Uebersättigung ($C-1$) gering ist. Wir bekommen ein verdünntes Sol von Berliner Blau, das durchs Filter läuft. ¹⁾

b) Es kann $\frac{P}{L}$, die spezifische Uebersättigung, mittelmässig stark sein. Man lasse bedeutend mehr Moleküle von Berliner Blau entstehen, als der Löslichkeit entspricht, wähle aber nicht gar zu hohe Konzentrationen. Dann sind die Kernbildungsgeschwindigkeit und die Anzahl der Kerne mittelmässig gross. Das nachträgliche Wachstum ist gut, da die spezifische Uebersättigung messbare Werte hat. Es wächst also eine mittlere Anzahl von Kernen ordnungsmässig heran, und der Niederschlag bekommt mikroskopische Dimensionen. Er lässt sich filtrieren und setzt sich gut ab.

c) Es kann endlich $\frac{P}{L}$, die spezifische Uebersättigung, sehr stark sein, weil die Gesamtmenge der entstehenden Moleküle sehr gross gewählt wurde, beide Lösungen seien recht konzentriert genommen (10 cm³ gesättigtes Ferrocyankalium auf 2 cm³ gesättigtes FeCl₃). Jetzt sind die Kernbildungsgeschwindigkeit und die Anzahl der gebildeten Kerne sehr gross. Das nachträgliche Wachstum ist aber nur klein, da der Diffusionskoeffizient D sehr klein ist und da auch die Uebersättigung, aufgehoben durch eine grosse Anzahl von Kernen, die sich bildeten, klein ist. ($C-1$ ist klein). Das nachträgliche Wachstum der grossen Anzahl von Kernen ist also klein, sie bleiben ultramikroskopisch. In der ganzen Flüssigkeitsmenge sind soviel ultramikrosko-

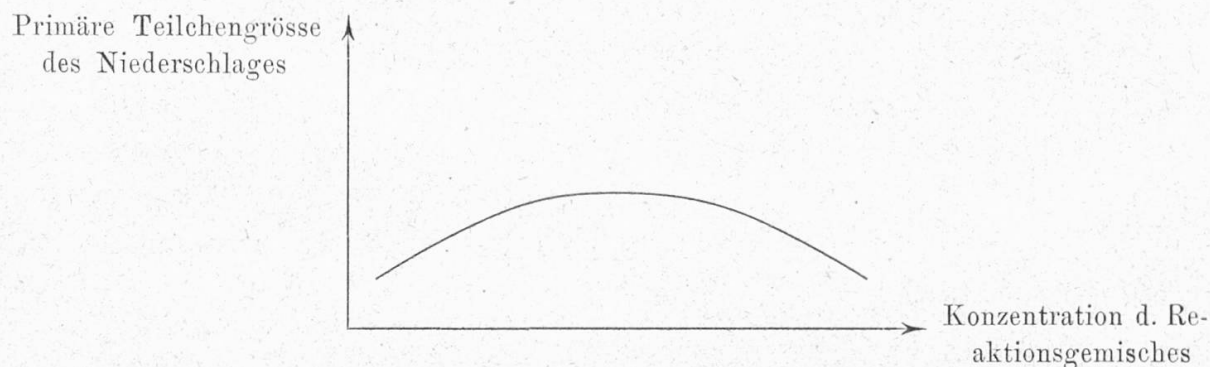
¹⁾ Die Versuche wurden vorgeführt.

pische Kerne entstanden, dass sie sich gegenseitig berühren, und dass ein festes System entsteht. Wir haben ein *Gel* erhalten. Schwemme ich es mit Wasser auf, so entsteht eine flüssige Zerteilung; aber da die dispersen Teilchen sehr klein sind, ist es ein Sol und läuft trübe durchs Filter, auch setzt es sich schlecht ab. Wir haben also die folgenden Verhältnisse:

P (spez. Ueber- L sättigung)	Geschwindigkeit der Kernbildung	Anzahl der Kerne	Nachträgliches Wachstum der Kerne	System	Ausbildung der Kerne
sehr klein	klein	klein	klein, da C—l klein	Sol	Ultra- mikroskop.
mittel	mittel	mittel	mittel	mikroskop. Niederschlag	Mikroskop.
gross	gross	gross	klein, da D und (C—l) klein	Gel	Ultra- mikroskop.

Es sind noch einige andere Fälle denkbar, z. B. kann starke spezifische Uebersättigung ein Sol geben, wenn diese Uebersättigung durch abnorm kleine Löslichkeit der dispersen Phase erreicht wird, doch wollen wir im Interesse der Uebersichtlichkeit auf diese Komplikationen nicht eingehen.

Folgendes Schema nach *Wo. Ostwald* macht die skizzierten Verhältnisse graphisch sichtbar:



Also hochverdünnte und hochkonzentrierte Gemische neigen zur Ausbildung von kolloiden Primärteilchen, die mittleren Konzentrationen lassen mikroskopische Niederschläge entstehen, die gut filtrieren. Praktisch, ich möchte sagen instinktiv, weiss das der Analytiker. Hat er zu starke Verdünnungen, so sucht er zu konzentrieren; hat er zu schwache Konzentrationen, so verdünnt er. Ich lernte seinerzeit die quantitative Analyse nach dem Lehrbuch von *L. Medicus*. Manches liebe Mal machten wir uns über den drolligen Satz lustig, der darin zitiert war: «Man nehme viel, doch nicht gar zu viel». Jetzt gebrauche ich ihn selber gern bei meinen analytischen Uebungen und lasse die Studenten lachen, die es dann ebenso verlernen werden, wenn man sie im Examen etwa nach der Begründung durch Formeln fragt. Die *Weimarn'schen* Ueberlegungen gelten mit Vereinfachungen für Abscheidungen in der Ruhe, die ohne Elektrolytbeeinflussung erfolgen. Nun kann der Analytiker die Anfangskonzentrationen beider Reagenzien häufig nicht beliebig variieren, er muss auch auf andere Umstände und Stoffe Rücksicht nehmen. Er hat es aber in der Hand, durch die *Art des Zusatzes*, durch die *Geschwindigkeit*, durch *Umrühren* etc. einen gewissen Einfluss auf die

Grösse der primären Kerne auszuüben. Meistens setzen wir die Reagenzien langsam, möglichst tropfenweise und in der Hitze zu. Dadurch, dass wir zuerst nur geringe Mengen zugeben, halten wir die spezifische Uebersättigung gering. Es wird die Kernbildung verlangsamt, und es entstehen weniger Kerne, als wenn das fällende Reagenz mit einem Male eingeführt würde. Durch den erneuten weiteren Zusatz suchen wir dann nur das nachträgliche molekulare Wachstum der wenigen Kerne zu fördern und erreichen, dass wir selbst bei geringen Konzentrationen des auszufällenden Stoffes mikroskopische Kernausbildung bekommen, die sich bequem filtrieren lässt. Damit das Anwachsen der Kristalle möglichst rasch erfolgen kann, befördern wir die Diffusion der neugebildeten Moleküle zu den schon vorhandenen Kernen durch Rühren und steigern ihre Diffusion, die proportional der Temperatur ansteigt, durch Erwärmen. Tropfenweiser Zusatz des Reagenzes zur heissen Lösung unter Umrühren lässt grössere Primärteilchen entstehen als einmaliger Zusatz der ganzen Menge in der Kälte. Die Technik erreicht ja analog die Ausbildung grosser Kristalle durch Kristallisation in Bewegung. Sind die Fällungen trotz aller Vorsichtsmassregeln noch zu fein und ungleichmässig, dann lässt man sie stehen. Es geht dann der dem Kolloidchemiker wohlbekannte Vorgang des Wachsens grösserer Kristalle auf Kosten kleinerer vor sich.¹⁾ Die Löslichkeit eines Stoffes nimmt mit steigendem Dispersitätsgrad, also mit abnehmendem Korndurchmesser, zu.²⁾ Es müssen demnach die kleineren Teilchen allmählich im polydispersen Gemisch, wie man ein Gemenge von Korngrössen verschiedener Grössenordnung nennt, verschwinden; die grösseren müssen anwachsen. Dieser Vorgang ist dem Kolloidchemiker unerwünscht, weil die Stabilität seiner Dispersoide darunter leidet, dem Analytiker aber erwünscht; denn nach längerem Stehen lässt sich ein zunächst feindisperser Niederschlag filtrieren. Die Regelung der primären Teilchengrösse spielt in der allgemeinen Kolloidchemie eine grosse Rolle. Der Kolloidchemiker hat es darin schon zu einer ziemlichen Beherrschung gebracht. Ich erinnere an die schönen Untersuchungen von *R. Zsigmondy*, dem es gelungen ist, die Teilchengrösse von kolloidem Gold systematisch zu variieren. Dies gelingt dadurch, dass man von vornherein gewisse Keime zusetzt (Keimmethode).³⁾ Man hat es danach in der Hand, die Keimbildung systematisch zu variieren, z. B. kann man sie unterdrücken durch *Keimgifte*. Als solche wirken für Goldkeime Ammoniak, Ferrocyankalium, Ferricyankalium. Das *Wachstum* der Keime wird durch diese Stoffe nicht gestört, dagegen wird es durch Seifen, Fette, Oele, durch kolloiden Schwefel

¹⁾ Sammelkristallisation nach *F. Rinne*.

²⁾ Schon *Stas* fand, worauf *Wo. Ostwald* in seinem ausgezeichneten Buche: «*Die Welt der vernachlässigten Dimensionen*» hinweist, dass die Löslichkeit von flockigem, also annähernd kolloidem Chlorsilber über 100mal grösser ist, als die Löslichkeit des körnigen, d. h. grobdispersen Präparates. *T. Glowczynski* (Koll. Beihefte 6, 147, 1914) konnte die Resultate von *Stas* nur teilweise bestätigen.

