

2. Arthur Müller: Ueber Suspensionen in Medien von hoher innerer Reibung.

(Eingegangen am 7. December 1903.)

In neuerer Zeit wurden wiederholt feine Suspensionen und colloidale Lösungen anorganischer Körper in Medien von erhöhter Viscosität hergestellt und in den Kreis der Betrachtung gezogen.

Die erste diesbezügliche Angabe rührte von Lobry de Bruyn¹⁾ her, der eine Reihe von anorganischen Körpern, so Gold, Silber, Silberchromat, zahlreiche Metallsulfide u. s. w. durch Ausfällung in einer gelatinehaltigen Lösung in colloïdalem Zustande erhielt. — Paal²⁾ gelang es weiter, durch Fällern der Lösungen von protalbinsaurem und lysalbinsaurem Natrium mit Silber- oder Quecksilber-Salzen und nachherige Behandlung mit Alkali colloïdale Lösungen von Quecksilberoxyd bezw. von Silberoxyd zu erhalten. — Küspert³⁾ stellte durch Zusatz einer Silberlösung zu Wasserglaslösung, der Formaldehyd zugefügt wurde, eine sehr beständige Lösung von colloïdalem Silber her. — Lobry de Bruyn⁴⁾ hat im Anschluss an Paal's Arbeiten und im Hinblick auf eine Angabe von Vaudin⁵⁾, nach welcher Zuckerlösungen gewisse unlösliche Körper in Lösung erhalten können, versucht, die ausfallenden Niederschläge von Silberchromat, Chlorsilber und Schwefel durch gelösten Rohrzucker in pseudogelöstem Zustande zu erhalten. Er gelangte hierbei zu dem Ergebnisse, dass concentrirte Rohrzuckerlösung ähnlich, wenn auch weniger ausgesprochen, wirkt, wie Gelatinelösung. — In jüngster Zeit hat endlich Lüppe-Cramer⁶⁾ einige Beobachtungen über den Einfluss des Bindemittels (Gummi und Gelatine) auf die Modification des in ihm erzeugten Niederschlags, speciell von Quecksilberjodid, veröffentlicht.

Während nun Suspensionen von unlöslichen Körpern in Wasser, daher auch Hydrosole der Metalle und Metallsulfide, durch Zusatz geringer Elektrolytmengen ausgefällt werden, sind derartige, in colloïdalen Medien erhaltene Suspensionen und colloïdale Lösungen gegen geringen Elektrolytzusatz wesentlich unempfindlicher und sedimentiren meist erst bei Zusatz von starken Elektrolyten.

Wie aus den anfangs kurz dargelegten Herstellungsmethoden derartiger colloïdaler Lösungen hervorgeht, enthalten dieselben, da sie

¹⁾ Rec. des trav. chim. d. Pays Bas. 19, 236, 251 [1900].

²⁾ Diese Berichte 35, 2206, 2219, 2224, 2236 [1902].

³⁾ Diese Berichte 35, 2815 [1902].

⁴⁾ Diese Berichte 35, 3079 [1902].

⁵⁾ Ann. Inst. Pasteur 16, 85, 93 [1902].

⁶⁾ Photogr. Correspondenz 50, 672 [1903].

durch gegenseitige Einwirkung von Salzlösungen entstanden sind, ansehnliche Elektrolytmengen und sind gut haltbar, während bei der Herstellung von Hydrosolen (z. B. colloidaler Arsensulfidlösung) auf Abwesenheit von Elektrolytantheilen peinlichst geachtet werden muss. Das colloïdale Medium macht also bei der erstbezeichneten Gruppe von Gebilden die suspendirten Theile gewissermassen gegen die sedimentirende Wirkung von Elektrolyten unempfindlich.

Aehnliche Verhältnisse haben sich nun bei einer Reihe anderer Versuche ergeben. Lottermoser und v. Meyer¹⁾ haben zunächst beobachtet, dass beim Zusatz von Eiweiss zu einer colloidalen Silberlösung keine Ausfällung des Silbers eintritt. — Analog wird nach Zsigmondy²⁾ die für sich gegen Elektrolytzusätze äusserst empfindliche colloïdale Goldlösung nach Zusatz von Lösungen organischer Colloïde durch Elektrolyte nur langsam gefällt; das zugefügte Colloïd »schützt« also gewissermassen die Goldtheilchen vor der ausfällenden Wirkung des Elektrolyts. Da nun die Mengen an Colloïd, die das colloïdal gelöste Gold gerade noch vor Ausfällung durch Elektrolyte schützen, nach der Natur des verwendeten Colloïds sehr verschieden sind und die beginnende Ausfällung des Goldes sich durch eine scharfe Farbenreaction äussert, hat Zsigmondy auf Grund dieses Vorganges eine Methode zur Unterscheidung der verschiedenen Colloïde ausgearbeitet.

