

Über colloidale Metalle.

Von

Prof. Dr. M. Bamberger.

Vortrag, gehalten den 19. Februar 1902.

(Mit Experimenten.)

Mit 1 Tafel und 5 Abbildungen im Texte.

Graham, der berühmte englische Chemiker, hat durch seine classischen Untersuchungen über die Diffusion gelöster Stoffe durch Membranen die in Lösung befindlichen Körper in zwei Gruppen eingetheilt, deren chemisches und physikalisches Verhalten sehr verschieden ist. Substanzen, die durch eine Membran in reines Wasser diffundieren, bezeichnet er mit dem Namen Krystalloide, solche, welche diese Eigenschaft nicht besitzen, nennt er Colloide. Der Unterschied dieser Stoffe erschien Graham¹⁾ so bedeutend, dass er sie als „verschiedene Welten der Materie“ bezeichnete, und drückt sich derselbe in prägnantester Form in ihren Lösungen aus. Die Lösungen der Colloide, welche auch den Namen colloidale- oder Pseudolösungen führen, haben die Eigenschaft, durch Säuren, Basen und Salze, also guten Leitern des elektrischen Stromes, ausgefällt (coaguliert) zu werden, während Nichtleitern diese Wirkung nicht eigen ist.

Dieser Vortrag wurde ausnahmsweise der Experimente wegen im Hörsaale für Chemie an der k. k. technischen Hochschule abgehalten.

¹⁾ Liebig's Annalen 121 (1862), p. 68.

Jedes Colloid existiert in zwei Formen: der gelösten, welche die Benennung Hydrosol, und der coagulierten, welche die Bezeichnung Hydrogel führt. Durch diese von Graham herrührende Nomenclatur ist angezeigt, dass der gelöste — *sol* — Körper durch Gerinnung in die coagulierte, gelatineartige — *gel* — Substanz übergeht.

Um uns nun über die Eigenschaften der colloidalen Lösungen ein Bild zu verschaffen, erlauben Sie, dass ich gleich einige Versuche einschalte:

Experiment: Sie sehen hier die Lösung eines Colloides, das Ihnen allen wohl bekannt ist, nämlich des Eiweißes, aus welcher nach Zugabe von Alaun sofort eine reichliche Menge von Flocken herausfallen, die nichts anderes als die Hydrogelform des Eiweißes darstellen, und wird genannter Vorgang mit Gerinnung oder Coagulation bezeichnet.

Diese Flockungserscheinung ist besonders deutlich bei folgendem Versuche zu beobachten.

Experiment: Zu einer wässerigen Lösung von arseniger Säure (Arsenik) wird Schwefelwasserstoffwasser gesetzt und so eine gelbe Flüssigkeit (Schwefelarsen als Hydrosol) erhalten, die durch alle Filter hindurchgeht und beim Vermischen mit ganz geringen Mengen von Säuren oder Salzen eine reichliche Fällung von gelbem Schwefelarsen (Hydrogel) liefert, welche sehr leicht durch Filtration von dem farblosen Filtrate getrennt werden kann.

Es ist schon sehr lange bekannt, dass man die Kieselsäure beim Vermischen einer Lösung von Wasser-

glas¹⁾ mit Säuren oder Salzen in colloidalen Form herstellen kann.

Experiment: Wir geben zu einer concentrirten wässerigen Lösung des letztgenannten Körpers Salmiak, worauf eine sehr reichliche Menge von Kieselsäure in gallertartiger Form herausfällt. Bei sehr verdünnten Lösungen tritt bei gleicher Behandlung diese Erscheinung nicht ein, da die Kieselsäure in colloidalen Lösung ist. Letztere geht nicht durch Pergamentpapier hindurch, während z. B. Kochsalz oder Salmiak in wässeriger Lösung durch die Membran wandert.

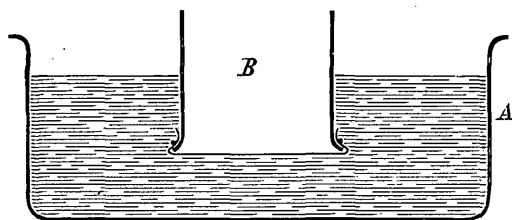


Fig. 1.

Um die Krystalloide von den Colloiden zu trennen, um also letztere rein herzustellen, kann man sich mit großem Vortheil der von Graham angegebenen Methode der Dialyse bedienen, zu welcher der in Fig. 1 gezeichnete Apparat verwendet wird. Derselbe besteht aus einer mit reinem Wasser gefüllten Schale A, in welche

¹⁾ Wasserglas wird durch Zusammenschmelzen von Pottasche oder Soda mit Quarz als eine glasartige, in Wasser lösliche Masse erhalten.

ein Gefäß *B* taucht, dessen Boden aus Pergamentpapier oder thierischer Blase gebildet ist, und in welcher die zu reinigende Flüssigkeit eingefüllt wird. Es wandern dann die Krystalloide durch die Wand hindurch in das Gefäß *A*, während die Colloide in *B* zurückgehalten werden.

Bei den eingangs ausgeführten Experimenten haben wir das Eiweiß, das Schwefelarsen und die Kieselsäure sowohl in dem *sol*- als in dem *gel*-Zustande kennen gelernt.

Nach den modernen Forschungsergebnissen dürften in den colloidalen Lösungen überhaupt keine wahren Lösungen, sondern nur mechanische Gemenge von äußerst feiner Vertheilung vorliegen, welche Vermuthung durch die Untersuchungen von Bodländer unterstützt wird. Genannter Forscher fand, dass überaus feine Aufschlämungen (Suspensionen) von Thon in Wasser durch minimale Zusätze von löslichen Stoffen zum Ausflocken gebracht werden. Besonders geeignet zeigten sich die guten Leiter des elektrischen Stromes; so wirkt z. B. Salzsäure noch in einer Verdünnung von 1 *g* in 1,500.000 *g* Wasser.¹⁾

Ähnliche Phänomene sind ja, wie wir gesehen haben, bei den Pseudolösungen zu verzeichnen.