³⁾ *R. Zsigmondy*, Nachr. d. kgl. Ges. d. Wissensch. zu Göttingen, Math.-physik. Klasse 1916, S. 1–13.

und vor allem durch Schwefelwasserstoff geschädigt.¹⁾ In neuerer Zeit hat *V. Kohlschütter* ein anderes Verfahren zur Regulierung der Teilchengrösse ausgearbeitet, das in der Kombination von Elektrolyse und schwingender Entladung eines Kondensatorkreises besteht. Die Zerteilungen werden umso feiner, je kleiner die Stromstärke und die Kapazität sind. Durch Elektrolyse wird eine disperse Schicht auf der Elektrode erzeugt, die durch Funkenentladung immer aufs neue in der Flüssigkeit zerteilt wird (Entladungselektrolyse).²⁾ Ich führe diese wenigen Beispiele nur an, um Ihnen zu zeigen, wie systematisch der Kolloidchemiker an der Ausarbeitung von Problemen arbeitet, die vor allem für den Analytiker Bedeutung haben, der bisher meist ganz empirisch die Teilchengrösse seiner Niederschläge regelt und darin von vielen Zufälligkeiten abhängig ist. Die Ergebnisse der reinen Kolloidchemie werden uns wichtige Gesetze auch für die Bildung von Niederschlägen kennen lehren. Trotz aller Vorsichtsmassregeln (Regelung optimaler Konzentrationsverhältnisse, langsamer Zusatz, Stehenlassen in der Wärme) werden wir doch in gewissen Fällen unangenehme Kolloidzerteilungen mit sehr kleinen Primärteilchen bekommen. Wir müssen dann die kleinen Primärteile durch gegenseitige Adsorption zu «gröberen» Sekundärteilen vereinen. Das geschieht am besten durch Elektrolytzusatz. Elektrolyte befördern das Zusammenballen von ultramikroskopischen Primärteilchen zu mehr oder minder lockeren Sekundärteilchen. Wir kommen damit zur

B. Sekundäraggregation.

Sven Odén schreibt, dass bei den analytischen Fällungen meist feinere Primärteile vorliegen, als man anzunehmen geneigt ist.³⁾ Sie aggregieren aber infolge der Elektrolytbeeinflussung in den ersten Minuten. Je grösser die Primärteile, desto grösser werden auch nach ihm die Sekundäraggregate.⁴⁾ Die meisten kolloiddispersen Zerteilungen haben elektrische Ladungen im Dispersionsmittel. Indifferente Stoffe und Stoffe von saurem Charakter laden sich in reinem Wasser negativ auf (BaSO_4 , AgCl , Kieselsäure), Basen laden sich positiv (Al(OH)_3 , Fe(OH)_3 etc.). Die Ladung von chemisch indifferenten Teilchen hängt vom gegenseitigen Verhältnis der Dielektrizitätskonstanten nach der Regel von *Coehn* ab. Der Stoff mit der höheren Dielektrizitätskonstante lädt sich positiv, der andere negativ. Kolloide Säuren laden sich durch Abdissoziation des H-Jons negativ, kolloide Basen durch Abdissoziieren von OH-Jon positiv. Sind im Wasser als Dispersionsmittel bereits Ionen enthalten, z. B. Elektrolytlösungen, so bekommt das disperse Teilchen seine Ladung häufig durch Adsorption entweder von Kation, wodurch es positiv geladen wird, oder von Anion, das dann negative Aufladung des Ultramikrons bewirkt.

¹⁾ *R. Zsigmondy*, Kolloidchemie 3. Aufl., S. 152—157 (1920); *K. Hiege*, Ztschr. f. anorg. Chemie, **91**, S. 145—185 (1915).

²⁾ Ztschr. f. Elektrochemie 1919, S. 309—323.

³⁾ Loc. cit. S. 119.

⁴⁾ Loc. cit. S. 118.

Diese Ladungen verhindern das Zusammenballen der Kerne, falls sie ultramikroskopisch sind, sie machen die kolloiden Aufteilungen beständig. Die kolloiden Teilchen befinden sich ja im Dispersionsmittel in *Brown'scher* Bewegung, die um so lebhafter ist, je kleiner die Teilchen sind. Die Teilchen müssten infolge der Zusammenstöße, die durch die *Brown'sche* Bewegung verursacht werden, sich zusammenballen und aneinander adhaerieren, wenn nicht die elektrostatische Abstossung der gleichgeladenen Teilchen den gegenseitigen Zusammenstoss verhinderte. Nicht alle Kolloidzerteilungen werden, wie schon früher erwähnt, lediglich durch die elektrostatische Abstossung vor der Koagulation geschützt. Zur Stabilität bedürfen ihrer nur die irreversiblen Suspensoide (Metallzerteilungen, Sulfide, Tonzerteilungen etc.). Die grosse Klasse der reversiblen Kolloide (Leim, Gelatine, Stärke) haben so grosse Wasserhüllen, dass sie überhaupt schwer in die gegenseitige Attraktionssphäre gebracht werden können. Diese Kolloidzerteilungen sind gegen Salzzusatz sehr stabil, es sind die reversiblen Emulsoide. Die folgenden Betrachtungen gelten zunächst nur für die irreversiblen, empfindlichen Dispersionen und Dispersoide, zu denen die meisten unserer Niederschläge gehören. Nehmen wir die Ladung weg und wird das kolloide Teilchen unelektrisch oder isoelektrisch mit dem Dispersionsmittel, so tritt die Adhaesion ein, da sie nicht mehr durch die elektrostatische Abstossung verhindert wird; die Teilchen adhaerieren aneinander, bilden grosse Sekundärpartikel, die sich nun rasch absetzen und die sich gut filtrieren lassen. Wir haben das kolloide System koaguliert oder ausgeflockt, der Solzustand ist aufgehoben, es sind Gel- oder Gallertflocken entstanden, die filtrationsfähig sind. Die Wegnahme der elektrischen Ladung der Teilchen, die kolloidstabilisierend wirkt, wird durch Elektrolytzusatz erreicht, und zwar wirken auf die häufig vorkommenden negativen Zerteilungen die zugesetzten Kationen, die adsorbiert werden, flockend, auf die positiven Zerteilungen vor allem die adsorbierten Anionen. Die Anreicherung von Ionen geschieht, weil sie das Potential der Oberfläche erniedrigen. Nach einem hier wichtigen Satze von *Willard Gibbs* werden an Grenzflächen alle solche Stoffe angereichert, die irgend ein Oberflächenpotential erniedrigen. Häufig wird die Oberflächenspannung erniedrigt, im vorliegenden Falle handelt es sich um das elektrische Potential. Negative Zerteilungen werden durch H-Kationen, also durch Säuren besonders stark ausgeflockt, die Alkalikationen wirken schwächer als die H-Kationen. Ihre Wirkung steigt in der Reihe $\text{NH}_4 \succ \text{K} \succ \text{Na} \succ \text{Li}$ (*Hofmeisters* Ionenreihe). Die 2-wertigen Kationen wirken ca. 20mal so stark als die einwertigen; die 3-wertigen schätzungsweise 400mal so stark (*Schulze's* Wertigkeitsregel).¹⁾ Besonders stark wirken Schwermetall-Kationen. Die positiven Zerteilungen werden durch (OH)-Anionen geflockt, also durch Basen; etwas schwächer wirken die einwertigen Anionen wie NO_3 , Cl; entsprechend der *Schulze'schen*

¹⁾ *Wo. Ostwald* (Koll. Ztschr. **26**, 28—39, 69—81, 1920) zeigte, dass die *Schulze'sche* Regel nur eine grobe Ueberschlagsregel ist, nicht aber eine quantitativ fassbare Gesetzmässigkeit darstellt.

Wertigkeitsregel steigt die flockende Wirkung der 2-wertigen Anionen, besonders stark flocken organische Anionen die positiven Zerteilungen aus. Kationen und Anionen konkurrieren miteinander. Meistens entstehen bei unsern analytischen Fällungen lösliche Elektrolyte, die das Ausflocken begünstigen, z. B. HCl bei der Reaktion: $\text{BaCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4 + 2 \text{HCl}$. Die entstehende Salzsäure würde das Ausflocken des BaSO_4 begünstigen, selbst wenn wir keinen Ueberschuss vom Fällungsreagenz nähmen. Es gibt aber Reaktionen, die keine Elektrolyte entstehen lassen. Ich denke z. B. an die Ausfällung der arsenigen Säure mit H_2S , die nach der Formel verläuft:



Da wird die Neigung zum Auftreten in kolloider Zerteilung ganz besonders gross sein. Es ist ja bekannt, dass arsenige Säure sehr schwer als Sulfid quantitativ auszufällen ist. Wir müssen lange Schwefelwasserstoff einleiten und erwärmen, damit die Ausflockung besser vor sich geht, und setzen noch obendrein Salzsäure im Ueberschuss als Elektrolyten zu, der vor allem das Mitfällen der Sulfide der Eisengruppe verhindern soll, der aber ausserdem erst die Ausflockung des As_2S_3 im grobdispersen Zustand ermöglicht. Fast alle Metallzerteilungen, die mit H_2S Fällungen geben, lassen diese Fällungen im kolloiden Zustand entstehen, wenn die Konzentration unter 0,5% ist (*Winsinger* 1883). Nur bei Zusatz von Elektrolyten entstehen die Sulfide in absetzbarer, grobdisperser Form. Elektrolytzusatz ist also ein wirksames Mittel, um grobdisperse Niederschläge zu erhalten; in der Analyse verwenden wir gern Ammoniumsalze, weil sie vollständig flüchtig sind und auch weil sie für negative Zerteilungen besonders dispersitätsvergrößernd wirken. Sie stehen von den Alkalisalzen in vorderster Stelle der Ionenreihe. Eine Substanz erhält sich bei der Analyse mit Hartnäckigkeit im Kolloidzustand, es ist die Kieselsäure. Die Kieselsäure hat die Eigentümlichkeit, dass sie durch die meisten Elektrolyte nicht sofort koaguliert wird. Salzsäure, Alkalichloride, Erdalkalichloride geben keine sofortige Fällung, sie führen nur zu langsamer Gelatinierung, zur Erstarrung des ganzen Systems. Da kann sich der Analytiker nicht anders helfen, als dass er durch häufiges Eindampfen mit HCl die Ultramikronen soweit mechanisch einander nähert, dass sie verschmelzen und vollständig irreversibel werden. Mit Barytwasser, Aluminiumsulfat, Eiweiss, Leim und basischen Farbstoffen würde man sofortige Ausfällung erreichen, doch ist das im Analysengang wegen der Nebenreaktionen nicht angängig.