Unterzieht man nun die Ergebnisse der eben erwähnten Untersuchung einer vergleichenden Betrachtung, so zeigt es sich, dass jene Colloïde, deren Lösungen eine hohe Viscosität besitzen, die geringsten »Goldzahlen« zeigen, also die intensivste specifisch schützende Wirkung aufweisen.

Nachdem schon Lobry de Bruyn³⁾ der Ansicht Raum gab, dass diese »schützende Wirkung« darauf zurückzuführen sei, dass »das colloïdale Milieu die Beweglichkeit der Theilchen dermassen hemmt, dass sie nicht zu grösseren sichtbaren Complexen zusammentreten können und daher colloïdal gelöst bleiben«, schien es interessant, den Zusammenhang zwischen innerer Reibung des Mediums und schützender Wirkung einer weiteren Betrachtung zu unterziehen.

Zu diesem Zwecke wurden einige Lösungen jener organischen Colloïde hergestellt, deren Goldzahlen Zsigmondy⁴⁾ ermittelt hatte. Derartige Lösungen, annähernd gleichen Gehaltes an fester Colloïdsubstanz, wurden nun in Bezug auf ihre relative Viscosität, verglichen mit Wasser bei 15°, untersucht. Da auch Zsigmondy's Angaben sich

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 56 (N. F.), 272 [1897].

²⁾ Zeitschr. für analyt. Chem. 40, 697 [1902].

³⁾ l. c.

⁴⁾ l. c.

auf Handelssorten beziehen, wurden hierzu nicht eigens gereinigte Präparate, sondern die im Handel erhältlichen Producte verwendet. Es erschien daher genügend, zur Feststellung der relativen inneren Reibung die Ausflusszeiten gleicher Volumina der betreffenden Lösungen aus einer Capillare bei derselben Temperatur zu messen. Hierzu erwies sich eine einfache, ähnlich dem Viscositätsmesser von Reischauer-Aubry¹⁾ zusammengestellte Vorrichtung als geeignet.

In der folgenden Tabelle sind nun die einzelnen, derart bestimmten Viscositäten, durchwegs von 0.5-procentigen Colloïdlösungen, auf lufttrockene Substanz berechnet, zusammengestellt. Die Colloïde sind nach der Zsigmondy'schen Goldzahl²⁾ steigend angeordnet; in der dritten Columne sind zum Zwecke leichterer Vergleichbarkeit die reciproken Werthe der einzelnen Viscositätsgrade angeführt.

	Ausflusszeit von 50 ccm einer 0.5-pro- centigen Lösung ³⁾ bei 15° Secunden	Viscositätsgrad, bezogen auf Ausflusszeit von Wasser bei 15° = 121.0 Sec.	Reciproker Werth des Vis- cositätsgrades	Goldzahl
Gelatine	174.6	1.443	0.693	0.005—0.01
Leim	146.8	1.213	0.824	0.005—0.01
Leim, Lösung gekocht .	132.3	1.093	0.915	
Hausenblase	145.2	1.200	0.833	0.01—0.02
Casein	143.0	1.182	0.846	0.01
Albumin I	127.3	1.052	0.938	} 0.15—0.25
Albumin II	128.9	1.065	0.950	
Gummi	130.9	1.082	0.924	0.15—4
Traganth	145.3	1.201	0.833	ca. 2
Weizenstärke	126.2	1.043	0.959	4—6
Dextrin	124.4	1.028	0.973	6—20
Kartoffelstärke	123.4	1.020	0.980	25
Rohrzucker	121.2	1.002	0.998	∞

Wie aus diesen Angaben ersichtlich ist, nehmen mit steigender Goldzahl die relativen Viscositäten ab, deren reciproke Werthe steigen daher im gleichen Sinne wie die Goldzahlen. Die Viscositätsgrade der Albumin- und Traganth-Lösungen fügen sich auffallender Weise in diese Reihe nicht ein; diese Abweichung hat vielleicht in Qualitätsunterschieden ihren Grund. Gekochte Leimlösung, die nach Zsigmondy's Befund eine höhere Goldzahl besitzt als die ursprüngliche

¹⁾ Zeitschr. für d. ges. Brauwesen, 1897, 395.