Von weiteren Eigenschaften der Suspensionen und colloidalen Niederschläge sind besonders hervorzuheben,

¹⁾ Der Hörsaal für Chemie fasst circa 12.600 *hl* Wasser, und man müsste, um die eben erwähnte verdünnte Lösung herzustellen, zu genanntem Flüssigkeitsquantum circa 840 *g* Salzsäure hinzufügen.

dass sie in Berührung mit Salzen, Säuren, Basen große Mengen von diesen mit sich niederreißen, ein Umstand, der von größter Wichtigkeit für die Agriculturchemie, Physiologie, sowie für einige Industrien, wie die Färberei und Gerberei, ist.

Nachfolgender Versuch soll diese Eigenschaft der colloidalen Sole und Gele, welche mit dem Namen Adsorption bezeichnet wird, dem Verständnis näher bringen.

Experiment¹⁾: Wir haben hier drei gleich große Cylinder, welche mit blauer Lackmuslösung gefüllt sind. In das erste Gefäß wird frisch bereitete Thonerde, in das zweite Baryumsulfat gegeben, das dritte bleibt ohne Zusatz. Beim guten Umschütteln des ersten Cylinders wird die Flüssigkeit fast farblos, der Niederschlag blau gefärbt. Nimmt man dieselbe Operation mit dem zweiten Cylinder vor, so ist kaum eine Schwächung der Farbe beim Vergleich mit dem dritten Gefäße zu bemerken.

Viele Colloide haben nach Zacharias²⁾ eine netzartige, wabige Structur, es stellt ein *Gel* direct ein moleculares Maschenwerk dar, in welchem auch mikroskopisch sichtbare Canäle und Räume vorkommen können, welche der Sitz der Adsorptionserscheinungen sind.

Ich habe mir bereits früher die Bemerkung erlaubt, dass die Sole nichts anderes als äußerst feine mechanische Aufschlammungen (Suspensionen) sind, und diese

¹⁾ Ostwald, Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie, Leipzig 1901, W. Engelmann, p. 204.

²⁾ Zeitschrift für physikalische Chemie 39 (1902), p. 468.

Ansicht findet dadurch eine weitere kräftige Stütze, dass es Bredig gelungen ist, durch elektrische Zerstäubung von Metallelektroden Metallpseudolösungen herzustellen, welche sich ganz wie colloidale Sole verhalten.

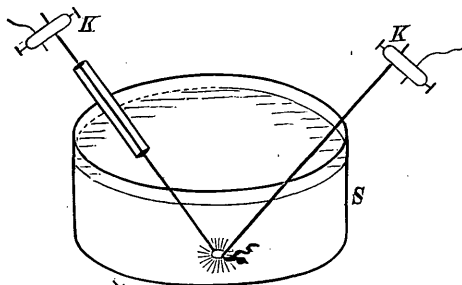


Fig. 2.

Experiment: Wir wollen nach dem genannten Verfahren eine colloidale Goldlösung bereiten und benutzen dazu den in Fig. 2 von Bredig angegebenen Apparat. Zwei etwa 1·5 mm dicke Golddrähte tauchen in die außen mit Eis gekühlte Schale S, welche mit reinem kohlensäurefreien destillierten Wasser,¹⁾ dem Spuren von Natronlauge zugesetzt werden, gefüllt ist. Man verbindet nun beide an den Golddrähten befindlichen Klemmen K mit der Stromleitung (Gleichstrom) und lässt einen Strom von 8—10 Ampère hindurchgehen, nachdem man früher

¹⁾ Dieses Wasser wurde durch wiederholte Destillation von reinem destillierten Wasser unter Zuhilfenahme eines innen versilberten Landsiedl'schen Kühlers vorgenommen.

die sich berührenden zwei Goldspitzen auf etwa 1—2 *mm* Entfernung regulierte; es wird so unter der Wasseroberfläche ein kleiner zischender Lichtbogen erhalten, und man bemerkt, dass das Gold in purpurrothen Wolken vom negativen Pol hervorschießt und sich in der ganzen Flüssigkeit theils als Sol, theils in Form von größeren Partikelchen verbreitet, welche letztere sich durch Filtration trennen lassen.

Es wird so eine tief dunkelrothe colloidale Goldlösung gewonnen, welche ihre Farbe jahrelang unverändert behalten kann und im Liter circa 140 *mg* Gold enthält. (Besprochener Versuch wurde mittels des Skioptikons projiziert.)

Ebenso wie Bodländers Thonsuspensionen, werden diese Goldlösungen durch Säuren und Salze schon in geringen Mengen sehr rasch coaguliert, langsamer durch laugenhafte Körper, gar nicht durch organische Substanzen, wie Rohrzucker, Harnstoff etc. Bei der Coagulation wird die Goldlösung zuerst blau, später fällt aus derselben das Metall als blaugraues Pulver aus, das beim Reiben Goldglanz annimmt. Dieser Farbumschlag beruht in der Vereinigung der äußerst kleinen rothen Goldtheilchen zu größeren blaugefärbten. (Genannte Farbenänderung wurde ebenfalls mit dem Skioptikon demonstriert.) Diese Coagulierbarkeit durch verschiedene Substanzen wird verhindert, wenn man dem Goldsol vor dem Hinzufügen dieser Spuren von Gelatine zusetzt.