Bei den Fällungen nehmen wir zweckmässig einen Ueberschuss des Fällungsreagenzes, weil die Fällung quantitativ sein soll und weil das Fällungsreagenz als überschüssiger Elektrolyt die Korngrösse vergrößert. Aber man kann auch darin des Guten zuviel tun. Wird zuviel vom überschüssigen Elektrolyt genommen, der stark wirkende Ionen enthält, so tritt Umladung auf. Besonders instruktiv ist das Beispiel des AgCl , das vor allem von *Lottermoser* studiert wurde. In äquivalenten Mengen fällen sich AgNO_3 und NaCl nach der Gleichung: $\text{AgNO}_3 + \text{NaCl} = \text{AgCl} + \text{NaNO}_3$.

Die entstehende Menge NaNO_3 genügt gerade, um die negative Ladung des Chlorsilbers wegzunehmen und einen gut filtrierenden Niederschlag zu erzeugen. Nimmt ein übereifriger Analytiker einen grossen Ueberschuss von AgNO_3 , was ja an und für sich schon ungeschickt ist, weil er dann um so länger auswaschen muss, so wird ihm unter Umständen noch der Niederschlag durchs Filter laufen. Wir hörten schon, dass die Schwermetallkationen besonders wirksam zur Ausfällung negativer Niederschläge sind, weil sie stark an der Oberfläche adhaerieren. Ist der Ueberschuss an Ag-Jonen sehr gross, so adhaerieren soviel Ag-Jonen an der Oberfläche, dass jetzt AgCl positiv aufgeladen ist. Es entsteht ein Komplex $[\text{n Ag Cl}] \text{Ag}^+$, der positiv ist, die Ultramikronen stossen sich gegenseitig ab, da sie gleichsinnig geladen sind, die Fällung ist kolloiddispers und läuft unter Umständen durchs Filter.¹⁾ Den analogen Fehler würde man machen, wenn man bei der Silberbestimmung einen gar zu grossen Ueberschuss von NaCl nähme. Man erhielte dann den Komplex $[\text{n Ag Cl}] \text{Cl}^-$, der durch Cl^- -Jonenadsorption stark negativ aufgeladen und damit im Solzustand stabilisiert ist. Also ein gewisser Elektrolytüberschuss ist gut und zweckmässig, aber auch hier gilt der ominöse Satz: Man nehme viel, doch nicht gar zuviel. Beim heutigen Stande des Wissens lassen sich nur in wenigen Fällen quantitative Zahlen geben, die Analyse ist eine Kunst, und der Intuition muss noch immer das Einstellen des richtigen Masses überlassen bleiben. Anfänge zur Einfassung in Gesetze sind für die Silberchloride durch *Lottermoser* gemacht. Für Bariumsulfat hat vor allem *Sven O. Olén* die Verhältnisse einigermaßen geklärt. Er zeigte in seiner bereits zitierten Arbeit, dass die Grösse der Primärteilchen von der Anfangskonzentration der Lösungen abhängig ist; es wurde dann von ihm die Sekundärstruktur, die durch Elektrolytzusatz in lockerer Form auftritt, festgestellt. Die Grösse der Sekundäraggregate hängt nur wenig von der Konzentration und der Zahl der Primärteilchen ab, viel mehr von der Natur der zugesetzten Elektrolyte. Durch Auswaschen konnten die Sekundäraggregate wieder zu Primärteilchen zerteilt werden, was bei den verschiedenen Neutralsalzzusätzen verschieden schnell geschieht.

Besonders schädlich, weil dispergierend wirkend, sind auf den Zustand der Niederschläge alle Ionen, die den gleichen Ladungssinn wie die dispersen Teilchen haben. Die meisten Ultramikronen sind negativ geladen. OH^- -Ionen werden also der Abscheidung von grobkörnigen Niederschlägen nicht günstig sein. Jeder, der Eiweisslösungen, die alkalisch sind, filtrieren musste, oder der die Rohfaser aus alkalischer Lösung einmal gut quantitativ abfiltrieren musste, wird das aus unangenehmer Erfahrung bestätigen. Saure Lösungen lassen sich besser filtrieren. Organische Anionen werden ebenfalls wie OH^- -Ionen stark absorbiert und laden negativ auf. In der Analyse ver-

¹⁾ Bisweilen wird die positive Aufladung des AgCl durch die negative Ladung des Filters kompensiert, sodass die Filtration eines solchen positiven Chlorsilbers doch möglich ist. Viel stärker neigt das negativ geladene Chlorsilber zum Durchlaufen durch das Filter. Die Versuche wurden beim Vortrage vorgeführt.

wenden wir Oxalsäure-Anionen bei der Fällung des Kalkes. Die Fällungen des oxalsauren Kalkes sind meist recht hochdispers und laufen oft durchs Filter.

Die unangenehme dispergierende Wirkung der OH-Jonen macht sich noch in anderer Beziehung bei der Analyse bemerkbar. Hochdisperse Stoffe, vor allem organische Stoffe, die die Oberflächenspannung erniedrigen, setzen sich gern in der Oberfläche fest. Sie bilden Oberflächenhäute. Dadurch treten Siedeverzüge auf, die Lösungen stossen beim Kochen und schäumen stark. Das Schäumen ist geradezu ein Reagenz auf hochdisperse Zerteilungen, die die Oberflächenspannung erniedrigen.

Ist es nun mit allen Kunstgriffen des erfahrenen Analytikers gelungen, durch Einhalten der richtigen Konzentrationen, durch langsamen Zusatz bei geeigneter Temperatur, durch zweckmässige Elektrolytbeimischung einen gut absetzenden Niederschlag zu erzeugen, so sind doch noch nicht alle Tücken des Objekts, das zur Kolloidisierung drängt, überwunden. Der Niederschlag muss auf das Filter gebracht und ausgewaschen werden. Würden wir den Niederschlag einfach mit reinem Wasser auf dem Filter auswaschen, so bliebe häufig alle frühere Bemühung umsonst. Das Zusammenballen der Teilchen geschieht, wie bereits erwähnt, oft so, dass die primären Kerne erhalten bleiben und dass mit Entfernung der Elektrolyte die Aufteilung der sekundären Struktur wieder eintritt. Der Niederschlag verhält sich als reversibles Kolloid. In dem Augenblicke, wo die Elektrolyte entfernt sind, läuft er kolloid durchs Filter, und alles wiederholte Filtrieren ist zwecklos. Das Durchlaufen geschieht besonders leicht bei Bariumsulfat, Calciumoxalat etc. Häufig tritt der Zerfall der gröberen Sekundärpartikel schon beim Umrühren ein.¹⁾ Bisweilen geschieht die Dispergierung durch Jonenabspaltung aus dem Niederschlag im reinen Wasser.²⁾ Wir werden also den Niederschlag mit Elektrolytlösung, Säure oder Ammonsalz dekantieren und bis zuletzt mit Elektrolyten auswaschen. Nur so sind wir einigermaßen vor der Kolloidisierung gesichert.

Einige Niederschläge sind trotz aller erwähnten Hilfsmittel nicht grobdispers zu bekommen. Das ist z. B. der Fall beim Schwefel, der sich beim Einleiten von $H_2 S$ durch langsame Oxydation ausscheidet. Es entstehen nach der Formel $H_2 S + O = H_2 O + [S]$ keinerlei Elektrolyte, die fällend wirken. Nun leitet man meist den Schwefelwasserstoff in saurer Lösung ein. Aber auch gegen Säuren ist kolloider Schwefel recht stabil. Der Schwellenwert, bei dem die Koagulation des kolloiden Schwefels durch HCl eintritt, ist in der Kälte 14 mal so hoch als der von $NH_4 Cl$.³⁾ Ja, ein Säurezusatz ver-

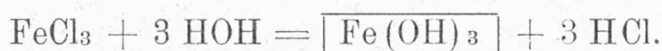
¹⁾ *Sven Odén* zeigte für Tondispersionen, dass sich die Sekundäraggregate durch Schütteln leicht verteilen, dasselbe zeigte der Vortragende. (*Sven Odén*, Int. Mitt. f. Bodenkunde 1915, 5, 257—311; Koll. Ztschr. 1916, 18, 33—48; *G. Wiegner*, Landw. Vers. Stat. 91, 41—79 (1918).

²⁾ *G. Hager* zeigte, dass die Dispergierung des Tones durch Jonenabspaltung stark befördert wird. (*Journ. f. Landw.*, 68, 73—105 (1920), spez. S. 87.)

³⁾ *Sven Odén*, Der kolloide Schwefel, *Nova acta regiae societatis scientiarum Upsaliensis*, Ser. IV, Vol. 3, No. 4, spez. S. 156 (1913).

mag häufig beim Schwefel selbst Elektrolytfällungen wieder zu dispergieren. Es versagen also die üblichen Mittel, und Schwefeltrübungen stören hartnäckig bei der qualitativen Analyse. Ein letztes Mittel hilft dann, das allerdings nicht quantitatives Arbeiten gestattet, die Adsorption durch eine grosse Oberfläche. Man kocht die trüben Zerteilungen mit Filterpapier. Der Schwefel wird an der grossen Oberfläche adsorbiert, und die Lösung wird klar. Allerdings werden durch dies Verfahren auch andere Stoffe adsorbiert, und es könnten dadurch geringe Mengen von noch festzustellenden Stoffen dem Nachweis entzogen werden.

