

576. O. Bobertag, K. Feist und H. W. Fischer: Über das Ausfrieren von Hydrosolen.

(Eingegangen am 9. Oktober 1908.)

Da wir (H. W. Fischer und O. Bobertag) mit der Untersuchung der Chloroform- und Amylalkoholgele des Alkoholes $C_{30}H_{61}.OH$ beschäftigt sind und K. Feist das Verhalten von Lösungen des Tannins bei niederen Temperaturen zu kennen wünschte, so haben wir uns vereinigt, um die Wirkung von Kälte auf Hydrosole zu studieren.

Es handelt sich für uns nicht darum, Beiträge zur Kenntnis der einzelnen Stoffe zu liefern, sondern darum, aus einer größeren Anzahl von Beobachtungen allgemeine Gesichtspunkte über das Verhalten von Kolloiden unterhalb des Gefrierpunktes des Lösungsmittels zu gewinnen. Unsere Literaturangaben beschränken sich daher auf einige bei anorganischen Hydrosolen in dieser Richtung gemachte Erfahrungen. Bei den organischen Stoffen aber können wir bei der großen Anzahl der von uns verwandten Körper und der über einige von ihnen existierenden überreichen und zersplitterten Literatur nicht für eine durchgängige Neuheit unserer Versuche stehen.

Von den anorganischen Stoffen dienten als Vertreter der anorganischen Suspensionskolloide nach Bredig hergestelltes Platin- und (aus arseniger Säure hergestelltes und von Schwefelwasserstoff durch Kochen einigermaßen befreites) Arsentrisulfid-sol. Wir fanden die von Bredig¹⁾ beim Gefrieren eines Platin- oder Goldsoles beobachtete Ausfällung des Metalls auch nach raschem Abkühlen der Lösung auf ca. -70° wieder.

Über eine Ausfällung des Arsentrisulfides beim Gefrieren machen Lindner und Picton²⁾ gelegentlich ihrer Gefrierpunktsbestimmungen keine Angaben, trotzdem sie das Phänomen beim Quecksilbersulfid erwähnen. Dafür gibt H. Winter³⁾ an, beim langsamen Ausfrieren einer etwa 5 g As_2O_3 im Liter enthaltenden Lösung eine rote, nicht mehr reversible Modifikation erhalten zu haben. Unsere allerdings sehr verdünnte Lösung zeigte nach dem Auftauen das übliche Gelb (Abkühlung -70°) des Schwefelarsens, war aber sehr trübe geworden.

Als einen Übergang zu den mit Elektrolyten geschützten Kolloiden kann man vielleicht schon das aus Brechweinstein hergestellte Antimontrisulfid betrachten. Die das Tyndall-Phänomen sehr stark

¹⁾ Ztschr. f. angew. Chem. 1898, 954.

²⁾ Journ. Chem. Soc. 61, 1377.

³⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 43, 228 [1905].

gebende Lösung wird ebenso wie durch Elektrolyte auch durch Abkühlen auf -70° gefällt.

Bekanntlich wird die Sensibilität einer Eisenhydroxyd-Lösung gegen Elektrolyte durch Salzsäure sehr herabgesetzt. Unsere Lösung war der in den Apotheken käufliche, durch Dialyse größtenteils von Salzsäure befreite Liquor ferri dialysati, von tiefdunkelbrauner Farbe, optisch stark inhomogen und elektrolytempfindlich.

Die verdünnte Lösung wurde nach Abkühlen auf -70° wie -10° beim Auftauen wieder klar, zeigte aber ein bedeutend verstärktes Tyndall-Phänomen. Doch setzte sie weder beim Stehen, noch beim Zentrifugieren nach 10 000 Touren ab. Übrigens scheint auch Malfitano¹⁾ bei Gefrierpunktmessungen keine Veränderung seiner hochgradig reinen Sole beobachtet zu haben.

Ähnlich verhielt sich eine wasserklare Lösung von essigsaurer Tonerde, deren Tyndall-Phänomen auch stärker wurde. Nach Abkühlen auf -180° zeigte sie sich sogar makroskopisch trübe. Dieses weist auf eine geringe Zersetzung hin und stimmt überein mit Beobachtungen, die Kühl²⁾ veröffentlicht hat, wonach der Gehalt einer solchen Lösung an gelöstem Aluminium nach jedem Gefrieren zurückgeht.

Eine Natronwasserglas-Lösung — gleichfalls wasserklar, aber optisch deutlich inhomogener wie destilliertes Wasser — blieb völlig unverändert.

Der Einfluß eines Schutzkolloides wurde studiert 1. an kolloidalem, d. h. in Gegenwart von Eiweiß gefälltem Schwefel (D. R. P. 164 664), der schon beim Stehen massenhaft absetzte und völlig unbrauchbar war; 2. an den Silberpräparaten Protargol, Kollargol und Lysargin, deren Schutzkolloide immer Eiweißstoffe sind. Alle diese Lösungen sind sehr dunkel gefärbt, sie sehen stark trübe aus und sind hochgradig optisch inhomogen. Collargol setzt sogar schon beim Stehen wie beim Zentrifugieren ab. Das Silber drängt sich beim Gefrieren auf kleine Haufen zusammen, die die klare Eis-masse unregelmäßig durchsetzen. Merkwürdigerweise geben die inhomogenen Massen beim Auftauen anscheinend unveränderte Lösungen, ein Beweis der schützenden Kraft des Eiweiß, was in Analogie zu einem Befunde von Bredig³⁾ steht.

