



UNIVERSITÄTS-  
BIBLIOTHEK  
PADERBORN

# **Die Welt der vernachlässigten Dimensionen**

**Ostwald, Wolfgang**

**Dresden, 1916**

---

[urn:nbn:de:hbz:466:1-77872](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hbz:466:1-77872)

P  
03

DIE WELT  
DER VERNACHLÄSSIGTEN  
DIMENSIONEN

VON

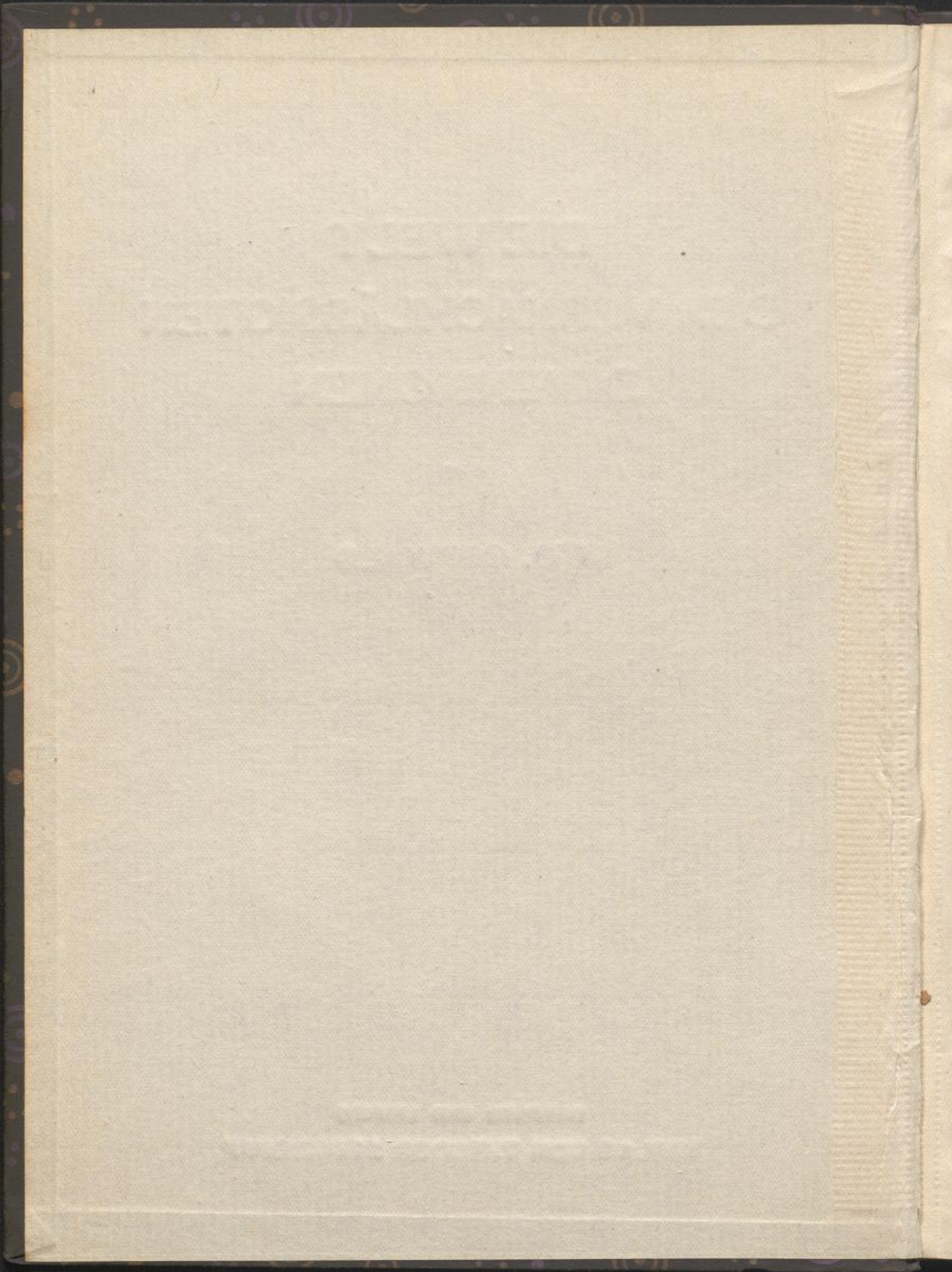
WO. OSTWALD

DRESDEN UND LEIPZIG

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF

M  
384







EK 8626.  
HK 1461/2.





8526.  
1464/5





EK 8626.  
HK 1461/4.

# DIE WELT DER VERNACHLÄSSIGTEN DIMENSIONEN

EINE EINFÜHRUNG  
IN DIE MODERNE KOLLOIDCHEMIE  
MIT BESONDERER BERÜCKSICHTIGUNG  
IHRER ANWENDUNGEN

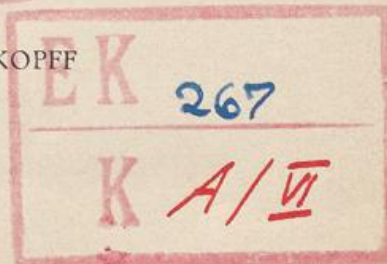
VON

Prof. Dr. WOLFGANG OSTWALD  
UNIVERSITÄT LEIPZIG

ZWEITE UNVERÄNDERTE AUFLAGE



DRESDEN UND LEIPZIG  
VERLAG VON THEODOR STEINKOPEF  
1916





Alle Rechte,  
namentlich das der Übersetzung vorbehalten.

Copyright 1916 by Theodor Steinkopff,  
Dresden und Leipzig.

03

M

36384



Dr. Martin H. Fischer  
ord. Professor der Physiologie an der University of Cincinnati

in aufrichtiger Freundschaft



## Inhaltsverzeichnis.

---

I. Die Grunderscheinungen des kolloiden Zustandes. Kolloide als disperse Systeme. Die Herstellungsmethoden kolloider Lösungen . . . . .	1
II. Systematik der Kolloide. Die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Kolloide in ihrer Abhängigkeit vom Dispersitätsgrad . . . . .	28
III. Die Zustandsänderungen der Kolloide . . . . .	63
IV. Die wissenschaftlichen Anwendungen der Kolloidchemie . . . . .	104
V. Die technischen und praktischen Anwendungen der Kolloidchemie — Schluß . . . . .	147
Anmerkungen . . . . .	182
Sachregister . . . . .	204

---



## Vorwort.

Das vorliegende Büchlein ist das literarische Ergebnis einer Vortragsreise, die der Verfasser im Winter 1913/14 auf Einladung einer Reihe amerikanischer Universitäten nach den Vereinigten Staaten und Kanada unternahm. Ursprünglich nur von 5 Universitäten aufgefordert, fand der Verfasser ein derartig überraschend großes Interesse für die Wissenschaft, welche er zu verbreiten versuchte, daß aus den 5 Universitäten ungefähr 16 wurden, daß auf 74 Tage 56 Vorträge zusammengedrängt werden mußten, und zuletzt Mangel an Zeit und Kraft ihn zwangen, eine Anzahl weiterer Einladungen abzulehnen. Im Bedürfnis, seiner Dankbarkeit für alle diese ebenso freundlichen wie ehrenvollen Einladungen Ausdruck zu geben, gleichzeitig aber, um den vielen wissenschaftlichen Freunden drüben auf diese Weise einen Gruß zu übersenden, sei es gestattet, die Namen der Universitäten und Institutionen zu nennen, an denen der Verfasser über Kolloidchemie hat sprechen dürfen: Cincinnati Ohio (University, Soc. for Medical Research, Amer. Chem. Soc.); University of Illinois (Urbana); New York (Columbia University, Columbia Medical School, College of the City of New York); Baltimore (John Hopkins University, John Hopkins Medical School); University of Chicago; Amer. Chem. Soc. Indiana; University of Ohio (Columbus); Mc Gill University (Montreal, Canada); Pittsburgh (University, Mellon Institute of Industrial Research); University of Nebraska (Lincoln University, Denver Medical Soc.); University of Kansas (Lawrence); Washington (National Academy of Science, Amer. Chem. Soc.). Wenn der Verfasser hierbei eine oder die andere Institution oder wissenschaftliche Gesellschaft vergessen haben sollte, die bei dem Zustandekommen dieser Vorträge mitgewirkt hat, so bittet er dies zu entschuldigen mit der Schwierigkeit, bei dem sehr amerikanischen Tempo dieser Vortragsreise alle Einzelheiten im Gedächtnis zu behalten. Aber auch dem Massachusetts Technological Institute (Boston), der University of California, der University of Syracuse und noch einigen anderen Institutionen, deren Einladungen nicht mehr Folge geleistet werden konnte, sei an dieser Stelle herzlichst gedankt.