Auf ganz dieselbe Weise wie das Gold zerstäubt wurde, kann auch das Platinsol und Silbersol gewonnen

werden und stellt das erstere eine tiefbraune Flüssigkeit dar, welche per Liter circa 200 *mg* Platin enthält. Durch Zerstäubung von circa 1 *mm* dicken Silberdrähten in reinem Wasser lässt sich unter Bildung eines schönen grünen Bogenlichtes eine tiefdunkle Silberpseudolösung gewinnen, deren Farbe von Dunkelrothbraun bis Olivengrün wechselt. Bredig hat weiters noch die Sole von Palladium, Iridium und Kadmium hergestellt.

Es gelang nun Zsigmondy,¹⁾ die colloidalen Goldlösungen noch nach einem rein chemischen Verfahren zu bereiten, und zwar durch Reduction einer Solution von Goldchlorid in sehr reinem Wasser durch Formol (Formaldehyd). Dr. Zsigmondy hatte die besondere Güte, mir eine größere Quantität reiner Goldlösung, welche Sie hier sehen, zur Verfügung zu stellen. Außerdem wollen wir noch dieselbe nach seinem Verfahren herstellen. — Experiment.

Das so erhaltene hochrothe Goldsol, das circa 0.12 Percent colloidales Gold enthält, erleidet bei

¹⁾ Die genaue Vorschrift für die Durchführung des Zsigmondy'schen Reduktionsverfahrens ist folgende: „25 *cm*³ einer Lösung von 0.6 *g* Goldchloridchlorwasserstoff im Liter werden mit 100—150 *cm*³ Wasser verdünnt, hierauf mit 2—4 *cm*³ einer 0.2 normalen Lösung von Kaliumcarbonat oder Kaliumbicarbonat versetzt und zum Sieden erhitzt. Unmittelbar nach dem Aufkochen entfernt man die Flamme und fügt partienweise, aber ziemlich schnell 4 *cm*³ einer Lösung von 1 Theil frisch destilliertem Formaldehyd in 100 Theilen Wasser unter lebhaftem Umrühren zu.“ Liebig's Annalen 301 (1898), p. 29.

Zusatz eines Salzes, einer Säure oder einer Base einen Umschlag seiner Farbe in Blau, welcher Farbenwechsel durch vorheriges Hinzufügen geringer Mengen von Colloiden, wie Gelatine, Leim, Casein, Hausenblase hintangehalten wird und es bleibt die rothe Farbe der Goldlösung bestehen selbst nach Zusatz von bedeutenden Mengen Kochsalz.¹⁾ Zsigmondy bemerkte, dass fast alle Lösungen von metallischem Gold, welche nicht durch Dialyse gereinigt wurden, nach 1—2 wöchentlichem Stehen Culturen von Schimmelpilzen angesetzt hatten, durch welche erstere vollständig entfärbt wurden. Am Boden des Gefäßes war aber kein Gold zu beobachten, da die genannten Organismen bei ihrem Lebensprocess dasselbe aus der Lösung aufgenommen haben, was auch mikroskopisch nachgewiesen wurde.

Zsigmondy²⁾ hat durch seine höchst interessanten Untersuchungen auch die Constitution des seit langer Zeit bekannten Cassius'schen Goldpurpurs, der in der Porzellan- und Glasmalerei zur Erzeugung rother Farben, sowie zur Herstellung von Goldrubinglas dient, aufgeklärt. Genanntes Präparat wird durch Fällung von Goldchloridlösung mit Zinnchlorür hergestellt und ist als eine Mischung von colloidalem Gold mit colloidalen Zinnsäure anzusehen.

Lottermoser³⁾ verwendete das Zsigmondy'sche Verfahren zur Herstellung der Sole von Platin, Palladium,

¹⁾ Zeitschrift für analytische Chemie 40 (1901), p. 697—719.

²⁾ Liebig's Annalen 301 (1898), p. 361.

³⁾ A. Lottermoser, Über anorganische Colloide, Stuttgart (1901), F. Enke, p. 193.

Rhodium und Iridium, von welchen die beiden erstgenannten ziemlich haltbar, die letzteren aber unbeständig sind.

Um die Überführung des Silbers in den colloidalen Zustand hat sich besonders der Amerikaner Carey Lea verdient gemacht.

Experiment: Eine Silbernitratlösung wird durch Eisenvitriol und citronensaures Natrium reduziert und so ein Blaulila-Niederschlag erhalten, der mit Wasser ein tief blutrothes, fast undurchsichtiges Sol liefert. Mit dieser Darstellung haben sich weiters Prange und Schneider beschäftigt und ist es letztgenanntem Forscher gelungen, ein sehr reines Hydrosol zu gewinnen, welches im Liter 12.248 g Silber enthält. Technisch wird das colloidale Silber zum Zwecke medicinischer Verwendung bereitet, und zwar nach einem ähnlichen Recepte, wie es Carey Lea angegeben hat. Es bildet so schwarze harte Brocken, welche von Wasser mit kaffeebrauner Farbe aufgenommen werden. Es ist also gelungen, das Hydrogel des Silbers aus seiner Pseudolösung so abzuscheiden, dass es die Fähigkeit, mit Wasser wieder eine colloidale Lösung zu bilden, nicht einbüßt.

Weiters wurden von Lottermoser auf chemischem Wege das colloidale Quecksilber, Wismuth und Kupfer gewonnen.

