

nur dann ist die anziehende Wirkung groß genug, um das Zusammenhalten der kolloiden Teilchen gegenüber der Temperaturbewegung aufrechtzuerhalten.

Wir vermuten nun, daß die zwischen den Molekülen wirkenden VAN DER WAALSSchen Anziehungen, die in der letzten Zeit von LONDON quantenmechanisch gedeutet worden sind, die von uns gesuchten anziehenden Wirkungen liefern¹. Die VAN DER WAALSSche Wechselwirkung zwischen zwei Teilchen ergibt sich aus der Wechselwirkung der einzelnen Moleküle wegen der von LONDON erwiesenen Additivität dieser Kräfte einfach als Summe der Wechselwirkung aller beteiligten Moleküle. Nun ist im allgemeinen die Wechselwirkungsenergie zwischen 2 Molekülen durch einen Ausdruck von der Form C/r^6 gegeben. Dann ist in erster Näherung die Wechselwirkungsenergie zweier weit voneinander entfernter Kugeln vom Radius r_0 gleich $\frac{16}{9}\pi^2 C \cdot N_0^2 (r_0/r)^6$. Wie man sieht, ist für einen

bestimmten Wert für r_0/r dieser Ausdruck unabhängig von der Teilchengröße, und wie eine genauere Ausrechnung zeigt, wird diese Wechselwirkungsenergie für $r_0 \approx 2r$ in der Tat von der Größenordnung einiger Zehntel Volt, wie wir es zur Erklärung der oben genannten Erscheinung gefordert hatten. Um nun zu beurteilen, ob das Zusammenwirken der VAN DER WAALSSchen Kräfte mit den elektrischen Abstoßungskräften wirklich geeignet ist, das Zusammenhalten kolloidaler Systeme zu erklären, haben wir die gesamte Wechselwirkungsenergie für verschiedene kolloide Systeme genauer berechnet. Für die Größe C , die sich aus der LONDONSchen Theorie ergibt, haben wir normale Werte eingesetzt, die elektrischen Kräfte haben wir unter Berücksichtigung der Ionenwolke in erster Näherung aus dem ζ -Potential bestimmt. Es ergaben sich dann unter bestimmten Bedingungen, die durchaus mit den experimentellen Daten verträglich sind, Energiekurven, die ein sehr ausgesprochenes weit außen liegendes

¹ Die Idee, die VAN DER WAALSSchen Kräfte für den Aufbau kolloider Systeme nutzbar zu machen, ist gelegentlich einer Diskussion des einen von uns mit Herrn LONDON entwickelt worden.

Energieminimum, zeigten. Es scheint also in der Tat möglich zu sein, auf Grund der hier entwickelten Vorstellung das Haften der kolloiden Teilchen aneinander zu erklären. Die Tiefe des Energieminimums, die für die Möglichkeit des Haftens vor allen Dingen bestimmend ist, hängt außerordentlich stark von der Größe und Form der Teilchen, von dem ζ -Potential und von der Elektrolytkonzentration ab. Bei kleiner Aufladung der Teilchen ist ein Minimum überhaupt nicht vorhanden. Die Energiekurve fällt praktisch monoton ab und die Teilchen treten zu festen kompakten Gebilden zusammen. Bei großer Teilchenaufladung ist es hingegen umgekehrt. Das Minimum ist so flach, daß in ihm keine Bindung erfolgen kann. Die Teilchen stoßen sich praktisch immer ab. Nur in einem je nach den Umständen mehr oder minder weiten Zwischengebiet ist ein genügend tiefes Energieminimum vorhanden, welches ein Zusammentreten der kolloiden Teilchen zu lockeren Konglomeraten bedingt.

Das Wesen der neuen Vorstellung besteht also darin, daß die VAN DER WAALSSchen Kräfte, die zwischen einzelnen selbständigen Molekülen wirkend deren Übergang aus dem gasförmigen in den flüssigen Zustand herbeiführen, auch zwischen Gruppen von Molekülen, d. h. zwischen Kolloidpartikeln, in berechenbarem Umfange wirksam sind. Dabei ermöglicht der Wettbewerb dieser VAN DER WAALSSchen Kräfte mit den Wechselwirkungen elektrischer Art, die von den geladenen Kolloidpartikeln ausgehen, die Erscheinungen einer lockeren Zusammenordnung mit Teilchenabständen, welche ein hohes Vielfaches des Molekülabstandes sind. Diese Überlegung erlaubt eine große Reihe von Erscheinungen zu verstehen, die vorzugsweise von FREUNDLICH und seinen Schülern im Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie entdeckt worden sind, und die die Übergangsmöglichkeiten zwischen den Zuständen von Gel und Sol kennzeichnen.