Es braucht kaum besonders betont zu werden, daß bei einer derartigen Vortragsreise der Vortragende mindestens ebensoviel lernt und gewinnt als seine Zuhörer. Die Notwendigkeit, sein Material vollkommen freihändig hin und her zu bewegen, es je nach der Art und den speziellen Wünschen seiner Hörer sowie der zur Verfügung stehenden Zeit in Länge oder Kürze, in dieser oder jener Beleuchtung darstellen zu müssen, ist von ganz außerordentlich großem Nutzen für den Vortragenden selbst. Es ist natürlich ein großer Unterschied, ob man in halb populärer Form vor 1200 bis 1300 „freshmen“, d. h. ersten Semestern in der Chemie über Kolloide spricht, in einem Gebäude, das sonst eigentlich zu religiösen Andachten benutzt wird, oder ob man wie in Washington in den besonders vornehmen Räumen des Cosmos-Club vor dem Elitëpublikum der American National Academy und der American Chemical Society Washington sich nicht zu blamieren versucht. Und ebenfalls nimmt das Thema Kolloidchemie ein wesentlich verschiedenes Gesicht an je nachdem, ob man eine ganze Woche lang vor hauptsächlich technischen Interessenten wie in Pittsburgh redet, oder aber innerhalb zweier Stunden die Beziehungen zwischen Kolloidchemie, Biologie und Medizin, wie etwa vor der John Hopkins Medical School in Baltimore, abhandeln muß usw. Neben dieser Gelegenheit, sein Material hin und her zu wenden, abwechselnd von dieser oder jener Seite zu beleuchten, immer wieder durchgehen und prüfen zu können, erwächst aber dem Vortragenden aus den geschilderten Umständen noch ein weiterer Vorteil. Er kann auf experimentelle Weise feststellen, welches die angemessenste, die am leichtesten verständliche, die am meisten interessierende Form der Darstellung und Auswahl an Tatsachen und Gedanken ist, indem er nämlich beobachtet, in welcher Weise seine Zuhörer auf diese oder jene Darstellungsform reagieren. Er findet sehr bald heraus, welche Gedankengänge seinen Zuhörern z. B. unklar oder überflüssig lang erscheinen, welche sie umgekehrt besonders interessieren; er merkt bei den normalerweise stets folgenden Diskussionen sehr deutlich, wie weit es ihm gelungen ist, seine Hauptpunkte mit dem beabsichtigten Nachdruck vorzubringen, und was schließlich umgekehrt seine Zuhörer als das Wichtigste oder Neueste seiner Ausführungen ansehen. Alles dies ist natürlich nur möglich, wenn man solche psychologische Experimente oft wiederholen kann. Wie folgenreich aber diese Arbeit, immer wieder den Kontakt mit neuen Zuhörern herzustellen, werden kann, geht vielleicht besonders deutlich



aus der Tatsache hervor, daß im Laufe dieser Vorlesungen nicht nur die Auswahl des Materials, sondern auch die Dispositionen der Vorträge ganz wesentlich geändert wurden. Auf experimentellem Wege gelangte also der Verfasser zu der Form der Darstellung, wie er sie auch für das vorliegende Büchlein gewählt hat.

Mehr noch aus diesen Gründen als auf die vielfachen freundlichen Aufforderungen amerikanischer Freunde hin hat es der Verfasser nicht für allzu anmaßend gefunden, diejenigen fünf Vorträge auszuwählen, die er am häufigsten gehalten hat, sie zu diktieren und im vorliegenden Buch zu veröffentlichen. Obgleich die Vorträge ursprünglich englisch gehalten worden sind und eine entsprechende englische Ausgabe in Vorbereitung ist, glaubt der Verfasser doch, auch den deutschen Lesern etwas Nützliches mit dieser Publikation bieten zu können. Wir haben bereits eine Anzahl streng wissenschaftliche Lehrbücher der Kolloidchemie und auch einige mehr oder weniger gute halb oder ganz populäre Einführungen. Soweit dem Verfasser bekannt, hat aber noch niemand versucht, der Bedeutung der modernen Kolloidchemie als einer eigenen, selbständigen Wissenschaft gerecht zu werden unter gleichzeitiger und besonderer Berücksichtigung ihrer zahlreichen wissenschaftlichen und technischen Anwendungen. Der Versuch, ein Gesamtbild der modernen reinen und angewandten Kolloidchemie in möglichst allgemeinverständlicher Form zu geben, scheint dem Verfasser neu zu sein. In erster Linie wendet sich damit das Buch an solche Leser, die bisher noch nichts oder nur wenig von Kolloidchemie gehört haben. Gerade vor mehreren Tausenden solcher Zuhörer hat der Verfasser die hier wiedergegebenen Vorträge gehalten, und gerade durch die wiederholte Berührung mit diesem Zuhörerkreis hat der Verfasser seine Darstellungsform immer wieder geändert, und, wie er glaubt, auch verbessert. Der Verfasser hatte aber noch einen weiteren Grund, besonders für solche Leser zu schreiben, die heute der Kolloidchemie noch ferner stehen. Er ist nämlich der Meinung, daß zurzeit noch ein eklatantes Mißverhältnis besteht zwischen der Bedeutung, der Wichtigkeit, der wissenschaftlichen wie technischen Anwendbarkeit der modernen Kolloidchemie und dem Grade der Bekanntschaft zwischen dieser Wissenschaft und dem größeren Publikum. Heute weiß jeder naturwissenschaftlich Gebildete etwas von der Radiochemie. Daß aber ungefähr gleichzeitig



## VIII

mit dieser wunderbaren Wissenschaft sich eine zweite entwickelt hat, deren Ergebnisse nicht weniger merkwürdig sind, deren Anwendbarkeit auf alle möglichen Wissenszweige, und nicht zuletzt auf Technik und Industrie aber zweifellos dasjenige übertrifft, was die Radiochemie bisher hierin geleistet hat —, dies ist noch weitgehend unbekannt. Der Verfasser scheut sich daher nicht, dieses Büchlein auch als eine Propagandaschrift für die Kolloidchemie zu bezeichnen.

Indessen ist der Verfasser auch unbescheiden genug zu glauben, dem oder jenem seiner Fachgenossen durch dieses Buch einen kleinen Dienst erweisen zu können. Es tritt erfreulicherweise immer häufiger an den Kolloidchemiker die Gelegenheit oder der Wunsch heran, einem größeren Publikum die Hauptergebnisse der modernen Kolloidchemie vorzuführen. Vielleicht erweist sich die vorliegende Schrift als eine Hilfe bei derartigen Aufgaben, wobei der Verfasser insbesondere auf die möglichst ausführlich gehaltenen Anmerkungen hinweisen möchte, in denen vielfach ausprobierte, d. h. stets „gehende“ Demonstrationsversuche näher beschrieben worden sind. Sodann aber hat der Verfasser in das vorliegende Buch auch einige bisher nicht publizierte Gedankenreihen und Versuchsergebnisse aufgenommen, die der Fachmann unschwer erkennen wird, und auch in den Anmerkungen ist mehrfach versucht worden, Anregungen zu geben, wie sich solche bei einem mehrfachen Durcharbeiten des Gesamtgebietes ja fast automatisch einzustellen pflegen. Vielleicht interessiert auch den Fachgenossen, insbesondere den selbst unterrichtenden, die Auswahl und Kennzeichnung der Gedanken und Tatsachen, die dem Verfasser als charakteristisch für die moderne Kolloidchemie erschienen sind. — Bei der überwältigend großen Literatur der Kolloidchemie sind ganz besonders solche Abhandlungen und größere Werke angeführt worden, in denen der Leser, der weiter eindringen will, zusammenfassende Darstellungen und Literatursammlungen findet.

Möge das Büchlein sich wert erweisen als Führer in diese so lange schon existierende, aber so kurz erst wirklich erkannte Welt merkwürdiger Phänomene und eigenartiger Gedanken.

Großbothen, Waldhaus, Juli 1914.

Wo. Ostwald.



### Zusatz.

Wie das voranstehende Datum zeigt, war das vorliegende Buch bereits vor acht Monaten praktisch fertiggestellt. Der Anfang August ausbrechende große Krieg rief sowohl Verleger wie Verfasser ins Feld, so daß beide übereinkamen, die Ausgabe des Buches vorläufig zu unterlassen. Die Gründe, welche es nun nahelegten, nicht noch länger, etwa bis zum Ende des Krieges zu warten, sind kurz folgende:

Ein jedes wissenschaftliche Buch hat einen Zeitfaktor, dessen Nichtberücksichtigung den Wert des Buches unter Umständen erheblich vermindern kann. Nun weiß aber der Verfasser, daß trotz Krieg und Mord und Brand die Wissenschaft nicht erstorben ist; ihr Fortschreiten kann gewiß verlangsamt, nie aber ganz unterbunden werden. Andererseits handelt das vorliegende Buch von einer „modernen“ Wissenschaft. Vielleicht ist gar schon jetzt, nach acht Kriegsmonaten, der oder jener Gedanke des Buches überholt, verbessert, erweitert, kurz inzwischen „unmodern“ geworden!

Sodann aber bestimmten noch folgende Gründe den Verfasser zu dem Entschluß, selbst noch unter den Waffen die letzte Hand an diese friedliche Arbeit zu legen.