Bisweilen kann das Auftreten des Kolloidzustandes Jonen vollständig dem analytischen Nachweis entziehen. Das ist z. B. der Fall beim Nachweis von Eisensalzen. Werden hochverdünnte Eisenchloridlösungen gekocht, so entsteht kolloides Eisenhydroxyd nach der Formel:



Die gelbe Lösung färbt sich beim Kochen dunkelbraun. Die Fe-Jonen werden vollständig aufgebraucht, da das Gleichgewicht gänzlich nach rechts verschoben ist. In solchen gekochten Eisenchloridlösungen bleibt die Rotfärbung mit Rhodankalium, sowie die Bildung von Berliner Blau mit Ferricyankalium aus; erst nach sehr langer Zeit stellt sich in der Kälte das frühere Gleichgewicht wieder ein, so dass dann die Reaktionen des Eisenkations sich wieder zeigen. Die durch Kochen dunkelbraun gewordenen Lösungen färben sich dann wieder hellgelb.

Das Filtrieren der Niederschläge geschieht verschieden schnell. Je gröber dispers das Korn war, umso rascher ist die Filtration. Die meisten Niederschläge sind negativ geladen. Sie filtrieren glatt, wenn die Korngrösse grob genug ist. Bekannt ist aber auch, dass Aluminiumhydroxyd-Niederschläge sehr schlecht, überhaupt die Hydroxyde weniger gut filtrieren, selbst wenn es gelang, sie gut zur Ausscheidung zu bringen. Der Grund hierfür liegt in der positiven Ladung gerade der Hydroxydultramikronen. Filterpapierkapillaren sind negativ geladen, positive Ladung der Ultramikronen und negative der Filterkapillaren neutralisieren sich gegenseitig. In den Kapillaröffnungen der Filter tritt elektrische Adsorptionsfällung von positivem Ultramikron und negativer Faser auf, das Filter verschmiert, indem die Poren sich verengern. Hinzu kommt, dass diese Hydroxyde sich nicht kristallin, sondern deutlich als Gelflocken abscheiden. *Tadeusz Malarski*¹⁾ hat eine interessante Untersuchung über die Filtration von kolloidem Eisenhydroxydsol durch Papierfilter angestellt. Er konnte erreichen, dass ein positives Sol durch häufiges Filtrieren durch einfaches Filterpapier sogar negativ umgeladen wurde. Das Verschmieren der Filter trat am stärksten auf, wenn die Umladung erfolgte, also im isoelektrischen Punkte. Die Abscheidung in Gelflocken erschwert weiterhin die Filtration. Ein Gel hat die Primärstrukturen meist sehr gut erhalten. Die Kapillaren sind dann sehr fein, sie messen

¹⁾ Koll. Ztschr., **23**, 113—122 (1918).

nach den Untersuchungen von *R. Zsigmondy* und *W. Bachmann* nach $\mu\mu$. Die Kleinheit der Gelkapillaren verlangsamt auch die Filtration. Und hauptsächlich bei diesen Hydroxydniederschlägen in Gelform ist das Auswaschen wichtig, denn sie halten hartnäckig Kristalloidlösungen durch Adsorption fest. Schon die grosse innere Oberfläche dieser Abscheidungen, die nicht aus Kristallen bestehen, begünstigt die Adsorption, die von der Grösse der Oberfläche abhängt. Hinzu kommt, dass nach einer Regel, die *R. Marc* entdeckt hat, die Kolloide besonders gern Kristalloide, die Kristalloide die Kolloide adsorbieren. Es werden also die Eisenhydroxydultramikronen im Gelverband die Kristalloide adsorbieren, und es dauert lange, bis sie vollkommen ausgewaschen sind. Am besten wirkt die Verdrängung mit andern Elektrolyten, Ammonsalzen etc., die in Spuren bei der Bestimmung weggeglüht werden können. Auch das Filterpapier selber adsorbiert unter Umständen Elektrolytlösungen, worauf erst jüngst *J. M. Kolthoff*¹⁾ hinwies. Er zeigte, wie man Blei aus Trinkwasser, das alkalisch gemacht wird, durch Adsorption an grossen Filtern mit hohem Aschengehalt anreichern, später loslösen und schliesslich nachweisen kann.

Die ausgefällten kristallinen Niederschläge adsorbieren kolloide Zerteilungen, wie Gelatine, Leim etc. Deshalb wird man solche organischen Stoffe vor der Analyse nach Möglichkeit entfernen. In der Zuckerindustrie verhindern z. B. die Verbindungen mit sogenanntem schädlichem Stickstoff, also die Proteine etc., die weitere Kristallisation und die Ausbildung grosser Kristalle. Man entfernt hier die Kolloide mit Kohle.

Besonders unangenehm, weil stark dispergierend, sind alle kolloiden Zerteilungen, die als Schutzkolloide wirken können. Dahin gehören Eiweissstoffe, Kohlehydrate wie Stärke, Dextrin, Humusstoffe etc. Wir haben ja zwei Klassen von Kolloidzerteilungen, die *reversiblen* (resolublen, emulsoiden, hydrophilen, stabilen) Kolloide und die *irreversiblen* (irresolublen, suspensoiden, hydrophoben, instabilen) Kolloide. Schon in ganz geringen Mengen entfalten die Schutzkolloide, die meistens hydrophile, gegen Elektrolyte wenig empfindliche, reversible Kolloidzerteilungen sind, ihre Wirkungen. Nach *R. Zsigmondy* adsorbieren die empfindlichen, zu schützenden Kolloidzerteilungen die unempfindlichen Schutzkolloide. Die Gemische zeigen die Unempfindlichkeit der schützenden reversiblen Kolloide.²⁾ Wie geringe Mengen ausreichen z. B. die Koagulation von 10 cm³ Goldzerteilung durch 1 cm³ 10%iges NaCl zu verhindern, zeigt folgende Tabelle. Die Schutzwirkung erreicht ihre untere Grenze:

bei 0,005—0,01 mg	Gelatine
» 0,01 mg	Kasëin

¹⁾ *J. M. Kolthoff*, Pharm. Weekbl., 58, 46, 94 und 152 (1921); zitiert nach Chem. Ztg., 45, Nr. 100, Chem. Techn. Uebersicht Nr. 98/100. S. 209.

²⁾ Statt Adsorption des Schutzkolloids durch das zu schützende Kolloid nehmen andere Forscher eine Umhüllung des zu schützenden Teilchens durch das Schutzkolloid an, wieder andere vermuten, dass die Wirkung des Schutzkolloids auf dem Wegfangen von koagulierend wirkenden Ionen beruht.

bei 0,15—0,25 mg	Gummiarabicum
» 6—12 mg	Dextrin
» ca. 25 mg	Kartoffelstärke.

Also schon Spuren von Eiweisskörpern werden die Koagulationsercheinungen der empfindlichen irreversiblen Kolloidzerteilungen total ändern. Auch die Niederschlagsbildungen werden verändert. Die Niederschläge fallen bei Gegenwart von Eiweiss viel feiner aus, häufig werden sie vollkommen maskiert. Wir entfernen daher bei der qualitativen Analyse mit Recht vorher die organischen Substanzen. Bei der Bodenanalyse zerstören wir in den Auszügen den Humus. Natürlich können organische Stoffe auch rein chemisch störend wirken, indem z. B. Hydroxylgruppen mit Jonen reagieren, die Kationen waren und die nun anionisch werden. Belassen wir organische Stoffe, vor allem Eiweisstoffe, in der Lösung, so treten Komplikationen der Fällungen durch Schutzwirkung auf. Besonders häufig wird der Zuckernachweis mittels *Fehling'scher* Lösung bei Gegenwart von geringen Mengen von Eiweisskörpern durchgeführt. Herr Dr. *Baragiola* berichtete mir vor einiger Zeit, dass bei Ausführung der *Fehling'schen* Reaktion in Bouillonwürfelösungen keine typischen roten Fällungen von Kupferoxyd auftraten, sondern dass nur schmutziggrüne Verfärbungen der Flüssigkeiten zu beobachten waren. Ich selber habe beim Nachweis der Verzuckerung der Stärke durch das Ptyalin des Speichels mit Hilfe der *Fehling'schen* Reaktion diese abnormen grünen Verfärbungen auch beobachtet. Jetzt liegt eine neue Untersuchung von *Martin H. Fischer* und *M. O. Hooker* vor.¹⁾ Sie weisen nach, dass die verschiedenen Farbtöne durch die verschiedene Grösse der ausgeschiedenen Kupferoxydteilchen bedingt werden. Durch Mischen der Lösungen mit Mucin, Gelatine und Hühnereiweiss konnte das kolloide Kupferoxyd stabilisiert werden. Bei Gegenwart von Alkali entstehen aber häufig auch aus dem Zucker hochdisperse Reduktionsprodukte, die Schutzkolloidwirkung haben. «Ihre stabilisierende Wirkung kann ein weiteres Anwachsen der Kupferoxydteilchen und damit das Auftreten der charakteristischen roten Farbe und Fällung des Niederschlages verhindern. Zimmertemperatur begünstigt die Bildung des roten Niederschlages, höhere Temperatur befördert die Abscheidung der kolloiden Form.» Die Verfasser schliessen, dass eine schmutzig-grüne Verfärbung ebenso beweisend für das Vorhandensein von Zucker sein kann wie ein gelber oder roter Niederschlag. Vielleicht liesse sich gleich hier ein Hilfsmittel zur Entfernung der störenden Schutzkolloide in geringer Menge vorschlagen. *R. Marc* hat ja gefunden, dass Kristalloide die Kolloide adsorbieren. Ist das Schutzkolloid nur in geringer Menge vorhanden, so könnte man es mit BaSO₄ herausnehmen. Zucker, der kristallisiert, wird durch dieses Verfahren kaum entfernt. *Michaelis* hat auch Adsorptionsverfahren zum Enteiweissen von Lösungen vorgeschlagen. Jedenfalls liessen sich noch manche

¹⁾ Kolloidchemische Bemerkungen zum Nachweis des Zuckers in *Fehling'scher* Lösung—*Journ. of Laboratory and Clinical Medicine* 1918, 3, N° 6, zitiert nach *Zentralbl. f. Agrikulturchemie*, 50, S. 158—159 (1921).