Um eine colloidale Lösung, eine Suspension, von einer wahren Lösung zu unterscheiden, hat man ein treffliches Reagens in dem Schwerspat. Versetzt man

nach L. Vanino¹⁾ eine violett gefärbte Lösung von Gentianin oder die rothe Lösung von Fuchsin mit genanntem Körper, so behalten diese ihre Farbe bei; schüttelt man dagegen Zsigmondys colloidale Goldflüssigkeit damit, so tritt sofort Entfärbung ein, und der Schwerspat setzt sich mit dem Gold als röthlich gefärbte Masse ab, während die überstehende Flüssigkeit farblos ist und keine Goldreaction mehr gibt. Auch die colloidalen Lösungen von Silber und Schwefelarsen reagieren mit Schwerspat.

Was nun die Größe der in den colloidalen Metallsuspensionen enthaltenen Theilchen anbelangt, so wurde für das Bredig'sche Goldsol nachgewiesen, dass dieselben kleiner als $0.14 \mu = 0.00014 \text{ mm}$ sind, und dass sie die sogenannte Moleculardimension höchstens um das 1000—10.000 fache übertreffen.²⁾

Die früher erwähnten Sole von Silber, Gold und Platin haben die Eigenschaft, eigenthümliche Reactionen, die man mit dem Namen katalytische Wirkungen benennt,

¹⁾ Berliner Berichte 35 (1902), p. 662.

²⁾ Um zu einer Vorstellung über die Kleinheit dieser Theilchen zu gelangen, hat Herr A. Praetorius nachfolgende Rechnung angestellt: Wenn man die maximale Längendimension eines Theilchens Goldsol mit $10^{-4} = \left(\frac{1}{10\,000}\right) \text{ mm}$ annimmt, so braucht man um eine Reihe der Goldsoltheilchen von 1 m Länge zu erhalten, wobei die Theilchen einfach aneinanderliegen und in jeder Secunde ein Partikelchen angelegt wird, ungefähr $7\frac{1}{2}$ Monate mit täglich 12stündiger Arbeitszeit.

hervorzurufen. Der Stoff, durch dessen Gegenwart diese Wirkung eintritt, heißt Katalysator, und Ostwald versteht darunter jeden Stoff, der ohne im Endproduct einer chemischen Reaction zu erscheinen, ihre Geschwindigkeit verändert.

Um die beschleunigende Wirkung dieser Katalysatoren dem Verständnis näher zu bringen, vergleicht genannter Forscher dieselben mit Schmiermittel, durch deren Verwendung der Gang einer Maschine lebhafter gemacht werden kann, ohne dass selbe eine Änderung erleiden.

Es existiert eine große Anzahl von Körpern, zwischen welchen sich chemische Processe abspielen, allein dieselben verlaufen derartig langsam, dass wir sie auch in längeren Zeiträumen nicht nachzuweisen vermögen. So verbrennt die im Keller aufbewahrte Kohle ebenso beim Lagern, wie sie im Ofen verbrennt, nur entgeht der Zersetzungsprocess im erstgenannten Falle wegen der viel geringeren Geschwindigkeit unseren Sinnen.

Man nimmt nach Ostwald an, dass bei der Erhöhung der Temperatur um 10° sich die Geschwindigkeit der chemischen Vorgänge verdoppelt. Vollzieht sich demnach ein chemischer Process bei einer bestimmten Temperatur in einer Viertelstunde, so braucht er bei Erhöhung der Temperatur um 10° nur $7\frac{1}{2}$ Minuten, bei Erniedrigung um denselben Betrag 30 Minuten. Sinkt die Temperatur um 100° , so ist die zur Finalisierung der Reaction nöthige Zeit 1024 mal größer (11 Tage), bei Herabsetzung um 150° ist die Reaction erst in einem Jahre so weit ge-

diehen, als sie es im ersten Falle nach Verlauf einer Viertelstunde war. Ostwald vergleicht dieses Verhalten mit den Veränderungen, welche die Höhe eines Berges oder die Form einer Küste während langer Zeitintervalle erleidet, welche Änderungen wir auch erst nach sehr langer Zeit wahrnehmen können, trotzdem wir wissen, dass sowohl Berg als Küste einer beständigen Änderung ihrer Contouren unterworfen sind.¹⁾

Nach diesen einleitenden Worten wollen wir unsere Versuche über die katalytischen Erscheinungen mit der Einwirkung fester Stofftheilchen auf im Überkaltungs- oder Übersättigungszustande²⁾ befindliche Flüssigkeiten, welche durch ganz minimale Mengen dieser festen Stoffe zum Krystallisieren gebracht werden, beginnen.

Experiment: Es wird in eine hochconcentrierte Lösung von Natriumthiosulfat ein Stäubchen³⁾ (Keim)

¹⁾ Helgoland, jetzt eine Fläche von $\frac{1}{100}$ Quadratmeilen, war vor 1000 Jahren 150mal so groß.

In England soll an der Küste von Norfolk und Suffolk ein jährliches Abnagen der Küste um 1 m bemerkbar sein.

²⁾ Es gelingt, in der Wärme gesättigte Lösungen abzukühlen, ohne dass eine Ausscheidung des gelösten Körpers stattfindet. Die Flüssigkeit befindet sich dann in dem labilen Zustande einer übersättigten Lösung.

³⁾ Ostwald hat die Größe dieses kleinsten Stäubchens, welches noch auf eine übersättigte Lösung von Glaubersalz wirksam ist, zu messen versucht und es zu 10^{-10} bis 10^{-12} ($\frac{1}{10 \text{ Milliarden}}$ bis $\frac{1}{\text{Billion}}$) gefunden. Verhandlungen der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Ärzte, Hamburg (1901) 73, p. 186.

desselben Körpers gegeben, und Sie sehen, dass nach tüchtigem Durchschütteln die Flüssigkeit nach einigen Secunden vollständig erstarrt. Zur objectiven Darstellung dieses Versuches wird die Natriumthiosulfatlösung in eine Cuvette gegeben und eine Spur des festen Körpers eingepflegt und der Krystallisationsvorgang mittels Skioptikon projiziert. (Siehe Tafel.)