Die genauere Angabe der einzelnen Formeln und die genauere Diskussion dieser Verhältnisse können hier nicht mehr Platz finden. Wir werden in Kürze darüber ausführlich berichten.

Über Autoxydation.

VON CARL NEUBERG und MARIA KOBEL, Berlin-Dahlem.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Biochemie.)

Die Produkte, die beim biochemischen Abbau der Nahrungsstoffe entstehen, zeigen im Vergleich mit den Ausgangsmaterialien öfter eine erhöhte Neigung zur Autoxydation. Methylglyoxal ($\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{COH}$), das Intermediärgebilde beim Zerfall von Kohlehydraten, reagiert, wie wir jüngst beschrieben haben¹, in Gegenwart von Sulfit sowie Phosphat leicht mit molekularem Sauerstoff und liefert dabei quantitativ Brenztraubensäure (CH_3

¹ C. NEUBERG u. M. KOBEL, Biochem. Z. 252, 215 (1932).

$\cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$); diese ist ihrerseits unter den Versuchsbedingungen beständig. Zur Prüfung der Frage, ob ähnlich gebaute Substanzen, die zum Teil physiologische Bedeutung besitzen, ein gleiches Verhalten aufweisen, haben wir den einfachsten Dicarbonylkörper, das Glyoxal ($\text{OHC} \cdot \text{CHO}$), untersucht. Es ergab sich, daß in phosphathaltiger Lösung auf Zugabe von 2 Mol Sulfit, d. h. bei Verwendung der genannten Substanz in Form ihrer Bisulfitverbindung, die Oxydation mit atmosphärischem Sauerstoff zu Glyoxylsäure ($\text{OHC} \cdot \text{COOH}$)

führt. 70–80% der Aldehydsäure haben wir in Form ihres 2,4-Di-nitrophenylhydrazons (Schmelzpunkt 204°) isolieren können. Die Oxydation des Glyoxals geht schneller als die des Methylglyoxals vor sich; sie erfolgt in dem erwähnten Umfange in der Nähe des Neutralpunktes ($p_H = 7,3$ bis 6,5) bei Gegenwart von 0,417 molarem Phosphat für eine 0,133proz. Lösung in 18 bis 20 Stunden. Bei saurer Reaktion tritt die Oxydation gleichfalls ein, aber langsamer. In rein wässrigen Lösungen der Glyoxalbisulfidverbindung (Anfangs- $p_H = 6,8$) war bis zu 8 Tagen keine Veränderung des Dicarboxylkörpers in Sauerstoff wahrzunehmen, genau wie es beim Methylglyoxal festgestellt war; die im phosphat-sulfithaltigen Medium erzeugte Glyoxylsäure wird auch bei längerer Sauerstoffdurchleitung (8 Tage) nicht weiter oxydiert. Oxalsäure tritt unter diesen Umständen nicht auf. Dieses Verhalten sowie die erwähnten Ausbeuten lehren, daß die Carbonylsäure nicht auf dem Wege der Dismutation entsteht. Es handelt sich um einen einseitigen Angriff des Sauerstoffs auf eine der beiden scheinbar gleichwertigen Al-

dehydgruppen der Dicarboxylverbindung. (Diese liefert auf photochemischem Wege — unter der Quarzlampe — neben Produkten der weitgehenden Photolyse nach SPOEHR¹ etwas Oxalsäure. Bei Oxydation mit Bromwasser erhielten wir neben einander Glyoxylsäure und Oxalsäure.) Anaerob findet kein Übergang von Glyoxal in Glyoxylsäure statt, wohl aber tritt beim längeren Stehen unter sonst gleichen Versuchsbedingungen langsam ein anderweitiger Verbrauch des Dialdehyds ein. In Abwesenheit von Sulfid wurde auch in phosphathaltiger Lösung keine Oxydation von Glyoxal beobachtet. Der Ketonaldehyd Methylglyoxal verhält sich insofern verschieden, als er bei Luftabschluß unverändert bleibt; Phenylglyoxal ist nach den Angaben der Literatur sogar gegen Oxydationsmittel wie neutrales Permanganat² resistent und reagiert in wässriger Lösung selbst nach Zugabe von Ferrosalz³ nicht mit Sauerstoff.

¹ H. A. SPOEHR, Biochem. Z. 57, 107 (1913).

² W. L. EVANS, Chem. Zbl. 1906 I, 1093.