Beispiele für die störende Wirkung der Schutzkolloide auf die normale Niederschlagsbildung ausfindig machen, doch zur Illustration mag das eine, das gut untersucht ist, genügen.

Meine Herren! Wir haben damit die Hauptverfahren erörtert, die es uns ermöglichen, das kolloide Gebiet möglichst zu umgehen, und grobdisperse Niederschläge, die gut sedimentieren und gut filtrieren, zu erhalten.

Einhaltung von zweckmässigen mittleren Konzentrationen bei der primären Kernbildung, möglichste Vergrößerung der meist sehr kleinen primären Kerne zu groben Sekundär aggregaten durch richtige Elektrolytbeimengung, Vermeidung von dispergierend wirkenden Ionen, wenn irgend angingig Umgehung aller Reaktionen, die keine Elektrolyte bei der Reaktion entstehen lassen, Entfernung aller kolloiden Zerteilungen vor Ausführung der Fällungsreaktionen, vor allem Entfernung aller Schutzkolloide, Verhinderung der Dispergierung beim Auswaschen durch Elektrolytzusatz, das sind allgemeine Hilfsmittel, die Kolloidierung und Dispergierung zu unterdrücken.

Meine Herren! Damit haben wir als Analytiker positive, als Kolloidchemiker negative Arbeit geleistet. Der Kolloidchemiker ist aber natürlich nicht zufrieden, wenn man sich um sein Gebiet nur herumdrückt. Ich hätte als Kolloidchemiker schlechte Arbeit getan, wenn ich an allen Eingangspforten zur Kolloidchemie das Schild aufgehängt hätte: «Eintritt für Analytiker verboten!» Ich will mein Gebiet nicht gegen interessiertes Eindringen verteidigen, nein, jetzt will ich Sie vielmehr auffordern, mit mir in dasselbe einzutreten und daraus Hilfsmittel zu holen, die uns das Angreifen analytischer Probleme erleichtern. Alle bisherigen Massnahmen zielten dahin, das Auftreten des kolloiddispersen Zustandes zu vermeiden. Schlechtes Absetzen und schlechtes Filtrieren erschweren das Arbeiten mit Kolloiden. Wir können aber auch feine Niederschläge zum Absetzen bringen. Wir haben ein vorzügliches Hilfsmittel, das in der Kolloidchemie bereits mit grossem Erfolge zum Abscheiden von feinen Korngrössen verwendet wurde, in der *Zentrifuge*. (*Sven Odén's* Untersuchungen über den kolloiden Schwefel.) Es ist auffällig, wie wenig die Zentrifuge in der analytischen Chemie verwendet wird. In physiologischen und kolloidchemischen Laboratorien findet man sie stets, der Analytiker verwendet sie meist nur bei den *Gerber'schen* Fettbestimmungen. Sie ist aber für eine viel grössere Anwendung tauglich. Darauf wies vor allem *O. Nolte*¹⁾ hin. *Nolte* verwendete die Zentrifuge mit gutem Erfolge bei der Kali- und Natronbestimmung, bei der Kalkbestimmung und bei der Phosphorsäurebestimmung. Man kann damit das lästige Filtrieren ersparen und Niederschläge zur Abscheidung bringen, die spontan in absehbaren Zeiten nicht sedimentieren und die auch durchs Filter laufen. Niederschläge, die unter 1μ Korngrösse haben, sedimentieren nicht mehr und laufen durch unsre gewöhnlichen Filter. Sie sind aber mit einer Zentrifuge, die nur 20 cm

¹⁾ Ueber die Verwendung der Zentrifuge in der analytischen Chemie. Landw. Versuchsstat., 87, S. 449—457 (1915).

Durchmesser hat und mit einer Geschwindigkeit von 2400, resp. 3000 Touren pro Minute läuft, bequem abzuschneiden. Wir stellen folgende Uebersichten ¹⁾ nebeneinander:

Um eine Schicht von 10 cm Höhe zu durchlaufen, brauchen Tonteilchen:

Beim Durchmesser:	Unter dem Einflusse der Schwerkraft:	In einer Zentrifuge von 20 cm Durchmesser und	
		2400 Touren pro Minute:	3000 Touren pro Minute:
10 μ :	18 Min. 32 Sek.	1,73 Sek.	1,11 Sek.
1 μ :	30 Std. 53 Min.	2 Min. 53 Sek.	1 Min. 50 Sek.
0,1 μ :	128 Tage 17 Std.	4 Std. 48 Min.	3 Std. 4 Min.
0,01 μ :	35 Jahre 97 Tage	20 Tage 0 Std.	12 Tage 19 Std.

Wir sehen, dass es noch gelingt, Tonteilchen von 0,1 μ Durchmesser in zirka 3 Stunden bei 3000 Touren pro Minute abzuzentrifugieren. Diese Teilchen würden glatt durch unsere analytischen Filter laufen. Allerdings ist es nicht möglich, Teilchen von 0,01 μ Durchmesser durch Zentrifugieren zu entfernen. Um diese in 3 Stunden einen Weg von 10 cm zurücklegen zu lassen, müsste unsere Zentrifuge von 20 cm Durchmesser eine Tourenzahl von 30 350 pro Minute haben, was wohl zu erreichen ist. *Hans Friedenthal* in Nikolassee konstruierte eine Zentrifuge bis 36 000 Touren pro Minute, aber solche Zentrifugen sind sehr teuer. Die adsorbierte Luft erschwert häufig das Zentrifugieren. *O. Nolte* wendete mit Erfolg zur Verdrängung der Luft einen Zusatz von Saponin an. Auch Alkohol vermindert die Luftadsorption.

¹⁾ Bei der Wichtigkeit der Zentrifuge für den Analysenbetrieb seien einige Daten gegeben. Wenn wir Kugelgestalt der Teilchen annehmen, gilt für die gleichförmige Geschwindigkeit des Absetzens unter dem Einflusse der Schwerkraft nach *Stokes*:

$$v = \frac{2}{9} \frac{(D-d)}{\eta} \rho^2 g, \text{ wobei bedeuten:}$$

v Geschwindigkeit des Teilchens in cm sec^{-1} , D Dichte der dispersen Teilchen, d Dichte des Dispersionsmittels, g Beschleunigung der Schwerkraft in Dynen, η innere Reibung des Dispersionsmittels, ρ Radius des Teilchens in cm. Für kugelförmig angenommene Tonteilchen gilt:

$$g = 981 \text{ Dynen, } D = 2,65, d = 1,00, \eta \text{ bei } 20^\circ = 0,01$$

$$\text{Also } v = \frac{2}{9} \cdot 981 \cdot \frac{1,65}{0,01} \cdot \rho^2$$

$$v = 35\,970 \rho^2$$

Für die Geschwindigkeit der Bewegung eines Teilchens unter dem Einflusse der Zentrifugalkraft gilt.

$$v = \frac{8}{9} \pi^2 \frac{D-d}{\eta} r n^2 \rho^2$$

dabei bedeuten: v Geschwindigkeit des Teilchens in cm sec^{-1} , D Dichte des Teilchens, d Dichte des Dispersionsmittels, η Innere Reibung des Wassers, r Radius der Zentrifuge in cm, n Umdrehungszahl pro Sekunde, ρ Radius des Teilchens in cm..

Für die Zentrifuge mit dem Durchmesser 20 cm und der Tourenzahl 3000 pro Minute gilt:

$$v = \frac{8}{9} \pi^2 \frac{1,65}{0,01} \cdot 10 \cdot 50^2 \rho^2$$

$$v = 36\,188\,000 \rho^2$$

Die Geschwindigkeit des Teilchens in unserer Zentrifuge ist also ca. 1000mal so gross, als seine Geschwindigkeit beim Absetzen unter dem Einflusse der Schwerkraft.

Ein anderes Hilfsmittel, das der Kolloidchemiker dem Analytiker zur Verfügung stellen kann, ist die *Ultrafiltration*. Unsere heutigen Papierfilter haben Poren von ca. 1μ , und wir müssen alle Arbeiten, die auf Vergrößerung der Teilchengröße der Niederschläge hinzielen, mühsam ausführen, weil wir keine dichteren Filter anwenden. Es wird eine Unmasse an Kraft und viel Zeit damit vergeudet, dass man noch immer die grobporigen Filter anwendet. Schon seit dem Jahre 1907 kennen wir die Ultrafiltration von *H. Bechhold*. Das Prinzip ist einfach. Wir wissen ja, dass Gele oder Gallerten aus feinen Ultramikronen bestehen, zwischen denen Kapillaren von einigen $\mu\mu$ Durchmesser vorhanden sind. Diese Gele verhalten sich wie feine ultramikroskopische Siebe. Man kann sie in dünnen Häuten herstellen, die dem Dispersionsmittel den Durchtritt gestatten, Ultramikronen dagegen zurückhalten. Es handelt sich also um eine Filtration durch dünne Gallerten, wir reden daher auch von Gallertfiltration. Gehärtete Gelatine und vor allem Kollodium eignen sich zur Herstellung solcher Filter. Die Porengröße kann beim Kollodium durch Variation der Konzentration im Eisessig-Gemisch abgestuft werden. Man kann durch geeignete Auswahl der Gallerte bis zu molekularen Dimensionen der Poren herabkommen, z. B. gestatten Ferrocyanokupfermembranen, Moleküle abzufiltrieren (*Ueberultrafiltration* nach *Wo. Ostwald*). Zuerst filtrierte man unter schwachem Ueberdruck (0,4 Atmosphären), die Apparatur war noch etwas kompliziert, jetzt hat *Wo. Ostwald* ein einfaches Verfahren vorgeschlagen, wie man sich mit Leichtigkeit solche Filter selbst herstellen kann.¹⁾ «Ein gewöhnliches glattes Papierfilter wird in einem sauberen Trichter glatt angelegt, mit Wasser ausgiebig angefeuchtet, das tropfbar vorhandene Wasser durch Ausschwenken entfernt. Von einer vorsichtig erwärmten Kollodiumlösung (4%), werden 20—30 cm³ in das nasse Filter gegossen; durch wiederholtes Drehen wird eine erste Kollodiumschicht (die sogenannte «Schwammschicht») hergestellt; das überflüssige Kollodium wird sorgfältig ausgegossen; in der Spitze des Filters darf kein Tropfen zurückbleiben. Man lässt 5—10 Minuten an der Luft trocknen, wobei man das steif gewordene Filter vorübergehend aus dem Trichter herausnimmt. Mit der gleichen Kollodiumlösung wird sodann ein zweites Mal das Filter ausgeschwenkt (zweite Schicht); wiederum ist sorgfältiges Auslaufen des überschüssigen Kollodiums zu beachten. Nach 5—10 Minuten Trocknen an der Luft wird das Filter in destilliertes Wasser untergetaucht, nach ca. $\frac{1}{2}$ Stunde ist es gebrauchsfertig». Wir haben häufig solche Filter ausprobiert, sie bewähren sich zum Abfiltrieren sehr feiner Niederschläge ausgezeichnet. Ebenso bequem wird dem Analytiker jetzt das Filtrieren durch *R. Zsigmondy* und *W. Bachmann* gemacht. Sie stellen die sogenannten Membranfilter her, die durch die Firma de Haën, Seelze bei Hannover, fix und fertig in allen möglichen Porengrößen zu beziehen sind.²⁾