Ein kräftig wirkender Katalysator ist vor allem das Platinmohr, ein sehr fein vertheiltes Platin, welches die Eigenschaft hat, die Bestandtheile des Knallgases (Gemenge von 2 Volumen Wasserstoff mit 1 Volumen Sauerstoff) zur Vereinigung zu bringen.

Experiment: Wir lassen aus einem Gasbehälter Wasserstoff auf mit Platinmohr incorporierten Asbest strömen und beobachten, dass letzterer nach ganz kurzer Zeit erglüht und hierauf sich der Wasserstoff entzündet. Eine Anwendung dieses Phänomens macht man bei der Döbereiner'schen Zündmaschine. Gäbe man direct zu Knallgas genannten Katalysator, so würde die Vereinigung der beiden Gase unter Explosion vor sich gehen. Es war nun naheliegend, die Wirkung von colloidalen Metallösungen, welche die Metalle in so überaus feiner Vertheilung enthalten, auf das Knallgas zu studieren, und es wurden in dieser Richtung von C. Ernst¹⁾ eingehende Studien gemacht, welche ergaben, dass genannte Pseudolösungen, besonders das Platinsol, sich als ausgezeichnete Katalysatoren erwiesen.

¹⁾ Zeitschrift für physikalische Chemie 37 (1901), p. 448.

Experiment: Der in Fig. 3 angegebene Apparat besteht aus einem Kolben *K*, der mit einem doppelt durchbohrten Stopfen versehen ist, in dessen einer Bohrung sich die Glasröhre *g* befindet, welche mit der cubicierten Röhre *C* verbunden ist. Um die Kugel *K* mit

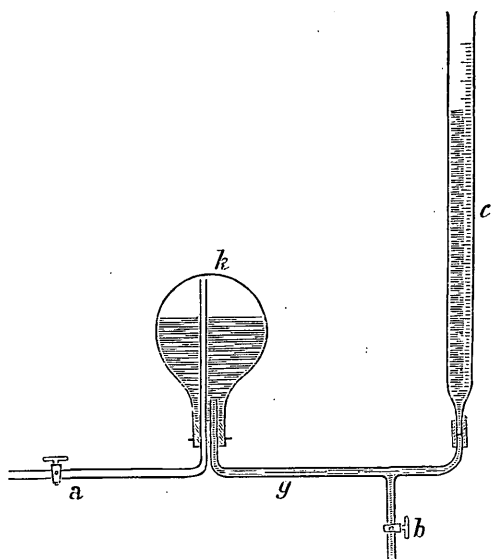
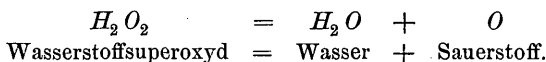


Fig. 3.

dem Platinsol zu füllen, wird letzteres in *c* eingegossen, erfüllt erstere vollständig und fließt bei *a* ab. Nun leitet man das Knallgas durch die Röhre *a* in die Kugel bis zu einer bestimmten Marke, wobei die Flüssigkeit in *b* abfließt, und schließt den Hahn *a*. Durch Schütteln des

Gases mit dem Platinsol wird die Vereinigung der Bestandtheile desselben erfolgen, die in *C* befindliche Pseudolösung wird nachströmen, und nach etwa einer halben Stunde ist das Knallgasvolumen sehr verringert. Außer dieser synthetischen Thätigkeit von Katalysatoren sind auch zersetzende Wirkungen derselben zu verzeichnen. Wird z. B. das Wasserstoffsuperoxyd, welche eine sauerstoffreichere Flüssigkeit als das Wasser ist, mit Platinmohr oder Bredig'scher Platinflüssigkeit vermennt, so erfolgt die Zersetzung der Verbindung in Wasser und Sauerstoff nach der chemischen Gleichung:



Das Platinsol ist noch deutlich auf Wasserstoffsuperoxyd wirksam, wenn es im Cubikcentimeter $\frac{1}{300\,000} \text{ mg}^1)$

¹⁾ Der Hörsaal für Chemie fasst, wie bereits früher erwähnt, circa 12.600 *hl* Wasser, und wir müssten, um die oben erwähnte Concentration des Platinsols herzustellen, in dieser Wassermenge ungefähr 4 *g* Platin zerstäuben. Die Thatsache, dass so geringe Stoffmengen einen so bedeutenden Einfluss auf den Verlauf einer Reaction besitzen, gewinnt zusammengehalten mit den jüngsten Untersuchungen Gautiers eine tiefere Bedeutung. Genannter Forscher fand in der Schilddrüse des gesunden Menschen circa 0.17 *mg* Arsen, welche Menge etwa den $\frac{1}{400\,000\,000}$ Theile des ganzen Körpergewichtes entspricht. Gautier spricht direct die Worte aus: „Car pas de thyroïde sans arsenic et pas de santé sans thyroïde.“ Es sei bemerkt, dass K. Cerný in der Schilddrüse nach Gautiers Verfahren entweder kein Arsen oder aber wechselnde geringe

Platin enthält. Eine ähnliche Wirkung zeigen noch die Sole von Silber, Gold und Iridium. Es sei bemerkt, dass die besprochene Zerlegung des Wasserstoffsuperoxyds auch freiwillig ohne Katalysator erfolgt, nur viel langsamer, und es lässt sich für die katalytischen Wirkungen nach Ostwald das Gesetz aufstellen, dass sie nicht imstande sein können, Vorgänge hervorzurufen, die nicht auch für sich freiwillig, wenn auch nur mit sehr geringer Geschwindigkeit erfolgen können.