²⁾ Zsigmondy, l. c., S. 709, Tabelle V.

³⁾ Die Colloïdlösungen wurden nach den von Zsigmondy an erwähnter Stelle gegebenen Vorschriften bereitet.

Leimlösung, zeigt, wie übrigens längst bekannt, eine entsprechende Verminderung der Viscosität.

Weiterhin wurden die von Lobry de Bruyn zur Herstellung von suspendirten Fällungen verwendeten Rohrzuckerlösungen in Bezug auf ihre relative Viscosität geprüft. Es ergab sich hierbei der Viscositätsgrad einer 25-procentigen Lösung, bezogen auf die Ausflusszeit des gleichen Wasservolumens zu 1.51, jener einer 50-procentigen Lösung zu 12.54.

Fasst man alle diese Ergebnisse zusammen, so erscheint die Annahme berechtigt, dass die Erhöhung der inneren Reibung eines Mediums unlösliche Theilchen suspendirter Körper vor der Sedimentirung durch mechanische Wirkungen (Schwerkraft) oder capillarelektrische Wirkungen (Elektolytzusatz) zu schützen vermag. Hauptsächlich dieser Ursache scheint es zuzuschreiben zu sein, dass in zähflüssigen, colloïdhaltigen Lösungen keine sichtbaren Niederschläge ausfallen¹⁾, und dass organische Colloide die Goldtheile der rothen »Goldlösung« vor Elektrolytfällung schützen.

Wurde bisher der Einfluss eines zähflüssigen Mediums auf die Beständigkeit von colloïdal suspendirten Theilchen betrachtet, so ergab sich weiterhin die Frage, ob mechanische Aufschlammungen fester Körper ähnlichen Einflüssen unterworfen sind.

Um dieser Frage näher zu treten, wurde das Verhalten einer Suspension von rothem Phosphor in Wasser²⁾ untersucht. Zur Herstellung einer solchen wird käuflicher, rother Phosphor mehrmals mit Wasser ausgekocht, wobei nach jedesmaligem Absitzenlassen die über dem festen Phosphor stehende Flüssigkeit abgegossen wird. Hinterlässt das Waschwasser keinerlei nennenswerthen glühbeständigen Rückstand, so bringt man den Phosphor in eine geräumige Schüttelflasche, fügt viel Wasser zu, schüttelt einige Zeit gut durch und lässt absitzen. Nach etwa 12 Stunden giesst man durch ein dichtes Filter ab und erhält im Filtrate eine höchst feine, schwach bläulich fluorescirende Suspension von rothem Phosphor, die ziemlich haltbar ist.

Fügt man zu einer derartigen Phosphorsuspension Kochsalzlösung, so klärt sie sich in kurzer Zeit unter Sedimentation des suspendirten Phosphors, ähnlich wie es Ebell³⁾ und Bodländer⁴⁾ bei anderen

¹⁾ Die jüngst von Rohland (Chem.-Ztg. 27, 1025 [1903]) diesbzgl. vertretene Ansicht, »dass das colloïdale Medium die Reaktionsgeschwindigkeit verzögere, sodass sich keine sichtbaren Niederschläge bilden«, erscheint hiernach nicht völlig zutreffend.

²⁾ Die Mittheilung, dass rother Phosphor mit Wasser haltbare Suspensionen giebt, verdanke ich Hrn. Dr. Hugo Hermann.

³⁾ Diese Berichte 16, 2420 [1883]. ⁴⁾ Jahrb. für Mineral. 1893, II, 147.

Suspensionen gefunden hatten. Versetzt man jedoch die Phosphorsuspension zunächst mit einigen Cubikcentimetern einer Gelatinelösung und fügt dann Kochsalzlösung hinzu, so bleiben die Phosphortheilchen bedeutend längere Zeit suspendirt. Die Gelatinelösung »schützt« demnach die Theile in ähnlicher Weise vor Sedimentation, wie die Goldtheile der colloidalen Goldlösung.

Um nun zu vergleichbaren Ergebnissen bezüglich der schützenden Wirkung verschiedener Medien zu gelangen, wurde folgende Versuchsanordnung getroffen. Je 50 ccm der beschriebenen Phosphorsuspension wurden in kleine Bechergläser gebracht; hierzu wurde eine gemessene Menge von Colloïdlösungen bekannten Gehaltes gefügt und sodann die Sedimentation des suspendirten Phosphors durch Zusatz von je 5 ccm einer Kochsalzlösung, die 100 g Chlornatrium in 900 ccm Wasser enthielt, bewirkt.

