

Zeitschrift für angewandte Chemie.

XIX. Jahrgang.

Heft 47.

23. November 1906.

Alleinige Annahme von Inseraten bei August Scherl, G. m. b. H., Berlin SW 68, Zimmerstr. 37/41 und Daube & Co., G. m. b. H., Berlin SW 19, Jerusalemerstr. 53/54.

sowie in deren Filialen: **Bremen**, Obernstr. 16. **Breslau**, Schweidnitzerstr. 11. **Dresden**, Seestr. 1. **Elberfeld**, Herzogstr. 38. **Frankfurt a. M.**, Kaiserstr. 10. **Halle a. S.**, Große Steinstr. 11. **Hamburg**, Alter Wall 76. **Hannover**, Georgstr. 89. **Kassel**, Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.**, Hohestr. 145. **Leipzig**, Petersstr. 19, I. **Magdeburg**, Breiteweg 184, I. **München**, Kaufingerstr. 25 (Domfreiheit). **Nürnberg**, Kaiserstr. Ecke Fleischbrücke. **Straßburg i. E.**, Gießhausgasse 18/22. **Stuttgart**, Königstr. 11, I. **Wien I**, Graben 28. **Würzburg**, Franziskanergasse 5 $\frac{1}{2}$. **Zürich**, Bahnhofstr. 89.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (8 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 10,50 M für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

I N H A L T:

K. Winkelblech: Ein Beitrag zur Chemie der Kolloide 1953.

F. Rochussen: Fortschritte auf dem Gebiete der Terpene und ätherischen Öle (Schluß) 1955.

G. Neumann: Die Handhabung des deutschen Patentgesetzes 1961.

G. Lunge u. H. Großmann: Zur Bestimmung von Verbrennungswärmern nach Parr 1963.

E. J. Constan: Berichtigung 1963.

Referate:

Brenn- und Leuchtstoffe, feste, flüssige und gasförmige; Beleuchtung 1964; — Explosivstoffe, Zündstoffe 1972.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau: Neu-York: Farbenindustrie, Düngemittelindustrie 1975 und Paraffinindustrie in den Vereinigten Staaten von Amerika; — Eine merkwürdige Quelle; Natrumsulfat; — Glasfabrikation in Japan; — London: Giftige Futtermittel; — Calciumchlorid zur Abwendung des Staubes auf Straßen durch Automobile; — Wien 1976; — Die Industrie Dänemarks im Jahre 1905; — Handel Norwegens 1905/1977; — Liverpool: Analyse des Liverpooler Leuchtgases; — Stahlkartei in Wales; — Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie; — Handelsnotizen 1978; — Dividenden; — Aus anderen Vereinen: Verein deutscher Eisen- und Stahlindustrieller; — Personal- und Hochschulnachrichten; — Neue Bücher; — Bücherbesprechungen 1980; — Patentlisten 1981.

A. Müller: In Sachen der Brunoschen „Kupferzelluloseglühkörper“; — Mitteilung der Redaktion 1984.

Ein Beitrag zur Chemie der Kolloide.

Von Dr. K. WINKELBLECH.

(Eingeg. den 21.9. 1906).

Gegenstand der Mitteilung ist eine bisher unbekannte Reaktion auf gelöste Kolloide bzw. ein Vorgang, der bei kolloidalen, nicht aber bei wahren Lösungen erhalten wird.

Das Studium der Kolloide hatte mehr und mehr zu der Ansicht geführt, daß diese Stoffe nicht eigentliche, sondern Pseudolösungen ergeben, und seit der Konstruktion des Ultramikroskops ist durch Zsigmondy¹⁾ dann tatsächlich für eine ganze Anzahl von Kolloidlösungen festgestellt worden, daß sie allerfeinste Suspensionen darstellen.

Der hier mitzuteilende Vorgang kann nur auf der Sammlung in der Lösung vorhandener kleinsten Teilchen beruhen und gibt daher eine weitere praktische Bestätigung für das Vorliegen von Pseudolösungen bei Kolloiden.