Die vielleicht wunderbarste aller biologischer Eigenschaften, für die wir ja auch in der Kolloidchemie so überaus interessante Parallelerscheinungen haben, die Anpassungsfähigkeit bringt es mit sich, daß sich nach 8 monatiger ununterbrochener Beschäftigung mit dem Kriegshandwerk bei vielen von uns eine gewisse Menge geistiger Energie ansammelt, die nach anderer, gleichsam entgegengesetzt beschaffener Betätigung strebt. Unsere Nerven reagieren nicht mehr so stark auf die Eindrücke des Feldes, als daß sie uns Tag und Nacht beschäftigen. In unseren gewiß meist karg bemessenen Ruhestunden suchen wir nach einem anderen Gedankeninhalt als dem der täglichen Hauptarbeit. Ganz gewiß bedeutet dies nicht ein Abwenden von unserer ersten, unserer heiligsten Pflicht. Im Gegenteil, wir stärken und erholen uns durch eine solche andersartige Beschäftigung für den Hauptzweck. Ein gewisses seelisches Gleichgewicht, das auch für unsere Hauptaufgabe die vorteilhafteste Gemütsverfassung ist, stellt sich so bei vielen von uns am schnellsten ein. Sodann aber ist es notwendig, sich gelegentlich wieder daran zu erinnern, daß trotz allem der Krieg eine vorübergehende und eine krankhafte Erscheinung an dem Organismus der Menschheit



ist, daß er Mittel zum Zweck ist, und daß es Werte von unerschütterlicher Beständigkeit und Dauerhaftigkeit gibt wie Wissenschaft und Kunst, die nicht nur von keinem Kriege vernichtet werden können, sondern die auch die Brücke darstellen, auf der die feindlichen Völker sich zuerst und am schnellsten wieder begegnen und wieder verständigen werden. Denn wie wäre es möglich, daß der Verfasser die Arbeiten eines W. B. Hardy, W. M. Bayliß, J. Perrin, P. P. von Weimarn usw. darum nicht weiter bewundern, aufnehmen, weiterführen könnte, weil diese Forscher den seiner Nation feindlich gesinnten Völkern angehören? Wenn das vorliegende, ja auch in zwei Kontinenten entstandene Büchlein somit aus Schützengraben und Artilleriefeuer in die Welt gesandt wird, so möge man nicht den Verfasser irgendeiner Art von Koketterie beschuldigen. So restlos überzeugt, wie der Verfasser von der Gerechtigkeit der Sache seines Vaterlandes und von dessen Kraft, sie siegreich durchzuführen, ist, so sicher ist er andererseits, daß die wissenschaftliche Gemeinschaft der Völker nie und durch keinen Krieg mehr zerstört werden kann, und daß es diese Beziehungen sind, welche die Menschheit vor solchen Erlebnissen wie den jetzigen einmal endgültig schützen werden. Und hieran, an diesem letzten Ziele in noch so bescheidenem Maße zu arbeiten, ist keine Umgebung zu ungeeignet und keine Lebenslage zu seltsam.

Für Hilfe mannigfacher Art bei der Herausgabe des Buches hat der Verfasser zu danken seiner Frau Pia, seiner Nichte Ingeborg Feldmann und besonders seinem Bruder Walter.

Feldstellung R. I. R. . . . . .  
Champagne, März 1915.

Wo. O.



## Die Grunderscheinungen des kolloiden Zustandes. Kolloide als disperse Systeme. Die Herstellungsmethoden kolloider Lösungen.

Meine Herren! Ich habe die Ehre, Ihnen über ein neues Gebiet der Physik und Chemie, über die sogenannte Kolloidchemie, zu berichten. Ich weiß sehr wohl, daß man niemals einen Vortrag mit einer Entschuldigung anfangen soll. Aber ich glaube doch, daß im vorliegenden Falle ein paar Vorbemerkungen gerechtfertigt erscheinen, ehe ich mich an mein eigentliches Thema begeben.

Sie wissen alle, daß die Kolloidchemie eine verhältnismäßig junge Wissenschaft ist. Es ist wahr, daß die offizielle Begründung der Lehre von den Kolloiden durch den Engländer Thomas Graham schon vor 50 Jahren erfolgte. Ebenso ist es richtig, daß wir schon früher Arbeiten finden können über Themata, die wir heute als kolloidchemische bezeichnen würden. Ich brauche nur an einige Arbeiten des Deutschen Benj. Jeremias Richter und an einige andere des Italieners F. Selmi zu erinnern, die zum Teil Anfang des 19. Jahrhunderts, also jedenfalls vor Grahams Untersuchungen, erschienen. Es besteht aber auf der anderen Seite gar kein Zweifel darüber, daß erst etwa seit den letzten zehn Jahren eine derartige Fülle von kolloidchemischen Erscheinungen, von Beziehungen dieser untereinander, von Regeln und Gesetzmäßigkeiten gesammelt und entdeckt worden ist, daß wir berechtigt sind, von einer systematisch betriebenen Wissenschaft der Kolloide zu reden.

So jung nun diese wissenschaftliche Kolloidchemie ist, so erstaunlich groß ist bereits das Quantum von Phänomenen und Ideen, das wir heute mit dem Namen Kolloidchemie bezeichnen. Es ist eine fast allgemeine Klage, daß schon jetzt — ich bitte Sie



zu bedenken: schon jetzt — die Kolloidchemie ein fast unübersehbar großes Wissenschaftsgebiet geworden ist. Besonders jeder, der zum ersten Male sich über die moderne Wissenschaft der Kolloidchemie orientieren will (und es gibt naturgemäß bei der Jugend dieser Wissenschaft viele, die zum ersten Male in sie hineingehen wollen), besonders ein solcher Anfänger hat es meist nicht leicht, sich in der verwirrenden Fülle kolloidchemischer Erscheinungen und Gedanken zurechtzufinden. Hinzukommt nun aber noch, daß auch noch heute diese rapide Entwicklung keineswegs zum Stillstand gekommen ist oder einen ruhigeren Fluß angenommen hat. Ganz im Gegenteil! Es wühlt und brodelt heute vielleicht genau so in der Kolloidchemie wie vor zehn Jahren, und auch die Versuche, diese große geistige Produktion zu organisieren und zu klären durch die Gründung von ein resp. zwei Kolloidzeitschriften, durch die Abfassung von etwa einem Dutzend von Lehrbüchern, erscheinen nur als erste Annäherung zur Beherrschung der Kolloidchemie. Das weiß vielleicht niemand besser als die Verfasser und Begründer solcher Lehrbücher und Zeitschriften.

Und hier ist nun der Punkt, den ich kurz berühren wollte, bevor ich mich an meine eigentliche Aufgabe begeben. Es ist ganz unmöglich, in einer so kurzen Serie von Vorlesungen, wie ich sie Ihnen halten darf, ein Bild der heutigen Kolloidchemie zu geben, das auch nur in erster Annäherung vollständig wäre. Man kann zwei Semester lang über Kolloidchemie lesen, ohne das Gefühl zu empfinden, ihrem Reichtum wirklich Genüge getan zu haben. Es ist auch kein Zweifel, daß es sehr viel leichter ist, lang über Kolloidchemie zu reden als kurz. Ich kann unter diesen Umständen nur versuchen, Ihnen eine Skizze, gleichsam nur eine Momentphotographie dessen zu geben, was ich als moderne Kolloidchemie bezeichnen möchte. Ich kann weiterhin auch nur bei den fundamentalen Erscheinungen und Begriffen der Kolloidchemie verweilen und muß daher wenigstens in den Vorlesungen selbst die Spezialisten unter Ihnen enttäuschen, die über bestimmte Detailfragen kolloidchemische Auskunft haben möchten. Ich habe mir aber sagen lassen, daß es gerade Ihr Wunsch sei, mehr über die allgemeineren Zusammenhänge, über die Grunderscheinungen und Grundbegriffe der Kolloidchemie etwas zu erfahren, und ich habe somit das Glück, aus der Not eine Tugend machen zu dürfen.

Die erste und fundamentale Frage, die ein jeder stellen wird, der zum ersten Male in die Kolloidchemie hineingeht, ist natürlich die: Was sind Kolloide? Ungefähr gleichbedeutend oder eng



verwandt sind die weiteren Fragen: „Was sind die wichtigsten Kennzeichen eines Kolloids?“ oder „Woran kann man möglichst schnell und möglichst einfach erkennen, ob man ein Kolloid vor sich hat?“ Gestatten Sie mir, daß ich diese erste Vorlesung zu dem Versuche benutze, Ihnen eine möglichst klare und konzise Antwort auf diese Grundfragen zu geben. Es kann sein, daß es einigen unter Ihnen zu ausführlich erscheinen mag, eine ganze Vorlesung nur auf die Beantwortung dieser elementaren Fragen zu verwenden. Gewiß, ich könnte mich kürzer fassen, wenn ich Ihnen jetzt z. B. einen oder zwei Sätze sage, welche die Definition des Begriffes Kolloid nach unseren heutigen Auffassungen enthalten, und wenn ich Ihnen dann in deduktiver Weise diese Definitionssätze analysieren und erklären würde. Aber ich muß gestehen, daß wenigstens mir persönlich ein solches deduktives Verfahren, sagen wir, etwas langweilig vorkommen würde, und ich denke, Sie werden mir beistimmen, wenn ich versuche, auf mehr induktivem und experimentellem Wege Ihnen gleichsam die Entwicklung dieses Fundamentalbegriffs vorzuführen. Sodann ist aber die Beantwortung dieser Frage keineswegs so einfach und elementar, wie es zunächst den Anschein haben könnte. Der Begriff des Kolloids hat im Laufe der Zeit sehr erhebliche Änderungen durchgemacht und hat heute einen wesentlich anderen Inhalt als etwa zu Grahams Zeiten, und ebenfalls finden Sie in den älteren Lehrbüchern die allerverschiedenartigsten Angaben über das, was man ein „Kolloid“ nennt. Es ist aber unsere Aufgabe, ein objektives Resümee aus all diesen verschiedenen Kolloidbegriffen zu ziehen. Wie wichtig ein solches Unternehmen ist, eine scharfe und kurze Definition des Kolloidbegriffs zu finden, geht u. a. aus der häufigen Erfahrung hervor, daß Diskussionen über kolloidchemische Themata darum kein Ende finden, weil jeder der Diskussionsredner eine andere Vorstellung hat von dem, was „eigentlich“ ein Kolloid sei.