Bei ruhigem Stehenlassen der so vorbereiteten Gemenge wurde sodann nach je 24 Stunden beobachtet, inwieweit die Ausfällung der Phosphortheilchen vorgeschritten war. Der Grad der Trübung bzw. Klärung lässt sich, wenn man die einzelnen Bechergläser gegen einen dunklen Hintergrund, etwa ein schwarzes Glanzpapier, betrachtet, leicht vergleichsweise beurtheilen.

Bei dieser Versuchsreihe wurden nun die in folgender Tabelle vereinigten Ergebnisse ermittelt.

50 ccm der Phosphorsuspension mit Zusatz	Beobachtung nach	
	24 Stunden	48 Stunden
—	stark getrübt	stark getrübt
5 ccm NaCl-Lösung	sedimentirt	—
10 ccm 0.5-procentige Gelatinelösung + 5 ccm NaCl-Lösung	stark getrübt	stark getrübt
5 ccm 0.5-procentige Gelatinelösung + 5 ccm NaCl-Lösung	getrübt	getrübt
10 ccm 0.5 procentiger Dextrinlösung + 5 ccm NaCl-Lösung	getrübt	grösstentheils sedimentirt
10 ccm 0.5-procentiger Rohrzuckerlösung + 5 ccm NaCl-Lösung	kaum getrübt	sedimentirt
10 ccm 25-procentiger Rohrzuckerlösung + 5 ccm NaCl-Lösung	stark getrübt	getrübt

Hieraus folgt zunächst, dass die Klärwirkung von Elektrolyten auf mechanische Suspensionen — denn es ist zweifellos, dass ähnliche Versuchsreihen bei jeder anderen Aufschlammung zu gleichen Resultaten führen — durch Zusatz anderer Colloïde ebenso zurückgedrängt

wird, wie bei Metallhydrosolen. Ausserdem zeigt sich jedoch in Bezug auf »Wirksamkeit« der zugesetzten Colloïde eine ganz ähnliche Abstufung, wie bei colloïdaler Goldlösung: Gelatine »schützt« die Phosphortheilchen am intensivsten vor Sedimentation, Dextrin weniger, Rohrzuckerlösung in derselben Concentration garnicht.

Auch hier wird der Erhöhung der inneren Reibung des Mediums ein beträchtlicher Einfluss zuzuschreiben sein. Dass jedoch auch constitutive Einflüsse eine Rolle zu spielen scheinen, geht daraus hervor, dass, wie aus den obigen Versuchsergebnissen ersichtlich ist, 25-procentige Rohrzuckerlösung eine geringere schützende Wirkung zeigt als 0.5-procentige Gelatinelösung, trotzdem diese beiden Flüssigkeiten annähernd dieselbe relative Viscosität besitzen.

Die besprochenen Versuche weisen zunächst auf die Abhängigkeit der Beständigkeit von Suspensionen von der inneren Reibung des Mediums hin. — Weiter lassen sie eine auffällige Analogie des Verhaltens von Metallcolloïden und mechanischen Aufschlämmungen erkennen und bieten hiermit einen neuerlichen Beweis für den Suspensionscharakter der erstbezeichneten Gebilde.

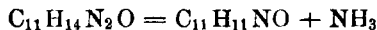
Wien, Technische Hochschule, November 1903.

3. Martin Freund: Zur Kenntniss des Cytisins.

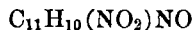
[Zweite Mitthlg., aus dem chem. Labor. des physikal. Vereins zu Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 9. December 1903.)

Vor einiger Zeit habe ich in Gemeinschaft mit A. Friedmann¹⁾ über eine Aufspaltung berichtet, welche das Cytisin beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor erleidet. Ich habe diese Versuche in etwas grösserem Maassstabe wiederholt und dabei die damals aufgestellte Zersetzungsgleichung



bestätigt gefunden. Die schwach basische Verbindung, für welche ich den Namen »Cytisolin« vorschlagen möchte, schmilzt höher als früher angegeben, nämlich bei 199°. Durch Auflösen in concentrirter Salpetersäure geht sie in eine gut krystallisirte Nitroverbindung



¹⁾ Diese Berichte 34, 617 [1901].