Die große Klasse der Stoffe, die kolloidale Lösungen liefern, umfaßt nun die verschiedenartigsten Substanzen von den kompliziertesten organischen Molekülen bis zu den einfachen Metallen, woraus sich erklärt, daß deren Lösungen manche Sondereigenschaften aufweisen, und ferner, daß der Übergang von den Pseudolösungen der typischen Kolloide zu den wahren Lösungen der Elektrolyte ein stetiger zu sein scheint²⁾. — Aus diesen Um-

ständen ergibt sich auch, warum eine treffende Einteilung der Kolloide in Gruppen große Schwierigkeiten macht.

Hier handelt es sich zunächst um die alten typischen Vertreter der Klasse. An sie schließen sich dann andere an, bei denen sonst noch die nun folgende Reaktion eintrat.

An einer Leimlösung wurde beobachtet, daß kurzes, kräftiges Schütteln mit Benzin den Erfolg hatte, Leim zur Ausscheidung zu bringen. Es bildet sich eine Art steifer Emulsion aus Leim, Benzin und Wasseranteilen, die sich — auch infolge von Lufteinschlüssen — im Ruhezustand vom Wasser trennt. Bei leimreichen Lösung erhält man ganze Klumpen eines voluminösen Produkts. War dagegen eine äußerst verdünnte Lösung behandelt worden, so bemerkte man, daß eine Anzahl größerer oder kleinerer auf der wässrigen Schicht ruhende Blasen eine Zeitlang bestehen bleiben, dann aber bei ihrem Zerplatzen einen dauerhaften, weißlich erscheinenden Ring aus kleinsten Bläschen an der Gefäßwandung ergeben. Die weitere Untersuchung der Erscheinung wurde dann an der reineren Gelatine vorgenommen.

Daß auf die genannte Weise die geringsten Gelatinemengen sichtbar gemacht bzw. ausgeschieden werden können, mag folgendes Beispiel erläutern. Nachdem 10 ccm einer Lösung, die 0,234 g Gelatine auf das Liter enthielt, kräftige Ausscheidung ergeben hatten, konnten Teile der Lösung auf das zehn-, zwanzig-, ja vierzigfache Volumen gebracht werden, ohne daß das Auftreten eines ganz schwachen Trübungsringes ausgeblieben wäre, wenn jedesmal ca. 10 ccm behandelt worden waren. In der letzten Verdünnung war also der Gehalt an Gelatine 0,006 g, und in den benutzten 10 ccm waren nur 0,06 mg gewesen. Hiermit schien die Grenze

¹⁾ „Zur Erkenntnis der Kolloide“ usw., Jena 1905; Ref. diese Z. 28, 1884 (1905).

²⁾ Vgl. A. Müller, „Die Theorie der Kolloide“, Ref. diese Z. 21, 970 (1904); J. R. J. J. Ber. d. phys.-med. Soc. Erlangen 36, 47—107 (1904).

für deutliche Beobachtung einer Ausscheidung erreicht zu sein.

Die Möglichkeit der Erkennung so kleiner Substanzmengen beruht auf dem schon erwähnten Umstand, daß diese hier in der sehr voluminösen Form kleinsten Bläschen auftreten. Um diese letzten Anteile auszuscheiden ist übrigens ein recht energetisches Schütteln erforderlich. Zu ihrer Konzentrierung auf einen tunlichst kleinen Raum aber habe das zu verwendende Gefäß — wenigstens an der Stelle, wo sich die Benzinschicht abtrennt — nicht größere Weite als etwa die eines mittleren Reagensrohres. Zur Behandlung der kleinen Flüssigkeitsproben wurde z. B. ein 50 ccm-Meßkölbchen mit verhältnismäßig weitem Hals benutzt, der nach dem Umkehren des Gefäßes beide Schichten aufnehmen konnte. Später wurde ein kleines Standgefäß mit Glasstöpselung vorgezogen.

Mit Hilfe der oben gefundenen Grenzzahl für noch erkennbaren Gelatinegehalt konnte dann sofort an einer von anderer Seite freundlichst hergestellten Lösung mit gutem Erfolg eine Gehaltsbestimmung ausgeführt werden³⁾. Es war ja nur nötig, Proben der gegebenen Lösung so weit zu verdünnen, bis jener schwache Grad der Ausscheidung erreicht war, in noch größerer Verdünnung aber keine Ausscheidung mehr erfolgte.