Ganz kurz will ich hier noch erwähnen, daß man vielleicht meinen könnte, auf Grund allgemeiner chemischer oder physikalischer Eigenschaften der fraglichen Gebilde entscheiden zu können, ob man ein Kolloid unter den Händen hat oder nicht. Das Wort „Kolloid“ kommt von „colla“, Leim. Man könnte z. B. denken, daß alle chemisch kompliziert zusammengesetzten Stoffe Kolloide sind. Diese Anschauung ist zu einem gewissen Grade berechtigt. Sie ist aber bei weitem nicht erschöpfend und — vor allen Dingen — der Satz, daß chemische Komplikation den kolloiden Zustand zur Folge



hat, darf durchaus nicht umgekehrt werden. Unter den zahlreichen Beispielen kolloider Lösungen, die ich Ihnen hier vorgeführt habe <sup>1)</sup>, finden Sie eine ganze Anzahl von Kolloiden, die durchaus nicht eine komplizierte chemische Zusammensetzung haben (Dem.). Hier haben Sie z. B. kolloide Sulfide von Schwermetallen, ja hier haben Sie eine ganze Reihe von Elementen, Metallen und Nichtmetallen in kolloidem Zustande, wie kolloides Gold, Silber, Schwefel, Kohle usw. Als vielleicht besonders interessant gebe ich Ihnen hier einige Präparate von kolloidem Kochsalz herum, hier ein milchähnliches flüssiges Präparat und hier einige kolloide Kochsalzgallerten mit bemerkenswert hübschen Farbeffekten <sup>2)</sup>. Dem Kochsalz wird gewiß niemand eine komplizierte chemische Konstitution zuschreiben, und doch haben Sie es hier als Kolloid vor sich. Es besteht also kein eindeutiger Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und kolloidem Zustand. Es ist also hier anders als z. B. in der Radiochemie, in der bekanntlich das Phänomen der Radioaktivität weitgehend auf die Elemente mit hohem Atomgewicht beschränkt ist.

Es ist aber auch nicht möglich, ähnlich wie in der Radiochemie eine Tabelle aufzustellen, die mit annähernder Vollständigkeit ein Verzeichnis aller bekannten Kolloide enthielte und in der man Auskunft finden könnte, falls die Frage auftaucht, ob ein bestimmter Stoff ein Kolloid ist oder nicht. Es sind solche tabellarische Versuche vor einigen Jahren gemacht worden; aber schon damals fanden sie nicht den Beifall der Fachgenossen. Warum ist dies nicht möglich? Die Antwort ist: Weil es viel zu viele Kolloide heute gibt, als daß man in der Lage wäre, ein erschöpfendes Spezialverzeichnis dieser Gebilde aufzustellen. Während früher die Herstellung eines neuen Kolloids ein besonders interessantes Resultat der experimentellen Kolloidchemie war, kennen wir heute Methoden, mit Hilfe deren wir ganze Klassen von Substanzen auf praktisch dieselbe Weise in Kolloide überführen können. Ja es ist gar kein Zweifel, daß wir vielfach mit Kolloiden gearbeitet haben und noch arbeiten, ohne es zu wissen oder ohne es zu berücksichtigen; dies gilt z. B. für viele Farbstoffe und andere kompliziertere organische Substanzen. Wir werden in dieser Stunde noch näher darauf zu sprechen kommen, warum es unmöglich ist, solch ein Spezialverzeichnis von Kolloiden, eine Art kolloidchemischen Beilsteins, aufzustellen, ein Verzeichnis, das uns auf rein äußerliche Weise der Schwierigkeit entheben würde, zu entscheiden, ob wir ein Kolloid vor uns haben oder nicht.

Wir könnten noch verschiedene andere ähnliche, mehr oder



weniger theoretische Hilfsmittel versuchen, um unsere Fundamentalfragen zu entscheiden; indessen mit gleichem unvollständigen oder negativem Erfolg. Wir können nicht theoretisch oder überhaupt a priori auf Grund allgemeiner chemisch-physikalischer Eigenschaften entscheiden, ob ein vorgelegter Stoff ein Kolloid ist oder nicht. Wir haben vielmehr zurückzugehen auf die experimentellen Kennzeichen kolloider Gebilde. Wir haben eine Reihe möglichst einfacher qualitativer Versuche anzustellen, um zu entscheiden, ob es sich um ein Kolloid handelt oder nicht; wir haben mit anderen Worten eine kurze qualitative kolloidchemische Analyse anzustellen. Gleichzeitig mit der Schilderung aber eines solchen Analysenganges, mit der Antwort also auf die Frage: „Woran erkennen wir ein Kolloid“, gewinnen wir auf induktivem und experimentellem Wege die Elemente für die Beantwortung der anderen beiden Fragen: „Was sind die wichtigsten Kennzeichen eines Kolloids?“ und „Was sind Kolloide überhaupt?“ —

Es ist ein günstiger und durchaus nicht notwendiger Umstand, daß wir bei der Anstellung einer solchen kolloidchemischen Analyse eine Reihe von Versuchen mit Vorteil ausführen können, die in gewissem Sinne eine Rekapitulation der historischen Entwicklung der experimentellen Kolloidchemie darstellt. Der Begriff des Kolloids ist historisch entstanden auf Grund von Diffusionsversuchen. Ihnen allen ist die Grunderscheinung der Diffusion wohlbekannt. Füllen Sie z. B. die untere Hälfte eines Reagensrohres mit einer gefärbten Salzlösung und schichten Sie vorsichtig reines Wasser über dieselbe, so daß die Grenzfläche möglichst wenig gestört wird, so wissen Sie, daß auch bei strengstem Ausschluß von Erschütterungen und Strömungen das Salz nach einigen Tagen in das reine Wasser wandert. Am Schlusse des Versuches findet sich überall dieselbe Konzentration.

Thomas Graham war nun einer der ersten Forscher, der in größerem Umfange und insbesondere in quantitativer Weise solche Diffusionsversuche anstellte. Der bedeutungsvollste Schritt, den Graham tat, bestand aber darin, daß er möglichst viele und möglichst verschiedenartige Substanzen auf ihr Diffusionsvermögen hin untersuchte. Bei diesen systematischen Experimenten fand er nun weitgehende quantitative Verschiedenheiten im Diffusionsvermögen der verschiedenartigen Lösungen. Während einige gelöste Stoffe, wie Salze, Säuren und Basen, gut meßbare, in der Tat



eine ganz beträchtliche Diffusionsgeschwindigkeit zeigten, konnte er bei anderen Lösungen, wie bei solchen des Leims, der Eiweißstoffe, aber auch der Kieselsäure oder des Aluminiumhydroxyds, keine oder nur überaus langsame Diffusion feststellen. Diese nicht oder nur schlecht diffundierenden Lösungen nannte nun Graham kolloide Lösungen, und dieses einfache Resultat wurde der Ausgangspunkt für die Begründung der Wissenschaft von den Kolloiden.

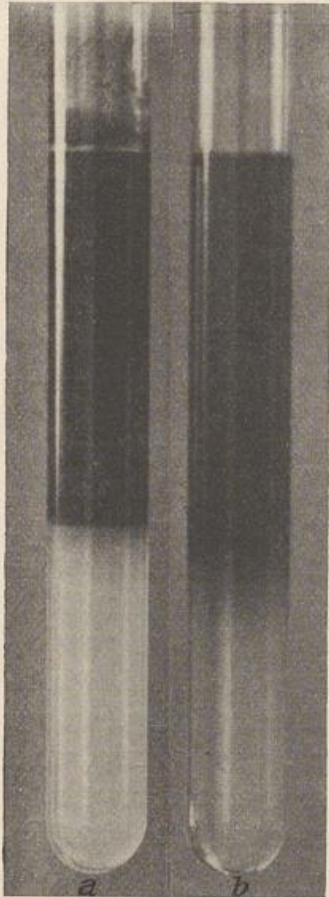


Fig. 1.

Diffusion eines Kolloids (a) und einer „echten“ Lösung (b) in Gelatine-Gallerte.

Es ist leicht einzusehen, daß quantitative Diffusionsversuche, bei denen die Lösung mit dem reinen Lösungsmittel überschichtet werden muß, ziemlich schwierig auszuführen sind, da irgendwelche Erschütterungen oder Strömungen infolge von Temperaturdifferenzen die Genauigkeit solcher Versuche erheblich beeinträchtigen werden. Besonders zur Demonstration vor einem größeren Kreise sind solche „freie“ Diffusionsversuche ziemlich ungeeignet. Es gibt indessen eine Möglichkeit, das Diffusionsvermögen von Lösungen in einer etwas stabileren Versuchsanordnung zu demonstrieren, deren Grundprinzip auch schon Graham bekannt war. Diese Versuchsanordnung beruht auf der Tatsache, daß die Diffusionsgeschwindigkeit in verdünnten Gallerten — aber nur in verdünnten — praktisch dieselbe ist wie bei sogenannter freier Diffusion. Ich habe Ihnen hier eine Reihe von Reagenzröhren vorgeführt (Dem.), deren untere Hälfte mit einer ca. 3%igen Gelatinegallerte gefüllt ist. Auf diese erstarrte Gallerte habe ich nun eine Anzahl gefärbter Lösungen gegossen und einige Tage lang hinein diffundieren lassen. Sie sehen z. B., daß die blaue Farbe des Kupfersulfats oder die gelbe der Pikrinsäure weit in die Gallerte eingedrungen ist, namentlich wenn man, wie ich es hier tue, die überstehende Flüssigkeit abgießt. Andererseits sehen Sie, daß in den Röhren, in denen ich kolloides Gold oder Silber, oder



Eisenhydroxyd, oder Kongorot usw. hineingegossen hatte, so gut wie nichts in die Gallerte eingedrungen ist. Hier haben Sie also in sehr deutlicher Weise das verschieden große Diffusionsvermögen verschiedener Lösungen, wie es Graham zuerst fand, demonstriert. Ich will auch gleich erwähnen, daß solche einfache Diffusionsversuche in Gallerten vielfach ausgezeichnete Dienste leisten beim Versuche, den kolloiden oder nichtkolloiden Charakter einer gegebenen Lösung kolloidanalytisch festzustellen.