¹⁾ *Wo. Ostwald*, Koll. Ztschr., **22**, S. 72, 143 (1918), ferner: Die Welt der vernachlässigten Dimensionen, 5./6. Auflage, S. 212, 213.

²⁾ Ztschr. f. anorg. und allgem. Chemie, **103**, S. 119—128 (1918).

Diese Filter vertragen das Eintrocknen, ohne die Porenweite zu verändern. Ein grosses Vorteil ist, dass sie eine vollkommen glatte Oberfläche haben, so dass man die Niederschläge quantitativ mit einem Pinsel wie von Glanzpapier herunterbringen und wägen kann. Man kann ein Filter viele Male hintereinander benutzen. *R. Zsigmondy* und *G. Jander* ¹⁾ haben die Verwendung solcher Filter für die Analyse ausführlich beschrieben. Dadurch, dass man auch feinste Niederschläge abfiltrieren kann, fallen viele zeitraubende Voroperationen bei der Analyse weg, und man kann zahlreiche Bestimmungen in der Hälfte der früheren Zeit erledigen. Besonders eignen sich diese Filter zum Arbeiten mit gallertigen, also kolloiddispersen Niederschlägen, wie Aluminiumhydroxyd, Eisenhydroxyd, Chromhydroxyd etc, die man trocken saugen kann, was bisher nicht möglich war. Auch zur Untersuchung von Seren aller Art (Milchserum, Blutserum) sind solche Filter vorteilhaft. *Bechhold* trennte durch Ultrafiltration die Eiweisstoffe nach verschiedenen Korngrössen. Eine gewisse weitere Verbesserung der Apparatur könnte die Kombination von *Ultrafiltration* und *Kataphorese* bringen.

Eine dritte Vervollkommnung der analytischen Methoden liefert die Kolloidchemie in der sogenannten *Kapillaranalyse*²⁾. Die Kolloidchemie, die von *H. Freundlich* direkt *Kapillarchemie* genannt wird, hat die hierher gehörigen Phaenomena aufgeklärt. Ein Streifen reines Filterpapier ist prinzipiell nichts anderes als ein grobes Gel, als ein System mit Kapillarröhren. Die Steighöhe in Kapillaren hängt im wesentlichen von der Oberflächenspannung ab. Je stärker ein Stoff die Oberflächenspannung erniedrigt, um so geringer ist die Steighöhe in Kapillaren. Hinzu kommt ein zweites Moment, die Kapillaren sind negativ elektrisch geladen; nach *F. Fichter* und *N. Sahlbom*³⁾, die das Aufsteigen in Kapillaren eingehend studiert haben, entstehen beim Aufsteigen von Lösungen in Kapillaren «*Strömungsströme*», die das Ausfällen von positiven Zerteilungen in der Eintauchzone des Papiers verursachen. Bei der Kapillaranalyse tritt also eine deutliche Differenzierung der Flüssigkeiten nach Geschwindigkeit, elektrischer Ladung und Höhe des Aufstieges ein. Ist die Flüssigkeit nicht einheitlich, so wirkt das Filterpapier als disperses System, es finden Adsorptionen und elektrische Entladungen statt, die verschiedenen gelösten Stoffe reichern sich je nach ihren elektrischen Eigenschaften, nach ihren Oberflächenspannungen und nach der Adsorptionsfähigkeit in verschiedenen Höhen an. Geringe Mengen lassen sich dann gut nachweisen, die Adsorption konzentriert ja aus geringen Konzentrationen prozentisch grosse Mengen an der Oberfläche (Adsorptionsisotherme). Man beobachtet also die Steighöhe, Steiggeschwindigkeit und untersucht überdies das Papier zonenweise chemisch. Die Kapillaranalyse hat gute Dienste bei der Untersuchung der Farbstoffe, Alkaloide, Oele, bio-

¹⁾ Ztschr. f. analyt. Chemie, 58, S. 24 (1919).

²⁾ *F. Goppelsröder*, Kapillaranalyse, Basel 1906.

³⁾ Koll. Ztschr., 8, S. 1—2 (1911); *N. Sahlbom*, Kolloidchem. Beihefte, 2, 79—141 (1910/11).

logischen Flüssigkeiten etc. geleistet, also gerade in solchen Gebieten, die analytisch sonst schwer zugänglich sind.

Sie bietet noch etwas komplizierte Verhältnisse, da sich verschiedene Faktoren übereinander lagern (Oberflächenspannung, Adsorption, elektrische Ladung). Eindeutiger sind deshalb direkte Messungen dieser Grössen, die sich auch analytisch auswerten lassen. Die *Stalagmometrie*, eine bequeme Messung der Oberflächenspannung, hat sich in vielen Fällen gut bewährt. *J. Traube*¹⁾ hat sie vor allem herangezogen, um oberflächenaktive Stoffe analytisch nachzuweisen. *R. Burri* und *Th. Nussbaumer*²⁾ haben in Milch feine Aenderungen mit dieser Methode aufgezeigt.

Die Adsorptionsanalyse spielt in jüngster Zeit eine bedeutsame Rolle. In die biologische Chemie wurde sie durch *L. Michaelis* eingeführt. Man kann äusserst geringe Mengen an die Oberfläche ziehen. Je nach der Natur der Oberfläche werden negative oder positive Dispersoide adsorbiert. Ton-erde und Kaolin verhalten sich z. B. elektrisch entgegengesetzt. Kennt man die Natur des zu adsorbierenden Stoffes nicht, wie bei den Fermenten, so kann man nach der Art ihrer Adsorption auf ihre elektrischen Eigenschaften schliessen, und man kann Fermentgemische analytisch trennen (Fermentanalyse)³⁾. Man kann durch Adsorption auch unerwünschte Kolloide, wie Eiweisse, aus der Lösung entfernen und erreicht dadurch, dass die nachfolgenden Reaktionen reinlicher ausfallen. (Fällungsmittel: Mastix-Emulsion.) Nun, das sind Probleme, die vor allem den physiologischen Chemiker interessieren; für uns Analytiker ist es wichtig, dass es mittels Adsorption auch gelingt, geringste Spuren von anorganischen Stoffen nachzuweisen. Ich denke an Anreicherung und Nachweis von radioaktiven Substanzen durch Adsorption. Eine grosse Anzahl von radioaktiven Substanzen sind in kolloider Zerteilung vorhanden, sie können nach den Methoden der Kolloidchemie (Adsorption, Kataphorese etc.) angereichert werden. *K. Horowitz* und *Paneth*⁴⁾ haben Gesetze angegeben, nach denen sich die Adsorption besonders günstig gestalten lässt. Anion des Adsorbens (z. B. BaSO_4) und radioaktiver Stoff müssen eine unlösliche Verbindung bilden. *Ebler* und *Fellner*⁵⁾ erfanden eine fraktionierte Adsorption. Man schüttelt die radioaktiven Lösungen mit Kieselsäuregel, dekantiert die Kieselsäure ab und vertreibt sie dann mit Fluss-

¹⁾ *J. Traube*, Ueber Oberflächenspannung u. Flockung kolloider Systeme. Beitrag zur Theorie der Gifte, Arzneimittel u. Farbstoffe. Kolloidchem. Beihefte, **3**, 237—336 (1912).

²⁾ *R. Burri* und *Th. Nussbaumer*: Ueber Oberflächenspannungs- und Viskositätsbestimmungen bei Kuhmilch unter Verwendung des Traube'schen Stalagmometers. Biochem. Ztschr., **22**, S. 90 (1909).

³⁾ *L. Michaelis* und *M. Ehrenreich*, Die Adsorptionsanalyse der Fermente. Biochem. Ztschr., **10**, 283—299 (1908); *L. Michaelis* und *P. Rona*, Eine Methode zur Entfernung von Kolloiden aus ihren Lösungen, insbesondere zur Enteiweissung von Blutserum, Biochem. Ztschr., **2**, 219—224 (1907).

⁴⁾ Physik. Ztschr., **15**, 924—929 (1914); Koll. Ztschr., **13**, 1, 297 (1913), *T. Godlewski*, Koll. Ztschr., **14**, 229 (1914); Sammelreferat *F. Sekera*, Koll. Ztschr., **27**, 145—154 (1920).