Ganz ebenso wie in rein wässriger, verhält sich Gelatine in schwach saurer und in schwach alkalischer Lösung, nur erscheint das Volumen des Produktes im ersten Falle etwas reduziert, im letzteren etwas vergrößert. — In Gegenwart bedeutender Mengen von Säure, Alkali und auch Salz lassen sich allerdings so geringe Gelatinemengen wie in rein wässriger Lösung nicht erkennen. Doch würde man ja größere Proben der Flüssigkeit zur Untersuchung heranziehen können.

Es sei bemerkt, daß eine dünne angesäuerte Gelatinelösung, die eine Zeitlang gekocht hatte, bei Behandlung mit Benzin keine Ausscheidung mehr gab⁴⁾.

Ebenso wie Leimsubstanz (Glutin) können nun auch andere Kolloide aus ihren Lösungen ausgeschieden werden, und andererseits sind auch sonstige Kohlenwasserstoffe, sowie eine Anzahl ihrer Derivate von gleicher physikalischer Beschaffenheit wirksam, so daß der Reaktion eine allgemeine Bedeutung zukommt. So wurde Fällung erhalten bei Lösungen von Eiweiß, „wasserlöslicher Stärke“, Seife, sowie bei Kolophonium aus seiner verdünnten Lösung in Natronlauge. Harn läßt die in ihm vorhandenen, gewöhnlich unter der Bezeichnung „Harnmucin“ zusammengefaßten Kolloide, auch die Biere lassen ihre Proteine fallen. — Bemerkenswert ist, daß auch Gerbsäure, nicht aber Gallussäure reagiert.

Von anorganischen Stoffen wurden geprüft und ergaben (schwache) Ausscheidung: Schwefel, nach dem Verdünnen seiner Lösung in Natronlauge,

³⁾ Vgl. das am Schluß hierzu Bemerkte.

⁴⁾ Bei Herstellung der Ausgangslösungen, die zur Bereitung weiterer Verdünnungen dienten, wurde übrigens nennenswerte Erwärmung vermieden. Die Auflösung der gequollenen Substanz geschah durch Zufügen von warmem Wasser zu dem vorhandenen Überschuß an Quellungswasser und Umschwenken.

sowie verdünntes Wasserglas. Bei letzterem nahm die Ausscheidung jedoch schnell körnige Form an und wurde dann in die wässrige Schicht entlassen. Angesäuerte Wasserglaslösung dagegen lieferte alsbald klare Schichten⁵⁾. Eine Probe von konz. Ammoniaklösung zeigte nach ihrem Verdünnen gleichfalls durch eintretende Reaktion ihren Kieselsäuregehalt an.

Wirksame Kohlenwasserstoffe und Derivate von solchen sind z. B. Petroleum, flüssiges Paraffin, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Ihr Erfolg ist jedoch ein verschiedenartiger. Wie bei leichten Kohlenwasserstoffen das Produkt oberhalb des Wassers erhalten wird, so erhält man es bei schweren unterhalb der wässrigen Schicht. Die sich bildenden Emulsionen haben eben jedesmal fast dasselbe spezifische Gewicht wie das angewandte Agens. Übrigens sind nicht sämtliche, in Wasser unlösliche oder wenig lösliche Stoffe wirksam; der Versuch mit Äther nämlich hatte keinen Erfolg.

Fragt man sich nun, worin der Vorgang eigentlich besteht, so scheint die naheliegendste Erklärung die folgende zu sein, die als wirksames Moment die Oberflächenspannung erkennt: Bei dem erforderlichen energetischen Schütteln oder Mischen der Flüssigkeiten wird das eingebrachte Agens in eine große Anzahl von Tröpfchen versprengt, und diese müssen wohl befähigt sein, die winzigen nassen Kolloidteilchen in ihre Oberfläche aufzunehmen. Darauf fließen dann die Teilchen zu größeren Komplexen zusammen, und es entsteht eine starre Art von Emulsion, die auch Wasser eingeschlossen enthält.