Ich komme nun zur Besprechung der auffallenden Analogien, welche zwischen der Wirkung der Katalysatoren und der von organischen Fermenten bestehen. Herr v. Zeynek¹⁾ hat Ihnen im vergangenen Jahre einen Vortrag über Fermente gehalten, und Sie haben da gehört, dass diese compliciert gebaute organische Substanzen sind, welche die Fähigkeit besitzen, organische Stoffe in einfache zu zerlegen. Das Ferment bleibt bei diesem Prozesse ganz unverändert, die bloße Gegenwart desselben genügt, um den Anstoß zur Zersetzung zu geben.

Schon Berzelius hat auf diese höchst auffallenden Reactionen hingewiesen und sind dessen Vermuthungen

Spuren davon entdecken konnte, und gelangt zu dem Ergebnisse, dass diese minimalen Arsenspuren angesichts der Inconstanz des Befundes keine biologische Bedeutung haben können. Zeitschrift für physiologische Chemie 34 (1902), p. 408—416.

¹⁾ Schriften des Vereines zur Verbreitung naturwissenschaftlicher Kenntnisse in Wien 41, p. 73.

in der neuesten Zeit durch zahlreiche Reactionen gestützt worden, welche sowohl durch geformte als ungeformte organische Fermente, wie durch die katalytische Wirkung fein vertheilter Metalle und Oxyde und anderer poröser Körper hervorgerufen werden.

So kann z. B. die Oxydation des Alkohols zu Essigsäure durch den Luftsauerstoff sowohl durch das geformte Ferment *Mycoderma aceti* wie durch fein vertheiltes Platin beschleunigt werden.

Experiment: Wir lassen den im Trichter *T*, Fig. 4, befindlichen verdünnten Alkohol auf das in der

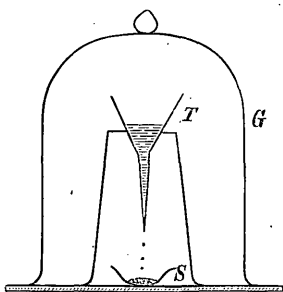


Fig. 4.

Glasschale *S* enthaltene Platinmohr in sehr dünnem Strahle fließen, worauf sich sofort Dämpfe von Acetaldehyd entwickeln. Bei weiterer Oxydation bildet sich Essigsäure, ja es kann sogar Entflammung des Alkohols eintreten.

Die bereits früher erwähnte Einwirkung von Platin auf Knallgas kann nach

Saussure auch von verwesenden, also fermenthaltigen Substanzen ausgeübt werden.

Verdünnte Oxalsäurelösungen werden ebenso durch fein vertheilte Metalle, wie Platin, Gold und Palladium zersetzt wie durch Schimmelpilze.

Nach Schönbein wird Wasserstoffsperoxyd durch

Kleber, Diastase, Hefe, Hefepreßsaft, sowie die verschiedensten Pflanzenextracte, überhaupt durch alle organischen Fermente ebenso zerlegt wie durch die bereits früher erwähnten fein pulverigen Metalle. Blutkörperchen, Blatternlymphe und pathologischer Eiter, sowie Toxine, üben dieselbe Wirkung aus, verlieren diese aber in der Siedehitze vollständig, wie ähnliches auch beim Platin beobachtet wurde.

Nach Schönbein ist die durch das Platin bewirkte Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds als „Urbild aller Gährungen“ anzusehen.

Durch die Darstellung der colloidalen Metallsole, die von Bredig auch mit dem Namen „Anorganische Fermente“ bezeichnet wurden, ist man in den Stand gesetzt, die Metalle in derselben äußerst feinen Emulsion anzuwenden, wie dies bei den organischen Fermenten, die durchgehends Colloide darstellen, der Fall ist.

Die große Analogie zwischen den anorganischen und organischen Fermenten zeigt sich besonders in den Vergiftungs-(Lähmungs-)Erscheinungen, welche genannte Stoffe durch gewisse Zusätze erleiden können. Faraday erwähnt die interessante Thatsache, dass Knallgas, welches mit Schwefelwasserstoff, einem in den faulen Eiern enthaltenen Gase, oder mit Schwefelkohlenstoff verunreinigt ist, die Fähigkeit verloren hat, durch Platinblech katalysiert zu werden. Schönbein hat weiters gezeigt, dass die katalytische Wirkung der Fermente auf Wasserstoffsuperoxyd durch geringe Schwefelwasserstoffzusätze gelähmt wird, weiters wird von demselben

Forscher angegeben, dass frische wässerige Auszüge von Pflanzentheilen, wie Kartoffelschalen, Blätter von *Leontodon taraxacum*, welche deutlich Sauerstoff aus dem Hyperoxyde entwickeln, diese Fähigkeit bei Zusatz geringer Mengen von Schwefelwasserstoffwasser verlieren, als wenn sie zum Sieden erhitzt worden wären. Die Empfindlichkeit der katalysierenden Substanz des *Leontodon taraxacum* gegen Blausäure hat Schönbein in der Weise studiert, dass er frische Blätter dieser Pflanze ganz kurze Zeit den Blausäuredämpfen aussetzte, worauf erstere das Vermögen, Wasserstoffsuperoxyd zu zerlegen, total verloren, dasselbe aber wieder erhielten, wenn sie sich durch längeres Liegen an der Luft von der Vergiftung erholen konnten.

Buchner hat bei dem Hefepreßsaft (Zymase) gezeigt, dass bei Zusatz von Blausäure zu diesem sowohl dessen Fähigkeit, Wasserstoffsuperoxyd als eine Zuckerlösung zu zersetzen, aufgehoben wird, dass sich aber derselbe durch Lufteinleiten wieder erholen kann.