Es gibt aber noch einen anderen Weg, der vielleicht noch bequemer über die Schwierigkeiten freier Diffusionsversuche hinweghilft und der in gewissem Sinne eine noch schärfere Unterscheidung zwischen diffundierenden und nichtdiffundierenden Lösungen gestattet. Vermutlich im Gedanken, die genannten Schwierigkeiten bei seiner systematischen Untersuchung zahlreicher Lösungen auszuschalten, verfiel Graham auf folgende Versuchsanordnung. Denken Sie sich zwischen einer Salzlösung und ihrem reinen Lösungsmittel irgendeine Membran eingeschaltet, die von dem Lösungsmittel benetzt resp. durchtränkt werden kann. Nehmen Sie z. B. ein Säckchen oder Röhrchen aus Pergamentpapier, wie ich es hier habe, füllen Sie die Lösung, die Sie untersuchen wollen, hinein und stellen Sie das ganze Röhrchen in ein Glas mit reinem Lösungsmittel (Fig. 2), dann könnte offenbar auch eine Diffusion durch das Pergamentpapier hindurch stattfinden, ohne daß so leicht wie bei einer freien Diffusion die Berührungsfläche zwischen Ausgangslösung und Lösungsmittel durch Erschütterungen usw. gestört werden würde. Solche durch die Einschaltung einer Membran gleichsam stabilisierte Diffusionsversuche stellte nun auch Graham an. Er gab diesem Verfahren sogar einen besonderen Namen, indem er die Diffusion von gelösten Stoffen durch Membranen hindurch als „Dialyse“ bezeichnete. Er fand ganz allgemein, daß bei freier Diffusion wandernde Stoffe auch durch solche Membranen hindurch diffundierten, während umgekehrt die nichtdiffusiblen Lösungen auch den Dialysator nicht passierten, so daß zur Unterscheidung dieser zwei Arten von Lösungen auch der meist viel einfachere dialytische Versuch angewendet werden konnte.

Ich habe noch zu erwähnen, daß natürlich nicht nur Pergamentpapier, sondern auch viele andere Häute, wie Schweinsblase oder Fischblase, Wursthäute, Rohrschläuche oder auch Kollodiumhäute usw., zu dialytischen Versuchen benutzt werden können. Auch andere Versuchsanordnungen, z. B. Glocken und Ringe, die unten



wie eine Trommel mit solchen Membranen bespannt sind, werden vielfach verwendet. Ich habe Ihnen einige solcher Dialysatoren mitgebracht, speziell zwei nach Graham konstruierte. Man kann sich auch selbst dialytische Membranen, z. B. aus Kollodium, herstellen; ein besonders einfaches Verfahren ist die Tränkung von Filtrierpapierhülsen mit Kollodiumlösung, deren Lösungsmittel man verdampfen läßt<sup>3)</sup>. —

Meine Herren, hier hätten wir ja schon zwei experimentelle Kennzeichen kolloider Lösung. Sie könnten sagen: Nun das ist ja

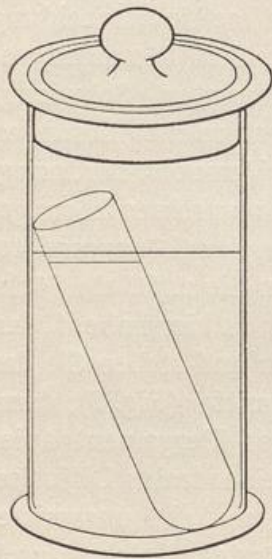


Fig. 2.

Dialysator zur Kolloid-analyse.

ziemlich einfach, kolloide Lösungen sind also weiter nichts als Lösungen, die nicht diffundieren und nicht dialysieren. Das wäre also bereits die experimentelle Definition kolloider Lösungen. — Es ist zweifellos richtig, daß wir hier zwei der wichtigsten experimentellen Charakteristika kolloider Lösungen vor uns haben. Bei näherem Zusehen ergibt sich indessen, daß diese zwei Kennzeichen zwar wichtig, aber allein nicht erschöpfend sind zur eindeutigen Kennzeichnung, und weiter zeigt eine nähere Überlegung, daß wir bei dieser Definition einige theoretische Voraussetzungen machen, die keineswegs so ohne weiteres bewiesen sind. Lassen Sie mich bitte auf den letzten Punkt zuerst eingehen.

Es handelt sich um den Begriff der „Lösung“, den wir in unserer eben gegebenen Definition auch auf die kolloiden Gebilde angewandt haben. Was verstehen wir unter einer Lösung? Sehen wir ab von allen speziellen Vorstellungen, die sich z. B. auf etwaige chemische Beziehungen zwischen Gelöstem und Lösungsmittel beziehen. Das was wir unter allen Umständen als charakteristisch für eine Lösung ansehen, ist die Tatsache, daß wir eine molekulare Zerteilung eines Stoffes in einem anderen vor uns haben. Gilt diese Definition auch für kolloide Lösungen? Haben wir auch hier „Moleküle“ in der Lösung schwimmen? Meine Herren, viele ältere Autoren und auch Graham selbst waren durchaus der Meinung, auch in kolloiden Lösungen molekulare Zerteilungen vor sich zu haben. Natürlich mußte irgendwie ein Unterschied zwischen den Molekülen



eines Kolloids und eines Nichtkolloids bestehen, der den großen Unterschied in der Diffusions- und Dialysefähigkeit der entsprechenden zweierlei Lösungen herbeiführte. Vielleicht die nächstliegende, wenn schon unbestimmteste Erklärungsmöglichkeit war die Annahme, daß für diesen physikalischen Unterschied ein ähnlicher Unterschied im Charakter der Moleküle verantwortlich zu machen wäre, wie wir ihn bei den Erscheinungen der sogenannten Allotropie finden. Sie wissen, daß z. B. Schwefel in mehreren physikalisch verschiedenen allotropen Modifikationen auftritt, als rhombischer oder hexagonaler Schwefel, als  $S_7$  oder  $S_8$  usw. In ähnlicher, vielleicht noch etwas unbestimmterer Weise stellten sich nun auch Graham und seine unmittelbaren Nachfolger den Unterschied in den Molekülen kolloider und nichtkolloider Lösungen vor. Ja Carey Lea, einer der bekanntesten amerikanischen Kolloidforscher, betitelte direkt seine Arbeiten über kolloide Metallösungen: Über neue allotrope Modifikationen des Silbers usw., und meinte hiermit neue kolloide Formen dieses Metalls.

Nehmen wir nun einmal an, daß diese Anschauung korrekt wäre und daß wir tatsächlich in kolloiden wie in den nichtkolloiden Lösungen reguläre Moleküle von nur etwas abweichenden physikalischen Eigenschaften hätten. In der Tat bestehen ja sonst außerordentlich viele Ähnlichkeiten zwischen kolloiden und gewöhnlichen molekularen Lösungen. So erscheinen z. B. viele kolloide Lösungen, wie hier das rote Gold, das Kongorot oder das Berlinerblau, dem bloßen Auge genau so klar wie eine molekulare Fuchsin- oder Kupfersulfatlösung (Dem.). Insbesondere aber teilen kolloide Lösungen die wichtige Eigenschaft gewöhnlicher molekularer Lösungen durch jede Art von Filtrierpapier, ja auch durch die meisten feineren Filter, wie Porzellan- und Tonkerzen, unzersetzt hindurchzulaufen. Ich kann Ihnen dies mit jedem der hier mitgebrachten Kolloide zeigen, z. B. mit kolloidem Gold oder kolloidem Indigo (Dem.). Diese und noch andere Erscheinungen demonstrieren zweifellos große Ähnlichkeiten und eine enge Verwandtschaft zwischen kolloiden und gewöhnlichen molekularen Lösungen.