Häufiger traten bei nahe an der Grenze der deutlichen Erkennung stehenden Gelatineverdünnungen einzelne große, vollkommen durchsichtige und ziemlich haltbare Blasen auf, die bis auf ein Luftbläschen mit Kohlenwasserstoff gefüllt waren. Hieraus geht hervor, daß irgendwelche nasse Kolloidanteile Blasenhäute bilden können. Hier dürfte ein spezieller Fall der altbekannten Erscheinung des Schäumens mancher bewegten Flüssigkeiten vorliegen, die also wohl stets auf der Aussstoßung geringer Kolloidmengen und vielleicht auf Spuren fettartiger Substanzen beruhen wird.

Aus einer Kolloidlösung, die Verunreinigungen suspendiert enthält, werden diese ganz oder teilweise von dem Ausschüttungsprodukt mitgenommen, so daß man durch Anwendung der in Rede stehenden Reaktion nicht die Reindarstellung von Kolloiden, wohl aber die Reinigung gewisser Wässer wird bewirken können.

Als Gegenstück zu der Einwirkung von Kohlenwasserstoffen und dgl. auf Kolloidlösungen wurde gefunden, daß in ersterem gelöste Fette und ähnliche Stoffe durch kräftiges Schütteln mit wässrigen Flüssigkeiten gleichfalls Ausscheidungen ergeben, die in mit Wasser benetztem Zustand in der Kohlenwasserstoffsschicht erhalten bleiben. Danach liegen auch hier kolloidale Lösungen vor.

Reaktion wurde kurz konstatiert bei Butter, Olivenöl, Lanolin und Vaseline. Auch wurde fest-

⁵⁾ W. Flemming, Dissertation, Leipzig 1902, fand zahlenmäßig, daß sauer gemachte Wasserglaslösungen viel weniger schnell gelatinieren als die alkalischen.

gestellt, daß die Emulsionen der spezifisch so leichten Fettarten mit schweren Kohlenwasserstoffen, resp. CS_2 , sich ebenfalls unterhalb der wässerigen Schicht ansammeln und nur eine ganz geringe Menge davon durch anhaftende Luft nach oben steigt. Bei Anwendung von Wasser zum Ausschütteln erhält man allerdings nur sehr geringe Wirkung. Mit verdünntem Kalkwasser aber, also mit schwach alkalischer Flüssigkeit, wurde kräftige voluminöse Fällung und mit verdünnter Säurelösung eine durchscheinende Lage von Fett erhalten.

Mit konz. Alkali- oder Säurelösungen entstehen zähre Emulsionen, die bedeutende Mengen Lösung festhalten können.

In Benedikts „Analyse der Fette und Wachsarten“ wurde dann gefunden, dass derartiges bereits zur Entfernung von Fettsäuren aus Ölen benutzt wird: „Schüttelt man 1 Vol. Öl mit 4 bis 5 Vol. Natriumbicarbonat und läßt einen Tag stehen, so ist säurefreies Öl in ziemlich klarer Schicht von der klaren Salzlösung abgeschieden. — Bei säurehaltigem Öl ist die oberste Schicht der Flüssigkeit trüb und besteht hauptsächlich aus Öl, die mittlere ist milchig trüb, nach unten locker und flockig abgegrenzt und besteht hauptsächlich aus Seife“⁶⁾.

Hier werden also Seifen abgeschieden, oben dagegen Stoffe, wie Fett und Paraffin.

N a c h t r a g.

Früher wurde angegeben, daß es möglich sei, den Gehalt (z. B.) einer Gelatinelösung dadurch zu bestimmen, daß man diejenige Verdünnung der Lösung aufsucht, die noch eine gewisse geringe Menge von Ausscheidung ergibt.

Es ist tatsächlich nicht schwer, eine entsprechende Verdünnung zu finden, und man wird dadurch bei solchen Lösungen, die nur wenig Gelatine führen, ihren Gehalt daran (oder an Glutin, wenn der Glutingeinhalt der zur Basis genommenen Gelatine bekannt war) recht wohl mit geringem absolutem Fehler ermitteln können. Da aber der Übergang von den geringsten Ausscheidungen zu ihrem Ausbleiben natürlich ein allmählicher ist, und demnach geringere Unterschiede in der Verdünnung das Bild der Ausscheidung kaum verändern können, so schließt die Methode einen Fehler ein, der bei der Untersuchung stärkerer Lösungen zu Mißerfolgen führen kann. — Im übrigen hängt selbstverständlich der Ausfall solcher Bestimmungen von der Gleichmäßigkeit in der subjektiven Beobachtung ab.