³ H. WIELAND u. D. RICHTER, Liebigs Ann. 486, 240 (1931).

Über die Oxydation des Quecksilbers durch Luft.

VON ALFRED STOCK, FRANZ GERSTNER und HERBERT KÖHLE, Karlsruhe.

(Aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule.)

Kürzlich machten wir an dieser Stelle¹ auf die merkwürdigerweise bis dahin übersehene Tatsache aufmerksam, daß bei Berührung von Quecksilber mit Wasser und Luft nicht unerhebliche Quecksilbermengen durch Oxydation in Lösung gehen. Wir berichten hier in aller Kürze über weitere, quantitative Versuche. Einzelheiten sollen an anderem Orte mitgeteilt werden.

Die kleinen Quecksilbermengen wurden nach dem von uns angegebenen Verfahren² bestimmt: elektrolitische Abscheidung auf Kupferdraht, Abdestillieren, mikrometrische Ausmessung des Quecksilberkügelchens.

Bei Ausschluß von Sauerstoff nimmt Wasser nur ganz wenig Quecksilber auf: bei mit allen Vorsichtsmaßnahmen im Hochvakuum durchgeführten Versuchen nicht mehr als 0,03 γ /ccm bei Zimmertemperatur. Bei Gegenwart von Luft oder Sauerstoff löst sich im Laufe genügend langer Zeit viel mehr. Wir leiteten (alle Versuche wurden bei 30° vorgenommen) durch Wasser, das mit Quecksilber unterschichtet war, einen langsamen Sauerstoffstrom. Kurve I der Figur zeigt das Ergebnis. Nach 2 Monaten ist Sättigung erreicht; das Wasser enthält dann 39 γ Hg/ccm. Läßt man das Wasser über Quecksilber an der Luft ruhig stehen, so erfolgt die Lösung noch weit langsamer (Kurve II); nach 2 Monaten ist die Lösung erst halbgesättigt. In Kalilauge löst sich mehr Quecksilber, und die Sättigung tritt schneller ein; bei 5proz. Lauge (Kurve III) entspricht sie 55 γ Hg/ccm, bei 10proz. (Kurve IV) 135 γ Hg/ccm.

¹ Naturwiss. 19, 501 (1931).

² Stock u. Lux, Z. angew. Chem. 44, 200 (1931).

Unter diesen Bedingungen wird das Quecksilber zu HgO oxydiert. Wie wir feststellten, stimmt die 30°-Löslichkeit des Quecksilber-(II)-Oxydes in Wasser (43 γ HgO/ccm), in 5proz. (57 γ HgO/ccm) und in 10proz. (145 γ HgO/ccm) Kalilauge genau mit den oben gefundenen Sättigungskonzentrationen überein. In der Figur sind die Löslichkeiten des Oxydes, auf Hg/ccm umgerechnet, links vermerkt. Daß es sich bei den Oxydationsversuchen um HgO handelt, wurde auch durch Potentialmessungen bestätigt. Die Kette Hg/gesättigte wässrige HgO-Lösung/gesättigte Oxydations-Lösung/Hg gab keine Potentialdifferenz. Die größere Löslichkeit des Quecksilberoxydes in Lauge dürfte auf Salz- (Mercurat-) Bildung zurückzuführen sein.

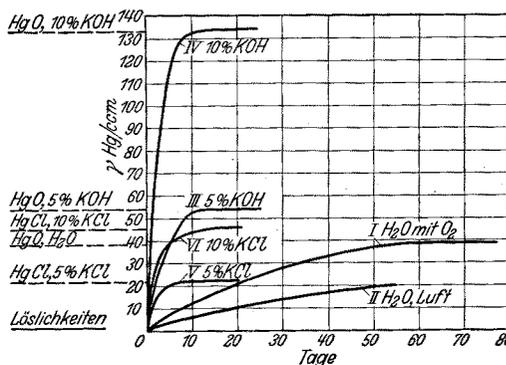


Fig. 1. Lösen von Quecksilber in Wasser und wässrigen Lösungen unter Luftzutritt bei 30°.

nen überein. In der Figur sind die Löslichkeiten des Oxydes, auf Hg/ccm umgerechnet, links vermerkt. Daß es sich bei den Oxydationsversuchen um HgO handelt, wurde auch durch Potentialmessungen bestätigt. Die Kette Hg/gesättigte wässrige HgO-Lösung/gesättigte Oxydations-Lösung/Hg gab keine Potentialdifferenz. Die größere Löslichkeit des Quecksilberoxydes in Lauge dürfte auf Salz- (Mercurat-) Bildung zurückzuführen sein.