Gestatten Sie, meine Herren, nun aber, daß ich Ihnen den folgenden Versuch vorführe, der Sie vielleicht an die Zeiten Ihres ersten qualitativ analytischen Chemiekurses erinnern wird. Ich habe hier eine gesättigte Quecksilbercyanidlösung und fälle durch Zugießen von Schwefelwasserstoffwasser das Quecksilbersulfid heraus (Dem.). Wie bekannt, entsteht ein dicker Niederschlag, der sich nach einigen Minuten abgesetzt haben wird und der durch ein ge-



wöhnliches Papierfilter abfiltriert werden kann (Dem.). Es läuft eine praktisch farblose Flüssigkeit ab. Ich mache nun denselben Versuch mit einer sehr verdünnten Zyanidlösung (Dem.). Sie wissen alle, auch hier muß sich festes Quecksilbersulfid abscheiden, da Quecksilbersulfid bekanntlich in Wasser resp. in einer verdünnten Lösung von Zyanwasserstoff nicht löslich ist (Dem.). Ich gieße nun die dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit ebenfalls durch ein Papierfilter: die jedem Analytiker bekannte unangenehme Erscheinung tritt ein, daß der Niederschlag durch das Filter läuft (Dem.). Was nun? Ist das in Wasser „notorisch“ unlösliche Quecksilbersulfid, das ich hier aus verdünnter Lösung ausgefällt habe, auch ein Kolloid? Wir wissen doch aber ganz genau, daß es ein Niederschlag, und zwar der Niederschlag eines festen Stoffes sein muß, da wir uns Quecksilbersulfid in Gegenwart von Wasser und bei Zimmertemperatur ja gar nicht anders vorstellen können und da wir bei nur etwas höheren Konzentrationen oder auch nur beim Stehenlassen oder beim Zusatz irgendwelcher Salze auch aus dieser braunen Flüssigkeit den festen Niederschlag erhalten, wie jeder Analytiker weiß. Auf der anderen Seite zeigt sich diese durch das Filter gegangene braune Flüssigkeit, die den Sulfidniederschlag enthalten muß, dem bloßen Auge gegenüber ganz genau so klar wie eine gewöhnliche filtrierte molekulare Lösung. Ja wir können auch Diffusions- und Dialyseversuche mit diesem feinverteilten Niederschlag anstellen, da er sich unter Umständen viele Tage lang hält. Unter den Ihnen bereits gezeigten Röhrchen mit Diffusionsversuchen befindet sich eins mit genau solch einem feinen Quecksilbersulfidniederschlag; wie Sie sehen, ist nichts von dem Niederschlag in die Gallerte hineingewandert. Auch hierin verhält sich also dieser Niederschlag ebenso wie ein Kolloid. Können wir aber auch hier noch von molekularer Zerteilung reden? Vielleicht sind auch all die anderen Kolloide, die wir hier vor uns haben, weiter nichts als nur besonders feine Niederschläge, vielleicht sind Kolloide überhaupt nichts anderes — die Idee ist nach diesem Versuche wirklich sehr naheliegend — als besonders feine Aufschwemmungen unlöslicher Stoffe, nichts anderes als sogenannte „mechanische“ Suspensionen oder Emulsionen, wie wir sie etwa auch durch langes Zerreiben und Schlämmen darstellen könnten? Sie sehen jedenfalls zunächst, daß allein das Unvermögen zu diffundieren und zu dialysieren nicht ein genügendes Kennzeichen zur Charakterisierung kolloider Lösungen ist; es ist ganz klar, daß auch auf-



geschwemmte feine Niederschläge nicht diffundieren und dialysieren werden.

Meine Herren, an diese eigenartigen Beziehungen zwischen Kolloiden und gewöhnlichen Lösungen einerseits, Kolloiden und mechanischen Zerteilungen andererseits, Beziehungen, die offenbar von allergrößter Bedeutung für die Frage nach der „Natur“ kolloider Lösungen sind, knüpft sich eine der interessantesten, wichtigsten und lebhaftesten Debatten in der Geschichte der Kolloidchemie. Auf der einen Seite versuchten Forscher kolloide Lösungen auf Grund der genannten Ähnlichkeiten den molekularen unterzuordnen und in Gegensatz zu den feinen Niederschlägen oder, behalten wir das Wort, zu den „mechanischen Zerteilungen“ zu stellen. Auf der anderen Seite betonte die andere Partei der Kolloidforscher die Ähnlichkeiten zwischen mechanischen Zerteilungen und Kolloiden und trennte diese zwei Arten von Gebilden ihrerseits ab von den gewöhnlichen molekularen Lösungen, wie etwa folgendes Schema zeigt.

Mechanische Zerteilungen — Kolloide — molekulare Lösungen.

Es entstanden mit anderen Worten zwei verschiedene dualistische Klassifikationen dieser dreierlei Gebilde, der mechanischen Zerteilungen, der Kolloide und der „echten“ Lösungen, die alle beide das Bestreben hatten, zwei von diesen Klassen zusammenzufassen und in Gegensatz zu der dritten zu stellen. Es ist überaus interessant, zu verfolgen, wie dieser Streit hin und her wogte und wie abwechselnd bald die eine und bald die andere Partei nun ein endgültiges scharfes Unterscheidungsmerkmal für die von ihr vertretene Klassifikation glaubte gefunden zu haben. Aufschwemmungen, gröbere Niederschläge sind z. B. trüb, während viele Kolloide, wie Sie sahen, dem bloßen Auge klar erscheinen. Schon Faraday verwandte aber eine spezielle Beleuchtungsanordnung, auf die wir morgen zu sprechen kommen, die viel feinere Trübungen zu erkennen gestattete und wies nach, daß z. B. auch rotes kolloides Gold getrübt sein kann. Die Vertreter der sogenannten Heterogenitätstheorie führten diese Tatsache an als charakteristisch für Niederschläge und Kolloide im Gegensatz zu echten Lösungen. Daraufhin wurde aber gezeigt, daß auch z. B. sorgfältigst gereinigte konzentrierte Zuckerlösungen ebenfalls mit der Faradayschen Methode eine Trübung ergaben. Auf der anderen Seite war es bekannt, daß man jedenfalls in typischen filtrierten Kolloiden unter dem Mikroskop keine Einzelteilchen mehr



erkennen konnte, und die Vertreter der anderen Partei, der sogenannten Homogenitätstheorie der Kolloide, sahen diese Tatsache als Stütze ihrer Auffassung und als Demonstration der engen Verwandtschaft zwischen kolloiden und gewöhnlichen molekularen Lösungen an. Es ist sehr bemerkenswert, daß es ein Vertreter dieser letzteren Partei, R. Zsigmondy, war, dem es gelang, auf optischem Wege die Einzelteilchen auch in typischen Kolloiden nachzuweisen und somit die Hinfälligkeit wiederum dieser Einteilungen zu demonstrieren.

Noch viel bemerkenswerter, meine Herren, ist aber der Umstand, daß dieser Streit um eine dualistische Klassifikation der aufgezählten Gebilde noch heute nicht entschieden ist, und am allerinteressantesten erscheint schließlich die Tatsache, daß sich praktisch kein einziger Kolloidforscher heute mehr um die dualistische Klassifikation der Kolloide streitet! Die genannte Diskussion ist einfach von der Tagesordnung verschwunden. Warum? — Weil die moderne Kolloidchemie gelehrt hat, daß es keine scharfen Unterschiede zwischen mechanischen Zerteilungen, kolloiden und molekularen Lösungen gibt, weil wir im Gegenteil jetzt wissen, daß vollkommen kontinuierliche Übergänge existieren sowohl zwischen groben mechanischen Zerteilungen und kolloiden Lösungen als auch zwischen kolloiden und molekularen Lösungen. Der Streit um die dualistische Klassifikation der Kolloide ist verschwunden, weil man erkannt hat, daß es sehr viel zweckmäßiger und fruchtbarer ist, mechanische Zerteilungen, kolloide und molekulare Lösungen unter einem einheitlichen Gesichtspunkt zu betrachten, ihre Gemeinsamkeiten hervorzuheben und erst von diesen gemeinsamen Eigenschaften aus ihre speziellen Eigentümlichkeiten zu beschreiben.

Es ist dies vielleicht das wichtigste Resultat der ganzen neueren Kolloidchemie, was ich Ihnen soeben mitgeteilt habe. Allerdings bin ich heute nur in der Lage, Ihnen zu sagen, daß die Annahme der Kontinuität der drei genannten Klassen von Gebilden eine experimentell vielfach begründete Tatsache ist. Sie müssen mir dies einstweilen glauben. Ich werde aber die nächste Vorlesung zum größten Teile dazu verwenden, Ihnen an einzelnen Beispielen die Berechtigung dieses Schlusses zu zeigen.

Was sind nun die Gemeinsamkeiten von aufgeschwemmten



Niederschlägen und von kolloiden Lösungen wie von molekularen Lösungen?

Um es kurz zu sagen: In allen den genannten Gebilden ändern sich die physikalischen und chemischen Eigenschaften periodisch

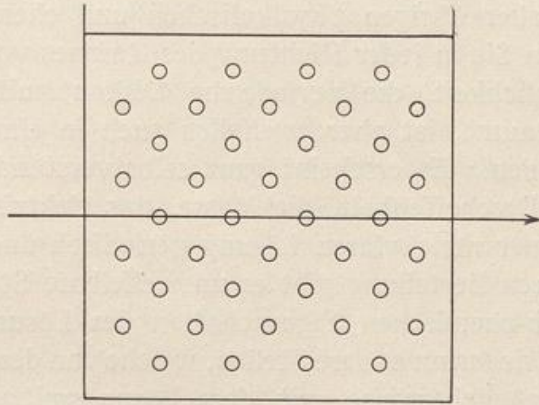


Fig. 3.