Bredig und seine Mitarbeiter haben bei den colloidalen Platin- und Goldsolen, welche sehr widerstandsfähige Fermentlösungen darstellen, bei Zusatz von Blausäure ganz analoge lähmende Wirkungen der Wasserstoffsuperoxyd-Katalyse beobachtet. Auch das Platin kann sich wieder erholen und dadurch aufs neue wirksam werden. Diese Genesung dürfte in einer Verbrennung der Blausäure bestehen.

Die lähmende Wirkung des Katalysators ist stärker, wenn man ihn zuerst mit Blausäure und dann mit Wasser-

stoffsuperoxyd vermennt, als wenn in umgekehrter Reihenfolge vorgegangen wird. Auch die Incubationszeit des Giftes mit dem Platin ist von Einfluss. Es reichen nun nach den Untersuchungen von Bredig und Müller von Berneck ganz erstaunlich geringe Spuren Blausäure hin, um die Wirkung des Platinsols erheblich zu alterieren. 0.0014 *mg* Blausäure per 1 *l* genügen, um die Geschwindigkeit der Katalyse auf die Hälfte herabzusetzen.¹⁾

Von weiteren Platingiften sind zu erwähnen das Jod, Brom, Anilin, Phosphor, Phosphorwasserstoff.²⁾

¹⁾ Um eine Vorstellung von dieser großen Verdünnung zu geben, sei bemerkt, dass man zu den 12.600 *hl* Wasser, die unser Hörsaal fassen würde, 1.76 *g* Blausäure fügen müsste, um die oben erwähnte Concentration zu erreichen.

²⁾ Es wurde bereits im vergangenen Jahre in diesem Vereine von Hofrath Bauer gelegentlich eines Vortrages über den Schwefel erwähnt, dass nach einem von der Badischen Anilin- und Sodafabrik ausgearbeiteten Verfahren jetzt die Schwefelsäure aus Schwefeldioxyd und Sauerstoff, respective Luft, unter Zuhilfenahme einer Contactsubstanz dargestellt wird, und wurde diese neue Methode mit einem von Ingenieur F. Böck construierten Apparat demonstriert. Man hat nun in der Praxis die Erfahrung gemacht, dass die katalytische Wirkung des Platins erheblich sinkt, ja vollständig aufgehoben wird, wenn nicht die Schwefeldioxyd enthaltenden Röstgase von Arsen, Quecksilber etc. befreit werden. Weiters wurde festgestellt, dass sich durch die Einwirkung minimaler Mengen Schwefelsäure auf die Kühlleitungen Spuren von Arsenwasserstoff

Letztgenanntes Gas, das ein sehr heftiges Athmungsgift darstellt, ist nach Bredig auch ein starkes Platingift. Ich will nun diese Vergiftungsphänomene durch einige Versuche beleuchten.

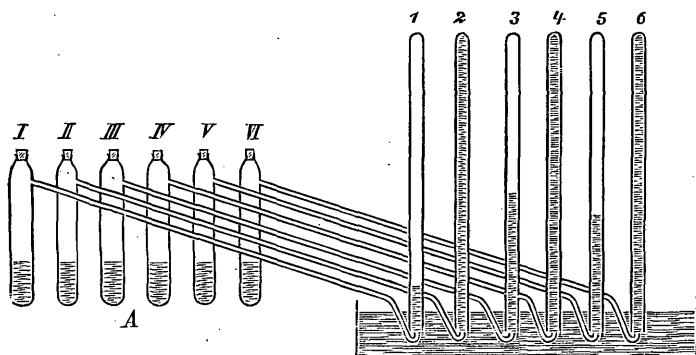


Fig. 5.

Experimente: Der Apparat, Fig. 5, besteht aus den 6 Gefäßen *A*, die mit Wasserstoffsuperoxyd beschickt sind. Die Röhren *I*, *II* enthalten außerdem Platinmohr, *III*, *IV* Platinsol, *V*, *VI* Hefe. In *II*, *IV* und *VI* wird zur Hervorrufung der Lähmungserscheinungen eine geringe Menge Blausäure gebracht. Man sieht in *I*, *III* und *V* lebhaftere Entwicklung von Sauerstoff, welcher in den

bildeten, welche die Katalysatoren nach einiger Zeit lähmten. Die Diagnose dieser Krankheit des Platins war überaus schwer zu stellen, und es war der zäheste Kampf nöthig, um den „unsichtbaren Feind“, den Veranlasser derselben, zu fassen und unschädlich zu machen. Knietzsch, Berliner Berichte 34 (1901), p. 4069.

Röhren 1, 3 und 5 aufgefangen wird, während in II, IV und VI infolge der Vergiftung entweder gar keines oder nur ein sehr geringes Auftreten genannten Gases zu beobachten ist. Nach etwa einer halben Stunde erholte sich der Katalysator in VI, was durch Vermehrung des Gasvolumens in 6 zu bemerken war.

Besonders interessant verhält sich das Kohlenoxyd, welches ein heftiges Blutgift ist, in seiner lähmenden Wirkung auf die Knallgaskatalyse. Bereits Faraday zeigte, dass letztere aufgehoben wurde, wenn dem Knallgas Kohlenoxyd beigemischt war. Nach Entfernung desselben beginnt das Platin wieder zu wirken. Wird Bredig'sches Platinsol circa 15 Sekunden mit Kohlenoxyd geschüttelt, hierauf Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt, so tritt durch 25 Minuten keine Reaction ein. Erst nach Ablauf dieser Zeit erholt sich das Platinsol wieder, ja dessen Activität ist sogar größer geworden. Solches erholtes oder genesenes Platin ist also noch wirksamer als das nicht vergiftete.