Die organischen Stoffe, die wir untersucht haben, scheiden sich in zwei Klassen:

1. künstliche Farbstoffe,
2. kolloidale Substanzen tierischen oder pflanzlichen Ursprunges.

¹⁾ Compt. rend. **143**, 1141.

²⁾ Pharm.-Ztg. **1908**, 582. ³⁾ loc. cit.

Die Untersuchung von Farbstofflösungen erschien uns deswegen nicht ohne Interesse, weil in zwei neuerdings erschienenen Arbeiten von Höber und Chassin¹⁾, sowie Freundlich und Neumann²⁾ eine größere Anzahl von ihnen der Beurteilung vom kolloidchemischen Standpunkte unterworfen worden ist. Danach wären von den Stoffen, mit denen wir gearbeitet haben, Rhodamin, Chrysoidin, Eosin, Safranin als in wirklicher Lösung befindlich zu betrachten. Nilblau, Säureviolett, Methylviolett und Fuchsin scheinen eine Mittelstellung einzunehmen. Dagegen sind Nachtblau, Violett-schwarz, Alkaliblau, Kongorot, Bayrisch Blau, Benzopurpurin und Biebricher Scharlach ausgesprochene Kolloide.

Nach dem vorliegenden Materiale scheint aber die Sachlage nicht die zu sein, daß die ganze Menge des Farbstoffes in einer dieser Formen ausschließlich in Lösung vorhanden ist, sondern daß vielmehr der Charakter der Lösung durch das Mengenverhältnis bestimmt wird, in dem hoch- und niedermolekulare Komplexe vorhanden sind. So würde eine starke Verdünnung den Lösungscharakter natürlich stärker hervortreten lassen. Wir waren aber gerade durch unsere Arbeitsart auf ganz verdünnte Lösungen angewiesen. Wie Versuche uns zeigten, kann man Konzentrationsänderungen von 25 % noch ohne künstliche Hilfsmittel mit Sicherheit erkennen, während bei 15 % die Beurteilung eine vollkommen unsichere geworden ist. Eine geringe Abschwächung der Farbe zeigten nach Abkühlung auf -10° : Eosin und Chrysoidin; eine stärkere: Bayrisch Blau, Nachtblau, Violettschwarz und Methylviolett.

Wir glauben übrigens nicht, daß es sich hier wirklich um ein Ausfrieren des Farbstoffes handelt, denn beim Abkühlen auf -10° zog sich in der Regel der Farbstoff nach der Mitte des Gefäßes hin zurück, was beim Auftauen ein Niedersinken konzentrierterer Lösung bewirkt haben mag. Damit steht in Übereinstimmung, daß beim raschen Erstarren in flüssiger Luft, bei dem der Farbstoff keine Zeit hat, nach der flüssigen Mitte hin auszuweichen, nur noch bei Violettschwarz und bei Nachtblau eine Aufhellung beobachtet wurde, die nach 48 Stunden noch nicht zurückgegangen war.

Wir kommen nunmehr zur zweiten Gruppe unserer Substanzen.

Eigenartig sind die Erscheinungen beim Ausfrieren einer Tanninlösung. Das Tannin verhält sich dabei vollkommen wie ein fester Stoff, dessen Löslichkeit durch Temperaturerniedrigung stark herabgesetzt wird. Beim Abkühlen einer 10-prozentigen Lösung beobachtet man zunächst wenig über dem Gefrierpunkte die Abscheidung erheb-

¹⁾ Ztschr. für Koll. **3**, 76 [1908]. ²⁾ Ztschr. für Koll. **3**, 80 [1908].

licher Mengen. Ganz ähnlich sind die Erscheinungen beim Auftauen der gefrorenen Masse. Beim Auftauen des Eises sinkt das Tannin, sich nur teilweise lösend, auf den Boden, um dann bei einer geringen Temperaturerhöhung in Lösung zu gehen. Dieses Verhalten läßt sich gerade mit dem Charakter eines Kolloides gut in Einklang bringen, wie wir demnächst zu zeigen hoffen.

Die nun noch übrigen Stoffe wollen wir in eine Reihe ordnen, in der die durch das Gefrieren hervorgebrachten Wirkungen ansteigen.

Hämoglobin-Merck (Abkühlung -10° , -70° , -180°) zeigt keine deutliche Veränderung, trotzdem das Eis inhomogen mit Klümpchen durchsetzt erschien. Etwas stärker ist schon die Wirkung auf Gummi und Stärke (-10° , -70° , -180°). Die Substanzen reichern sich beim Gefrieren in der Mitte an, wie Reaktionen mit Bleiessig zeigen. Die eben aufgetauten Lösungen sind recht trübe, werden aber beim längeren Stehen wieder — jene vollkommen, diese fast — klar.