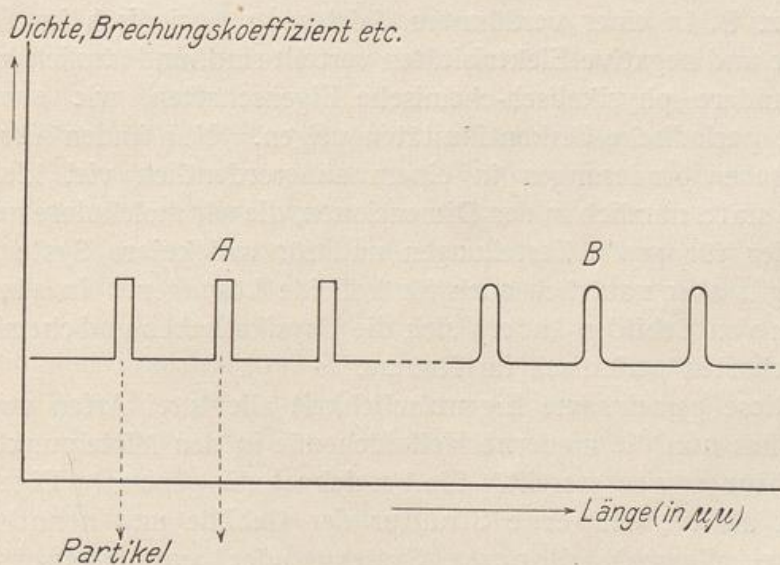


Fig. 4.

Schema zur Veranschaulichung des Begriffes der „dispersen Systeme“.

im Raume. Denken Sie sich etwa eine Suspension von Quarzkörnchen im Wasser. Wenn Sie jetzt mit irgendeinem Instrument z. B. die Änderungen des Brechungskoeffizienten untersuchen würden, wie sie in einer solchen Suspension auftreten, und die gefundenen Werte graphisch veranschaulichen würden, so ergäbe sich etwa eine



Kurve von folgender Gestalt (siehe Fig. 3 und 4). Sie würden periodisch im Raume abwechselnd eine Zunahme und dann wieder eine Abnahme des Brechungskoeffizienten finden, je nachdem Sie auf ein Quarzkörnchen treffen, oder wieder in das Medium hineinkommen. Einen solchen periodischen Wechsel, nicht nur des Brechungskoeffizienten, sondern auch aller übrigen physikalischen und chemischen Eigenschaften würden Sie in jeder Richtung des Raumes vorfinden. Diese selbe Eigentümlichkeit, die periodische Diskontinuität der Eigenschaften im Raume, ist aber zweifellos auch in einer molekularen Lösung vorhanden. Es erscheint ganz selbstverständlich, daß z. B. die chemische Beschaffenheit, die Masse, das elektrische Verhalten sich auch in einer molekularen Lösung periodisch ändert. Auch in jeder molekularen Zerteilung gibt es unzweifelhaft Stellen, in denen die physikalisch-chemischen Eigenschaften des Lösungsmittels vorherrschen, und wiederum andere Stellen, welche von den Eigenschaften der gelösten, möglicherweise mit dem Lösungsmittel verbundenen Molekeln charakterisiert sind. Wir wissen, daß in einem Elektrolyten, z. B. in einer verdünnten Salzlösung, periodisch im Raume positive und negative Elektrizitäten verteilt sind, und ähnlich müssen auch andere physikalisch-chemische Eigenschaften, wie etwa die Dichte, periodische Diskontinuitäten zeigen. Nur finden hier diese periodischen Änderungen in einem außerordentlich viel kleineren Raume statt, nämlich in den Dimensionen, die wir molekulare nennen. Was hier für grobe Zerteilungen und für molekulare Systeme zutrifft, gilt aber natürlich auch für kolloide Lösungen. In allen drei Klassen von Gebilden ändern sich die physikalischen und chemischen Eigenschaften periodisch im Raume.

Diese gemeinsame Eigentümlichkeit aller drei Arten von Gebilden hat nun die moderne Kolloidchemie in den Mittelpunkt ihrer Betrachtungsweise gestellt. Sie bezeichnet die genannte Eigentümlichkeit als die disperse Struktur der Gebilde und nennt solche Systeme allgemein disperse Systeme oder auch Dispersoide. Ein disperses System ist also ein Gebilde, dessen Eigenschaften sich periodisch im Raume ändern, — weiter nichts. Sie sehen — ich spreche hier zu den Physikochemikern unter Ihnen —, daß diese Definition sehr viel allgemeiner ist als etwa der Begriff der „Mehrfasigkeit“ oder „Heterogenität“. Wenn man von einem mehrphasigen System spricht, wie es z. B. eine Aufschwemmung von Quarzpartikelchen bestimmt ist, so meint man damit, daß sich eine ganze Anzahl von Eigenschaften gleichzeitig ändert; in der Tat



sämtliche physikalische und chemische Eigenschaften pflegen sich praktisch zu ändern, wenn man von einer Phase in die andere übergeht. Der Begriff der Dispersität macht aber gar keine Voraussetzungen weder über die Art, noch über die Anzahl der Eigenschaften, welche sich im Raume ändern. Ja wenn Sie daran denken, daß z. B. Röntgenstrahlen usw. aufgefaßt werden wesentlich als Systeme oszillierender kleiner Elektrizitätsmengen oder elektrischer „Quanten“, der Elektronen, so sehen Sie, daß es disperse Systeme gibt, die fast nur aus einer einzigen Energieart aufgebaut sind <sup>4)</sup>. Der Begriff des dispersen Systems gilt also sowohl für sogenannte „heterogene“ als auch für sogenannte „homogene“ Systeme, wie es molekulare Lösungen vom phasentheoretischen Standpunkte aus sind. Er besagt viel weniger als der Begriff der Heterogenität, aber er enthält auf der anderen Seite mehr als der Begriff der Homogenität. — Soviel über den wichtigen Begriff des dispersen Systems. Vielleicht mutet diese ganze Erörterung Sie als etwas reichlich theoretisch an. Ich glaube aber, daß Sie bald selbst erkennen werden, wie klärend diese Abstraktion auf die uns interessierenden Fragen wirkt und wie fruchtbare und auch wie spezielle Anwendungen wir aus diesem allgemeinen Begriffe ziehen können.

Grobe Zerteilungen, kolloide Lösungen und molekulare Lösungen zeigen also alle drei die Eigentümlichkeit der dispersen Beschaffenheit und können damit alle drei unter dem Begriff der dispersen Systeme zusammengefaßt werden. Alle Grenzstreitigkeiten, wie sie die dualistischen Klassifikationsversuche der Kolloide hervorgerufen haben, fallen auf diese Weise sofort weg. Worin unterscheiden sich nun aber diese drei Arten von dispersen Systemen untereinander? Offenbar in erster Linie durch den Grad dieser periodischen Änderungen in ihnen, durch die verschieden große Anzahl von Perioden, welche die Eigenschaften in einem gegebenen Einheitsvolum durchmachen. Es ist ersichtlich, daß dieser Grad der Periodizität, der Dispersitätsgrad, wie ihn die neuere Kolloidchemie nennt, zunimmt, wenn wir von groben Zerteilungen über die Kolloide zu den molekularen Lösungen kommen, wie das folgende Schema <sup>5)</sup> es zeigt.

#### Disperse Systeme

grobe Zerteilungen — Kolloide — molekulare Lösungen

zunehmender Dispersitätsgrad →

In den molekularen Systemen ist diese „Zerteilung“ der physikalischen und chemischen Eigenschaften am höchsten, in den groben



Aufschwemmungen am geringsten. Molekulare Systeme gehören zu den höchstdispersen Gebilden, mechanische Zerteilungen zu den grobdispersen Systemen, während kolloide Lösungen offenbar eine Mittelstellung zwischen diesen beiden Extremen einnehmen. Es liegt aber augenscheinlich nicht der geringste Grund zu der Annahme vor, daß der Dispersitätsgrad etwa zwischen grobdispersen und kolloiden Systemen oder zwischen kolloiden und molekularen Systemen einen plötzlichen Sprung erleiden sollte. Im Gegenteil kann man sich nicht nur theoretisch Systeme von allen möglichen Dispersitätswerten vorstellen, sondern man kann gar keinen Grund gegen die Annahme vorbringen, daß auch in der Natur disperse Systeme von jedem beliebigen Dispersitätsgrade auftreten können. Diese Folgerung entspricht aber gerade der Erfahrung, wie ich Ihnen schon sagte und wie ich Ihnen in der nächsten Vorlesung noch näher schildern werde. Wir kennen in der Tat disperse Systeme von jedem beliebigen Dispersitätsgrade innerhalb der angedeuteten Grenzen.

Vielleicht ist es ganz zweckmäßig, diese Tatsache der Existenzmöglichkeit von Systemen des allerverschiedensten Dispersitätsgrades durch ein paar Demonstrationen zu fixieren. Ich habe hier z. B. eine Reihe von Schwefelpräparaten (Dem.). In dieser ersten Flasche sehen Sie die bekannten großen gelbgrünen Kristalle. Hier wird man kaum noch von einem dispersen System reden; jedenfalls handelt es sich um ein äußerst grobdisperses System. Hier in der zweiten Flasche haben Sie Stangenschwefel, bekanntlich ein kristallinisches Präparat, dessen Einzelteilchen bereits schon so hoch dispers sind, daß Sie sie nur schwer mit bloßem Auge unterscheiden können. Die dritte Flasche enthält Schwefelblumen, wie Sie wissen unterkühlte Schwefeltröpfchen, die Bruchteile eines Millimeters groß, mit anderen Worten, von mikroskopischem Dispersitätsgrade sind. Hier zeige ich Ihnen kolloiden Schwefel in einem wäßrigen „Dispersionsmittel“. Es ist eine milchige Flüssigkeit, die sich nur sehr langsam absetzt. Würden Sie einen Tropfen von der überstehenden Flüssigkeit unter das Mikroskop bringen, so würden Sie keinerlei Teilchen mehr unterscheiden können. Dieses Schwefelsystem ist also noch höher dispers als das vorher gezeigte. Die fünfte Flasche enthält ein weiteres, zum größeren Teile kolloides Schwefelpräparat, Schwefel, der in Benzol aufgelöst worden ist. Es stellt eine kaum mehr getrübbte gelbliche Flüssigkeit dar, die vermutlich noch höherdispers ist als der wäßrige kolloide Schwefel <sup>6)</sup>, und hier in der sechsten



Flasche haben Sie endlich molekular dispersen Schwefel, die wohlbekannte Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff.