Chlorsaures Kalium, welches ein starkes Blutgift ist, vermindert die Platinkatalyse nicht erheblich, wohl aber sind Quecksilbercyanid und besonders Quecksilberchlorid (Sublimat) sehr starke Platingifte.

Bredig¹⁾ spricht sich über diese Verhältnisse mit folgenden Worten aus: „Alle diese Thatsachen deuten auf eine ausgesprochene Analogie zwischen den Contactwirkungen in der anorganischen Welt und den Ferment-

¹⁾ Bredig, Anorganische Fermente, Leipzig (1901), W. Engelmann, p. 98.

wirkungen in der organischen Welt hin. Da es sich bei meinen colloidalen Katalysatoren um Reactionen handelt, die an ungeheuer entwickelten Oberflächen stattfinden, so ist es durchaus wahrscheinlich, dass ähnliche auch bei den Wirkungen der Fermente, Enzyme, Blutkörperchen und oxydierenden und katalysierenden Organgewebe vorliegt. Wir sehen also, dass der Organismus nicht nur deshalb seine ungeheuren Oberflächen in den Geweben und colloidalen Fermenten entwickelt, weil er osmotische Vorgänge braucht, sondern auch wegen der möglichst großen katalytischen Wirksamkeit solcher Oberflächen.“

Der menschliche Körper wird desshalb von M. F. Traube ein großer Katalysator genannt.

Die kombinierte Wirkung eines anorganischen und organischen Fermentes finden wir in nachfolgendem Falle: Bertrand fand, dass der Lackbaum ein oxydierendes organisches Ferment, die Laccase, welche manganhaltig ist, enthalte. Dasselbe lässt sich aber fast vollständig von genanntem Metall befreien, allein das manganärmere Ferment zeigt eine viel geringere katalytische Wirkung.

Wir wissen, dass sich die organische Substanz der Pflanzen aus Kohlensäure und Wasser bei Einwirkung des Lichtes bildet, und dass dieser Process in der chlorophyllhaltigen Zelle vor sich geht. Es erscheint demnach die Vermuthung gerechtfertigt, dass die Rolle des in den grünen Pflanzentheilen enthaltenen Eisens¹⁾ darin be-

¹⁾ G. Bodländer, Über langsame Verbrennung. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, herausgegeben von F. Ahrens, 3 (1899), p. 440.

steht, dass es die Bildung von Kohlehydraten und Sauerstoff aus Kohlensäure und Wasser beschleunigt.

Es sind diese Verhältnisse zur Beurtheilung der physiologischen Bedeutung des Eisens sehr wichtig, da man dasselbe ja auch immer in den rothen Blutkörperchen gefunden hat.

Auf die große Anzahl von Hypothesen zur Erklärung der katalytischen Erscheinungen kann ich nicht eingehen. Die wissenschaftliche Lösung dieser so wunderbaren Reactionen, deren Wirkung von Robert Mayer passend mit dem Flügelschlage eines kleinen Vogels, der eine Lawine loslöst, verglichen wird, hat sowohl für die reine als angewandte Wissenschaft die größte Bedeutung.

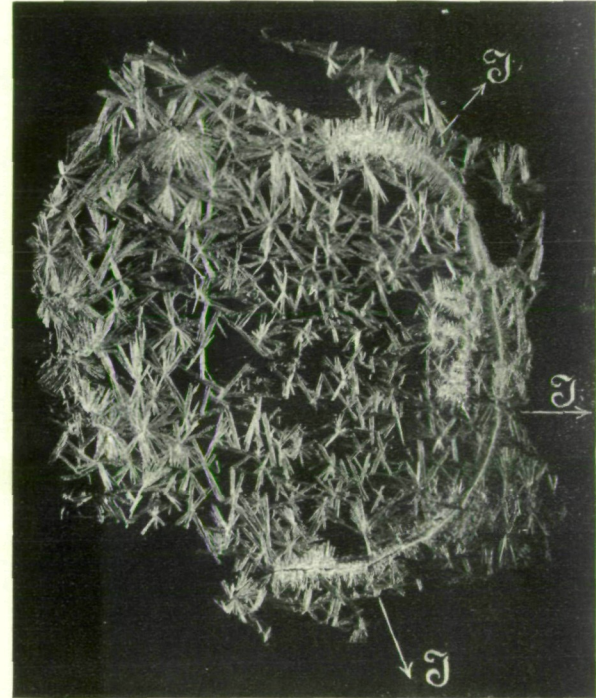
Die chemische Industrie, die es stets verstanden hat, die Errungenschaften der wissenschaftlichen Forschung auszunützen, hat sich bereits katalytische Processe dienstbar gemacht und in glücklichster Weise Laboratoriumsversuche in die Großindustrie übertragen.

Welche bedeutende Förderung wird aber auch die organische und physiologische Chemie durch die Katalyse erfahren, da wir in derselben ein vorzügliches Forschungsmittel besitzen, welches uns dem besseren Verständnis der so feinen chemischen Vorgänge, welche in der lebenden Thier- und Pflanzenwelt stattfinden, näher bringt.

M. Bamberger: Über colloidale Metalle.



JJ ... Impfstellen.



JJJ ... Impfstrich.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Schriften des Vereins zur Verbreitung naturwissenschaftlicher Kenntnisse Wien](#)

Jahr/Year: 1902

Band/Volume: [42](#)

Autor(en)/Author(s): Bamberger Max

Artikel/Article: [Über colloidale Metalle. \(1 Falttafel.\) 393-419](#)