⁵⁾ *E. Ebler* und *M. Fellner*, Ztschr. f. anorg. Chemie, **73**, 1—30 (1912).

säure. Den erhaltenen radioaktiven Rückstand löst man wieder, adsorbiert von neuem mit Kieselsäure und so fort. Man kann auf diese Weise die gewünschte Anreicherung bekommen. *R. Zsigmondy* betont in seinem Lehrbuche der Kolloidchemie¹⁾, wie gross die Bedeutung der Kieselsäure, abgesehen von diesem analytischen Zwecke, für die Verteilung der Radioaktivität in den Gewässern ist. Die *Kataphorese* wird für analytische Zwecke bisher noch wenig ausgenützt. Sie könnte vielleicht mit Erfolg zur Entfernung von störenden Kolloiden verwendet werden. In der Technik der Zuckerindustrie ist sie bereits zur Beförderung der Kristallisation des Zuckers vorgeschlagen worden.

Eine weitere Methodik, die die Kolloidchemie ausgearbeitet hat und die vorteilhaft auch bei der Analyse angewendet werden kann, ist die *Ultramikroskopie*. Der Redner zeigte, dass sie zur qualitativen Analyse von Kuh- und Frauenmilch gut zu gebrauchen ist²⁾. Zur Ultramikroskopie gehört ziemlich viel Uebung. Viel leichter ist es, den *Tyndalleffekt* zu beobachten. Das *Tyndallphaenomen* ist eine Beugungserscheinung, die auftritt, wenn ein starker Lichtstrahl in ein trübes Medium hineinfällt. Beobachtet man im dunklen Zimmer senkrecht zum Lichtstrahl, so sieht man den hell leuchtenden Weg des Strahles. Man kann auch quantitativ arbeiten und kommt zu den quantitativen Ergebnissen der *Tyndallometrie*. Der belgische Forscher *Spring*³⁾ hat interessante qualitative Beobachtungen beim Altern anorganischer Salzlösungen nach dieser Methode gemacht. *W. Mecklenburg*⁴⁾ baute in einer Reihe schöner Arbeiten die Methode experimentell und quantitativ aus. Sie leistete ihm bei der Untersuchung der Zinnsäuren wichtige Dienste.

Weitere Methoden, die die Kolloidchemie für analytische Zwecke zur Verfügung stellen kann, sind die Messungen der *Goldzahlen*, die vor allem bei der Untersuchung der Eiweisskörper und biologischen Flüssigkeiten, wie Harn etc., angewandt werden⁵⁾. Analytisch sehr ähnlich zusammengesetzte Eiweisskörper haben sehr verschiedene *Schutzzahlen*, was zur Charakterisierung verwendet werden kann. In neuester Zeit gebraucht man auch die *Umschlagszahlen*⁶⁾.

¹⁾ *R. Zsigmondy*, Lehrbuch der Kolloidchemie, 3. Aufl., S. 235 (1920).

²⁾ Koll. Ztschr., 8, S. 126 (1911); Koll. Ztschr., 15, S. 105—123 (1914).

³⁾ *W. Spring*, Ueber langsame Aenderungen der Konstitution gewisser Salzlösungen, Koll. Ztschr., 7, 22—26 (1910).

⁴⁾ *W. Mecklenburg* und *S. Valentiner*, Ztschr. f. Instrumentenkunde, 34, S. 209—220 (1914); *W. Mecklenburg*, Koll. Ztschr., 15, S. 149—158 (1914); Koll. Ztschr., 14, S. 172 bis 181 (1914); Koll. Ztschr., 16, S. 97—103 (1915).

⁵⁾ *Fr. N. Schulz* und *R. Zsigmondy*, Hofmeisters Beiträge z. chem. Physiol. und Patholog., 3, S. 137—160 (1902); *E. Zunz*, Arch. internat. de Physiol., 1, p. 427—439 (1904); Bull. Soc. Roy. de Sc. méd. et nat., 64, p. 174—186 (1906); *E. Zunz*, Bull. Soc. Roy. de Sc. méd. et nat., 64, p. 187—203 (1906); Arch. internat. de Physiol., 5, III, p. 245—256 (1907); *W. Heubner* und *Fr. Jakobs*, Biochem. Ztschr., 58, S. 352—361 (1913); *W. Menz*, Ztschr. f. physikal. Chem., 66, S. 129—137 (1909).

⁶⁾ *R. Zsigmondy*, Göttinger Nachr., 1916 H 2, S. 177; *J. A. Gann*, Koll. Beihefte, 8, S. 252—298 (1916).

Es sei endlich noch erwähnt, dass auch die *Schaumanalyse* zweckmässig angewendet werden kann. Da sich alle Stoffe mit starker Oberflächenspannungs-erniedrigung in der Oberfläche anreichern, setzen sich solche Stoffe in den Schaum. Es ist eine Eigentümlichkeit der reversiblen Kolloide, dass sie stark schäumen, man kann das direkt als Reaktion auf ihr Vorhandensein ansehen. Kleine Mengen von solchen Stoffen werden im Schaum leichter nachzuweisen sein als in der Flüssigkeit. In der biologischen Analyse wandten *L. Lichtwitz* und *F. J. Rosenbach* die Schaumausschüttelung mit Benzin bei der Harnuntersuchung an¹⁾. Sie gebrauchten übrigens auch die Goldzahl bei der Analyse. Das starke Schäumen von Lösungen, die kolloide Zerteilungen enthalten, ist für den Analytiker oft recht lästig, weil es das exakte Auffüllen bis zu einem bestimmten Volum erschwert (Rübensaftuntersuchung!). Stoffe, die die Oberflächenspannung stärker erniedrigen als das schaubildende Kolloid, verdrängen dasselbe, und der Schaum fällt sofort zusammen (durch Aetherzusatz, Paraffin etc.).

Damit sei die Erörterung der neuen Methoden, die der Kolloidchemiker dem Analytiker zur Verfügung stellen kann, abgeschlossen. *Zentrifugieren, Ultrafiltrieren, Kapillaranalyse, Stalagmometrie, Adsorptionsanalyse, Kataphorese, Ultramikroskopie, Tyndallometrie, Ermittlung von Gold- und Umschlagszahlen, Schaumanalyse, das sind neue Hilfsmittel, die die Analyse von Stoffen im dispersen Zustand erleichtern oder erst ermöglichen.* Geschickte Anwendung zur rechten Zeit erspart Umwege und Aergern und vermittelt häufig tiefere Einblicke als die bisherigen Verfahren.

Meine Herren! Ich habe vorhin gesagt, dass der Analytiker im allgemeinen das Auftreten des Kolloidzustandes zu umgehen versucht. Es gibt aber Fälle, wo er mit Absicht den kolloiddispersen Zustand erhalten will. Ich denke an bestimmte Verhältnisse in der agrikulturchemischen Analyse. Ihnen allen ist die Zitratmethode der Phosphorsäurebestimmung bekannt. Es soll die Phosphorsäure bei Gegenwart von Kieselsäure bestimmt werden. Die Kieselsäure wird nicht besonders entfernt, sondern in kolloider Zerteilung erhalten. Das geschieht durch Zitronensäure. Zitronensäure und Zitrone begünstigen ausserordentlich stark die Keimbildung.²⁾ Man erhält bei Anwendung von Zitratem meist amikroskopische Sole. Ganz ähnlich wird es bei der Ausbildung der kolloiden Kieselsäure geschehen. Die Sole sind so fein, dass sie nicht koagulieren und sedimentieren. Die Phosphorsäure kann direkt bei Gegenwart von Kieselsäure gefällt werden. Die alkalische Reaktion des Gemenges begünstigt ausserdem die Dispersion des Soles. *M. Popp*³⁾

¹⁾ *L. Lichtwitz* und *F. J. Rosenbach*, Dtsch. mediz. Wochenschr., 1910, No. 15; *L. Lichtwitz*, Ztschr. f. physiol. Chem., 64, S. 144—157 (1910).

²⁾ *R. Zsigmondy*, Lehrb. d. Kolloidchemie, 3. Aufl., S. 154 (1920).

³⁾ *M. Popp*, Die lösliche Kieselsäure in Thomasmehlen und ihr Einfluss auf die Bestimmung der zitronensäurelöslichen Phosphorsäure, Landw. Vers.-Stat. 79/80, S. 229—278 (1913) in Gemeinschaft mit *J. Contzen, H. Hofer* und *H. Mentz*. *M. Popp* nimmt an, dass die Kieselsäure in saurer Lösung der Zitronensäure krystalloid gelöst sei und dass erst beim Zusatz von Alkali die Vergrößerung in den kolloiddispersen Zustand einträte.

hat eine genauere Untersuchung über die Methode angestellt. Bemerkenswert ist, dass Eisensalze die Dispergierung unterstützen, und dass das Ausfällen der Kieselsäure vor allem bei eisenarmen Thomasmehlen eintritt. Jedenfalls liegt hier ein Fall vor, wo die Solbildung bei der Analyse erwünscht ist. Genaue kolloidchemische Untersuchungen würden in diesem Falle gewiss noch manche Aufklärung vermitteln. Noch interessanter ist kolloidchemisch die *Grete'sche* Phosphorsäure-Titration. Hier muss in saurer Lösung gearbeitet werden. Um recht feinkörnige voluminöse, aber gut absetzende Niederschläge zu erhalten, wird das Schutzkolloid Leim zugesetzt. Der Leim fällt bei der Molybdäntitration zuerst stark gelb, durch Phosphormolybdänsäure gefärbt, aus. Der erste Tropfen überschüssiger Molybdänsäure lässt einen weissen Niederschlag entstehen. Auch hier sollten kolloidchemische Untersuchungen noch Aufklärung bringen. Heute sind die theoretischen Grundlagen dieser praktisch so gut brauchbaren Methode noch recht unsicher.¹⁾

Ein anderer kolloidchemisch recht interessanter Fall ist die *Ley'sche* Honigprobe. Wenn auch heute bessere Methoden zur Verfügung stehen²⁾, so ist die *Ley'sche* Probe doch ein Schulbeispiel für Anwendung kolloidchemischer Reaktionen in der Analyse. Reduziert man ammoniakalische Silberlösung mit einigen Tropfen von stark verdünnter Honiglösung, so entsteht kolloides Silber. In der natürlichen Honigprobe, die Schutzkolloide enthält, fällt das Silber höher dispers aus, die Farbe ist mehr rotgelb; in der künstlichen Probe, in der Schutzkolloide fehlen, ist es gröber dispers, hat also einen dunklen, mehr grünen Farbton. Im natürlichen Honig sind es Eiweissstoffe, vielleicht ätherische Oele (nach *Wo. Ostwald*), welche die Schutzwirkung verursachen. Im künstlichen Honig fehlen solche Stoffe.³⁾

Wie Aenderung der Farbe mit der Dispersität eine grosse Rolle in der analytischen Chemie spielt, das zeigt das Eindringen der Kolloidchemie in die *Indikatoretheorie*, das heute hier nicht mehr behandelt werden kann.