Dauernde Veränderungen erleidet vielleicht schon eine Lösung von trockenem Eiweiß, aber noch nicht bei -10° , sondern erst bei -70° bis -180° , wobei, wie übrigens schon vorhin, die tiefere Temperatur stärker zu wirken scheint. Ein Teil der Trübung scheint nicht mehr zu verschwinden.

Unsere übrigen Substanzen, Gelatine, Caragheen, Agar-Agar, beides aus Seetangen gewonnene Kohlehydrate, Hausenblase, ein aus der Blase von *Acipenser huso* gewonnene Eiweißsubstanz, und Seife (*Sapo medicatus*) verhalten sich fast vollkommen gleich. Das Wasser friert zum großen Teil aus der Gallerte aus, so daß die ersten Mengen Flüssigkeit, die sich beim Auftauen abscheiden, wenig bis gar nichts von dem gelösten Stoff enthalten, wie Fällungsreaktionen mit Bleiessig, Tannin usw. zeigen. Nach völligem Auftauen ist die Substanz noch ausgesprochen inhomogen, aus einer dünnen Flüssigkeit und einer klumpigen Gallerte bestehend. Diese Erscheinung geht bei Zimmertemperatur selbst innerhalb 48 Stunden fast gar nicht zurück.

Das, wie aus dem Obigen zu ersehen, erheblich wechselnde Bild, das gefrorene Sole beim Auftauen geben, erklärt sich unserer Ansicht nach aus folgenden Gesichtspunkten: Im allgemeinen wird beim Frieren eine Zusammendrängung, also eine Annäherung der Kolloidpartikel an einander stattfinden. Diese Annäherung kann beim Auftauen mehr oder weniger wieder zurückgehen, oder sie kann auch ganz bestehen bleiben. So wird je nach dem Charakter des Kolloides eine mehr oder weniger vollständige Lösung oder Ausfällung die Folge sein. Außerdem kann bei Kolloiden, die die Eigenschaft haben, viel Wasser aufzunehmen und Gallerten zu bilden, noch eine weitere Wirkung eintreten. Sie werden durch das Ausfrieren teilweise oder auch ganz entwässert werden.

Nun ist bekanntlich der Zustand, den ein Kolloid unter bestimmten Bedingungen erreicht, nicht nur von diesen Bedingungen abhängig, sondern in hohem Grad von dem Weg, auf dem es dorthin gelangt ist. Da man nun die Gallerten durch Abkühlen heißer Sole erhält, so ist selbstverständlich nicht zu erwarten, daß man durch Auftauen einer gefrorenen Gallerte, also auf gerade umgekehrtem Wege, zu demselben Produkt kommt. Um eine genauere Kenntnis der beim Gefrieren oder Auftauen verlaufenden Vorgänge zu gewinnen, haben wir gewisse messende Versuche angestellt. Diese haben aber Ergebnisse geliefert, von deren befriedigender Deutung wir zurzeit noch so weit entfernt sind, daß wir uns eine nähere Mitteilung darüber für später vorbehalten müssen.

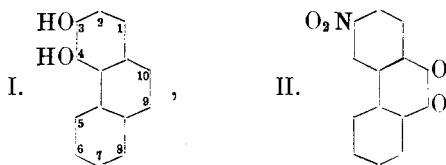
Breslau, den 8. Oktober 1908. Chem. Inst. d. Universität.

577. Julius Schmidt und Julius Söll: Über 3-Nitrophenanthrenchinon und seine Abkömmlinge.
[Studien in der Phenanthren-Reihe. XXIII. Mitteilung¹⁾.]

(Eingegangen am 13. Oktober 1908.)

Unter den Phenanthren-Abkömmlingen nimmt als Stammsubstanz von Abbauprodukten des Morphins und seines Methyläthers Kodein das Morphol oder 3,4-Dioxyphenanthren (Formel I) eine hervorragende Stellung ein.

Nachdem die Konstitution des Morpholchinons als 3,4-Dioxyphenanthrenchinon erkannt war, lag der Gedanke nahe, zur Gewinnung desselben von dem 3-Nitrophenanthrenchinon (II) auszugehen. Dasselbe ist früher von A. Werner und Schwabacher²⁾ durch Nitrierung



des 9-Bromphenanthrens, von J. Schmidt und A. Kämpf³⁾ durch Oxydation des 3-Nitrophenanthrens erhalten worden. Beide Methoden

¹⁾ Die 22 früheren Mitteilungen finden sich diese Berichte **33**, 3251 [1900]; **34**, 1461, 3531 [1901]; **35**, 3117, 3129 [1902]; **36**, 2508, 3730, 3734, 3738, 3745 [1903]; **37**, 3556, 3558, 3567, 3571, 3573, 4402 [1904]; **38**, 3733, 3737 [1905]; **39**, 3891 [1906]; **40**, 2454, 4240, 4560 [1907].

²⁾ A. Werner und Schwabacher, Ann. d. Chem. **321**, 337 [1902].

³⁾ J. Schmidt und A. Kämpf, diese Berichte **35**, 3119 [1902].