Bemerkt sei, daß man bei Behandlung kleiner Proben, z. B. solcher von 10 ccm, bessere Resultate erhält, als bei Verwendung größerer, z. B. 50 ccm betragender. Auch empfiehlt sich geringes Ansäuern der Probelösungen. — In größeren Proben kann man Gelatine noch in der Konzentration von 2,5 mg pro 1 l erkennen, es ist aber, wie leicht einzusehen ist, unvorteilhaft, die Grenze für deutliche Beobachtung unnötig weit herabzudrücken.

Stärkere Lösungen ergeben zähe, homogen erscheinende Kohlenwasserstoffemulsionen. In einigen Fällen wurde deren Volumen gemessen. Zu dem Zweck wurden 50 ccm-Proben der gleich zu bezeich-

nenden Gelatine- und Leimlösungen in einem 100ccm-Meßkolben behandelt und die Ablesungen gemacht, nachdem keine Verschiebung der Trennungsfläche der Schichten mehr stattfand.

Die mit 13 ccm Petroleum geschüttelten Proben beanspruchten folgende Anzahl Kubikzentimeter, wobei zu berücksichtigen ist, daß außerdem etwas Substanz auf den oben bestehen bleibenden Schaum entfällt:

| g in 1 l | Gelatine | Leim |
|----------|----------|------|
| 10 | 16 | 16 |
| 5 | 16 | 15 |
| 2,5 | 16 | 16. |

Behandlung schwach saurer oder alkalischer Lösungen derselben Gehalte lieferten sehr nahe dieselben Volumina. — Auch ein größerer Flüssigkeitsquerschnitt änderte an den Verhältnissen nichts. Es fand nämlich weder ein besseres Zusammensinken der Emulsion, noch eine schnellere Trennung der Schichten statt, wenn 500 ccm der Lösungen in einem weiten, kalibrierten Zylinder ausgeschüttelt wurden.

Das Volumen der Ausscheidung, auf 100 Volumenteile Lösung bezogen, betrug bei der Lösung von 5 g Gelatine in 1 l nach obigen Zahlen also 32, während 26 Vol.-% Kohlenwasserstoff angewendet worden waren, und der analoge Versuch an 500 ccm. Lösung ergab 34 Teile Emulsion.

Zu bemerken ist endlich, daß bei diesen Versuchen in den wässerigen Schichten Trübungen verblieben, die nur sehr allmählich aufstiegen und am folgenden Tage einen weißen Schimmer zurückließen, sowie daß bei der Behandlung der Lösungen die Stoffe nur teilweise ausgefällt wurden. Es bleibt um so mehr von ihnen im Wasser zurück, je mehr ursprünglich in Lösung war.

Fortschritte auf dem Gebiete der Terpene und ätherischen Öle.

Von Dr. F. ROCHUSSEN.

(Schluß von S. 1931.)

Spezieller Teil.

Über die vielumstrittene Frage nach den zwischen Pinen, Kampfen, Borneol und Isoborneol herrschenden Beziehungen ist mehrfach gearbeitet worden. Die Auffassungen der einzelnen Forscher widersprechen einander zum Teil direkt, namentlich bezüglich der Natur des letztgenannten Körpers als sekundären oder tertiären Alkohol, sowie seiner Beziehungen zum Kampfen.

Für Pinen betont Kondakow⁶³⁾ die Notwendigkeit, bei seinen Umsetzungen zu differenzieren zwischen Reaktionen der Diagonalbindung (Oxydation zu Pinenglykol) und solchen der Doppelbindung, zu welchen er die Addition von HCl , Br_2 , auch die Bildung von Terpineol durch Anlagerung und Abspaltung von H_2SO_4 rechnet. Auch sei nicht außer Acht zu lassen, daß Umlagerungen einzelner substituierender Atomkomplexe möglich seien.

Bezüglich des Kampfens gehen die Meinungen

⁶³⁾ Chem.-Ztg. 29, 1225 (1905); diese Z. 19, 200 (1906).

⁶⁴⁾ Nach H a g e r, Z. f. analyt. Chem. 19, 117.