Kolloiddisperse Abscheidung analytischer Reaktionsprodukte ist ferner in einem ganz anderen Gebiete erwünscht, nämlich bei der Herstellung von Niederschlägen in *Form von Spiegeln*. Eine ganze Anzahl von qualitativen Nachweisen wird ja so durchgeführt, dass Metalle (Silber, Arsen) in Form von Metallspiegeln abgeschieden werden. Spiegel sind nach *V. Kohlschütter*⁴⁾ Kolloide ohne Dispersionsmittel, also eine besondere Art kolloiddisperser Systeme, in denen die Eigenschaften kolloider Metallzerteilungen mit solchen

¹⁾ *L. Wöhler* und *W. Engels* (Kolloidchem. Beihefte, **1**, 454—476 (1909/10) zeigten, dass Molybdänsäure in sauren Lösungen überhaupt kolloid zerteilt ist. Mit Gelatine entstehen Kolloidverbindungen.

²⁾ Reaktion nach *Fiehe*; vergl. *A. A. Besson*, 6. Jahresvers. Schweiz. Analyt. Chemiker 1913, Chem. Ztg. (1913) No. **87**, S. 876. Oxymethylfurfurolreaktion.

³⁾ *Ernst Marriage* (Koll. Ztschr., **11**, S. 1—5 (1912) benutzte die Abscheidung von Jodblei, um auf kolloidchemischem Wege Verfälschung in Gelees nachzuweisen. Es bilden sich dabei verschiedene Niederschlagsstrukturen aus.

⁴⁾ *V. Kohlschütter*, Die Formen des Silbers, Studien zur physikalisch-chemischen Morphologie, Koll. Ztschr., **12**, S. 285—396 (1913).

des zusammenhängenden Metalls verbunden sind. Analytisch sind sie gut brauchbar, weil sehr geringe Mengen in der kolloiden Zerteilung grosse Flächen bedecken und makroskopisch deutlich sichtbar sind, während die gleiche Menge im grobdispersen Zustand sich leicht der Beobachtung entziehen könnte. V. Kohnschütter hat eingehende Untersuchungen über das Auftreten dieser spezifischen kolloiden Abscheidungsform angestellt. Die Vorbedingungen für das Abscheiden von Silberspiegeln sind: Geringe Reaktionsgeschwindigkeit, die meist durch Anwendung komplexer Salze erreicht wird, und Vorhandensein von oberflächenaktiven Stoffen, die die Verlegung der Reaktion in die Grenzfläche bewirken. Von grosser Bedeutung ist das Auftreten von Schutzkolloiden bei der Nebenreaktion (humusartige Zersetzungsprodukte bei den Zuckerreaktionen, Adeydhharze etc.). Diese Stoffe verhindern die kompakte Kristallisation und bewirken das Auftreten des Metalls in kolloiddisperser Spiegelform. Absichtlich zugesetzte kolloide Stoffe (Kupfer-, Zink-, Bleihydroxyd) haben ausgezeichnete Wirkung. Erfolgt die Abscheidung des Spiegels aus einem Gase, so hat die Natur des Gases einen Einfluss. Mit steigender Konzentration des Gases wird die Abscheidung immer höher dispers. Je schwerer das Gas ist, um so besser ist seine zerteilende Wirkung. Wir haben also durch die sorgfältigen Untersuchungen von Kohnschütter eine Reihe von Regeln gewonnen, deren richtige Anwendung uns gestattet, die analytischen Spiegelreaktionen in mannigfacher Hinsicht zu vervollkommen.

In das gleiche Gebiet der *physikalisch-chemischen Morphologie* gehören die *elektrolytischen Niederschläge*. Auch hier handelt es sich um eine sog. *topochemische Reaktion*, also um Abscheidung eines Reaktionsproduktes an einem bestimmten Orte, in diesem Falle an der Elektrode, in bestimmter Form. Je höher dispers die Abscheidung erfolgt, um so zusammenhängender ist sie, um so besser haftet sie an der Elektrode. Auch hier stellte Kohnschütter grundlegende dispersoidchemische Studien an. Kleine Stromdichte bei grosser Lösungskonzentration hat zur Folge, dass nur wenige Kerne entstehen, das Metall scheidet sich in wenigen grossen Kristallen aus. Grosse Stromdichte und kleine Konzentration veranlassen eine Ausscheidung in vielen kleinen Kristallen, also einen höher dispersen Niederschlag. Diese Verhältnisse können hier nur gestreift werden, der elektrochemisch arbeitende Analytiker wird durch Heranziehung der dispersoidchemischen Forschung manche neue Anregung empfangen.

Eine kolloide Zerteilung von festen Ultramikronen im festen Dispersionsmittel liegt in den sog. *Pyrosolen* vor. Der Analytiker stellt sie her in seinen Borax- und Phosphatperlen. Kolloide Zerteilungen färben besonders intensiv. Der Nachweis von ganz geringen Mengen von Metall in der Boraxperle wird häufig durch die Farbkraft gerade des kolloiddispersen Metalles verursacht.

Meine Herren! Die Richtigkeit einer quantitativen Analyse hängt ab von der Exaktheit, mit der die *stöchiometrischen Verhältnisse* eingehalten sind. Die Kolloidchemie hat aber eine ganze Reihe von Reaktionen kennen-

gelehrt, die stark von den reinen stöchiometrischen Beziehungen abweichen. Es sind die *Adsorptions- und Kapillarreaktionen*. Die Kolloidchemie hat hier schon manchmal wichtige neue Aufklärungen gegeben. Man unterscheidet in der analytischen Chemie zwischen a- und b- Zinnsäuren. *W. Mecklenburg*¹⁾ zeigte, dass der Unterschied nicht in der Molekülgrösse oder in der Isomerie im chemischen Sinne begründet ist, sondern dass es sich nur um verschieden grosse Primärteilchen desselben Stoffes handelt. Die Reaktion mit Phosphorsäure ist eine Adsorptionsreaktion mit variablen gegenseitigen Mengenverhältnissen. Das Gleiche gilt für die Reaktion von Eisenhydroxyd und arseniger Säure (nach *W. Biltz*²⁾), für Jod und Stärke (nach *W. Harrison*³⁾). Man muss darauf bei der Analyse Rücksicht nehmen. *J. M. van Bemmelen, R. Zsigmondy, W. Bachmann* bewiesen, dass der Wassergehalt der Gele vom jeweiligen Strukturzustand abhängt. Die Struktur eines Geles vergrößert sich im Laufe der Zeit. Das Gel koaguliert und wird dichter. Damit ändern sich aber auch eine ganze Reihe von Reaktionen. Es ist z. B. bekannt, dass die Löslichkeit der Zinnsäure, des Aluminiumhydroxyds, vieler Sulfide in Säuren allmählich abnimmt. Heute ist für eine ganze Reihe dieser Reaktionen bewiesen, dass sie vom jeweiligen Dispersionszustand abhängen. Der französische Chemiker *A. Villiers*⁴⁾ hat eine ganze Anzahl solcher Reaktionen zusammengestellt, die kurz nach Entstehung des Niederschlages anders verlaufen als nach kürzerer oder längerer Zeit. Er redet von einem *protomorphen Zustand* der Niederschläge; es handelt sich dabei in vielen Fällen wohl um Dispersitätsvergrößerungen mit ihren Folgeerscheinungen, wenn auch molekulare Umlagerungen nicht immer ausgeschlossen erscheinen.

Meine Herren! Ich bin am Schlusse. Die Wechselbeziehungen zwischen analytischer Chemie und Kolloidchemie sind mannigfaltige. Am stärksten verflechten sich beide Wissenschaften da, wo es sich um direkte analytische Untersuchungen disperser Systeme handelt, wie in der Milchchemie, in der Biologie, in der Lebensmittelchemie, in der Bodenkunde. Wer auf diesen Gebieten, die heute nicht besonders abgehandelt werden konnten, arbeiten muss, wird nach kurzer Zeit auch Kolloidchemiker sein. Und wenn er erst einmal die Vorteile gewisser bestimmter Dispergierungen erkannt hat, dann gewinnt er Interesse an allen möglichen Dispersionen, auch an der Dispersion seiner neuen Wissenschaft, und er wünscht, dass die zunächst noch ultramikroskopischen Keime seiner Erkenntnis wachsend und aggregierend zunehmen, damit schliesslich auch der reine Analytiker, der nun einmal den Zug vor allem zu grobdispersen Systemen in sich spürt, am schön makroskopisch gewachsenen Kristall der neuen Erkenntnis eine reine Freude hat.

¹⁾ *W. Mecklenburg*, Ztschr. f. anorg. Chemie, **64**, 368—374 (1909); **74**, 207—280 (1912); Ztschr. f. physikal. Chemie, **83**, 609—624 (1913).

²⁾ *W. Biltz*, Ber. d. D. chem. Gesellsch., **37**, 3138—3150 (1904).

³⁾ *W. Harrison*, Koll. Ztschr., **9**, 5—9 (1911).

⁴⁾ *A. Villiers*, Ann. de Chimie, **5**, 109—157 (1916).