Sie sehen also, wie ein und derselbe Stoff in allen möglichen Dispersitätsgraden auftreten kann. Natürlich können Sie sich auch irgendwelche andere Stoffe in derartigen verschiedenen Dispersitätsgraden vorstellen. Denken Sie z. B. an kristallisiertes Kochsalz, an das höherdisperse gemahlene sogenannte Tafelsalz, an die kolloiden Kochsalzpräparate, die ich Ihnen bereits zeigte und schließlich an eine gewöhnliche molekulare Kochsalzlösung.

Gleichzeitig sehen Sie nun aber auch, wie durch die Einführung des Begriffes der dispersen Systeme sich unser Hauptproblem, die Stellung kolloider Lösungen zu molekularen Lösungen einerseits und zu groben Zerteilungen andererseits, auf das einfachste löst. Wir haben eine kontinuierliche Reihe von Gebilden vor uns, und es erscheint zunächst als vollkommen willkürlich, bei welchen Werten des Dispersitätsgrades wir unsere Trennungslinien zwischen den drei Klassen von dispersen Systemen ziehen. Wir können jedenfalls theoretisch nicht vorher sagen, welche speziellen Dispersitätswerte charakteristisch für die eine oder die andere Klasse sind, und wir könnten z. B. eine nach Dezimalen der Längeneinheit gewählte Einteilung vornehmen. Indessen ergeben sich aus praktischen Gründen gewisse Zahlenwerte, die für eine solche Einteilung besonders geeignet erscheinen. Es sind dies Dispersitätswerte, bei denen die einzelnen Untersuchungsmethoden disperser Systeme entweder ihre Leistungsgrenze erreicht haben, oder aber zuerst mit Vorteil angewendet werden können.

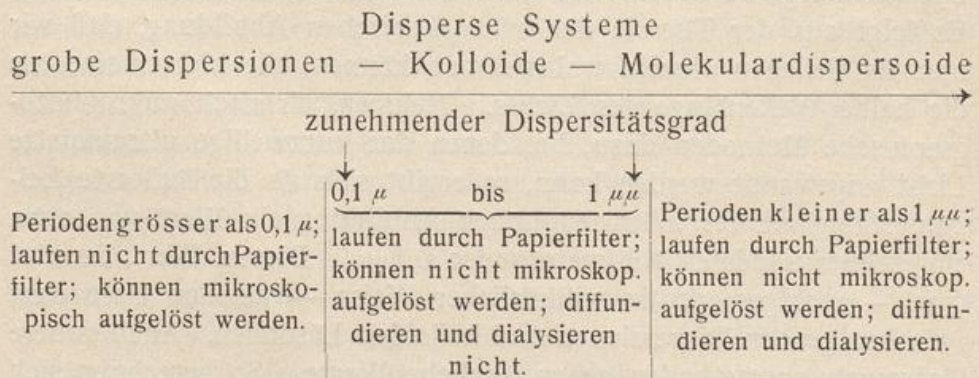
Eine praktische Grenze zwischen grobdispersen und kolloiden Systemen ergibt sich z. B. aus der Leistungsfähigkeit des Mikroskops. Es folgt aus der Theorie der mikroskopischen Abbildung, daß wir niemals Teilchen einzeln wahrnehmen können, die kleiner sind als die halbe Wellenlänge des Lichts. Nehmen wir noch mikrographische Methoden dazu, bei denen das kurzwellige ultraviolette Licht angewandt werden kann, so ergibt sich als die äußerste Leistungsfähigkeit der mikroskopischen Abbildung ein Wert von etwa ein zehntausendstel Millimeter oder  $0,1 \mu$ . Diesen Wert benutzt man — wohlgerneht in willkürlicher Weise — als den Grenzwert zwischen groben Dispersionen und kolloiden Lösungen. Auch andere Untersuchungsmethoden geben ähnliche Werte. So berechnen sich z. B. die Poren von Filtern zu ähnlichen Werten. Das feinste gehärtete Filtrierpapier Nr. 602 von Schleicher und Schüll hat



etwa einen Porendurchmesser von  $1 \mu$ ; Filterkerzen aus Ton oder Porzellan einen solchen von etwa  $0,2-0,4 \mu$ . Es sind dies also Werte von fast derselben Größenordnung wie die der mikroskopischen Leistungsfähigkeit. In entsprechender Weise sieht man es als charakteristisch an, daß typische kolloide Lösungen durch die genannten Filter hindurchgehen, während grobe Dispersionen beim Filtrieren getrennt werden.

Fragen wir auf der anderen Seite nach einem Grenzwert zwischen kolloiden und molekulardispersen Lösungen, so können wir zunächst die Physikochemiker nach den Dimensionen der Moleküle fragen. Auf verschiedenen Wegen, die ich hier nicht näher erörtern kann, ergibt sich aus den Berechnungen der Physiker und Chemiker ein Wert von etwa einem Zehnmillionstel bis zu einem Millionstel Millimeter ( $= 0,1-1 \mu\mu$ ) für die Dimensionen typischer Moleküle. Für ein sehr großes Molekül wie das der Stärke hat man z. B. einen Durchmesser von  $5 \mu\mu$  berechnet. Nun zeigt aber, wie bekannt, die Stärke in Wasser bereits deutliche kolloide Eigenschaften, so daß der genannte Wert praktisch schon in das Gebiet der kolloiden Dimensionen hineinfällt. Auf der anderen Seite gibt es gewisse kolloidchemische Methoden z. B. optischer Art, auf die wir später noch einzugehen haben werden, deren Leistungsfähigkeit ebenfalls ungefähr bei einem Millionstel Millimeter aufhört. Man ist daher übereingekommen, etwa bei einem Millionstel Millimeter, wiederum natürlich in willkürlicher Weise, die Grenze zwischen kolloiden und molekularen Dispersoiden zu setzen.

Das Dispersitätsgebiet der Kolloide ergibt sich also aus diesen Festsetzungen zwischen den Grenzwerten von einem Zehntausendstel und einem Millionstel Millimeter, wie folgendes Schema zeigt.



Disperse Systeme innerhalb dieser Dispersitätsgrenzen bezeichnen wir als typische Kolloide. Immer wieder sei aber betont,



daß es sich hier um weitgehend willkürliche Festsetzung handelt und daß Übergangssysteme jeden beliebigen Dispersitätsgrades existieren sowohl zwischen Kolloiden und groben Dispersionen als auch zwischen Kolloiden und molekulardispersen Lösungen.

Meine Herren, hiermit sind wir nun endlich in der Lage, eine Antwort auf unsere eingangs gestellte Hauptfrage zu geben: Was sind Kolloide? Nach den Ergebnissen der modernen Kolloidchemie gehören Kolloide zusammen mit mechanischen Zerteilungen und molekularen Lösungen zu den dispersen Systemen. Sie unterscheiden sich von den genannten Gebilden durch die speziellen Werte ihres Dispersitätsgrades, der in typischen Fällen zwischen einem Zehntausendstel und einem Millionstel Millimeter variiert. Dies ist die theoretische Definition der Kolloide. In experimenteller Hinsicht — und damit erhalten wir die Antwort auf die anderen beiden Fragen nach den objektiven Kennzeichen dieser Gebilde — in experimenteller Hinsicht unterscheiden sich Kolloide von groben Dispersionen dadurch, daß sie im Gegensatz zu den letzteren nicht mehr mikroskopisch auflösbar sind, daß sie durch gewöhnliche Filter hindurchlaufen, was letztere nicht tun usw. Von molekulardispersen Systemen andererseits unterscheiden sich Kolloide dadurch, daß erstere diffundieren und dialysieren, Kolloide aber nicht. Sollten Sie, meine Herren, aber die Gelegenheit haben, diese moderne Definition der Kolloide einmal irgendwie zu benutzen oder anzuführen, so vergessen Sie bitte nicht, noch den folgenden Satz hinzuzufügen: Es gibt aber alle Übergangssysteme sowohl zwischen Kolloiden und groben Dispersionen als auch zwischen Kolloiden und molekulardispersen Lösungen. Die Kolloide stellen nur ein aus praktischen Gründen abgegrenztes Gebiet aus der kontinuierlichen Reihe verschieden disperser Systeme dar. —

Wenn das nun wirklich wahr ist, was ich Ihnen hier über die Stellung der Kolloide innerhalb des großen Gebietes der dispersen Systeme berichte, so ergibt sich aus dieser Auffassung der Kolloide sofort eine Reihe höchst bedeutsamer Konsequenzen. Wenn es wirklich wahr ist, daß Kolloide „weiter nichts“ sind als disperse Systeme von einem besonderen submolekularen Dispersitätsgrade, so sollte zunächst jeder beliebige Stoff in kolloidem Zustande



auftreten resp. in den kolloiden Zustand versetzt werden können. Denn man kann zum mindesten theoretisch sich für jeden Stoff einen anderen denken, in dem der erstere sich nicht freiwillig molekular auflöst. Für jeden Stoff ist theoretisch ein Dispersionsmittel denkbar, in dem er z. B. bei unmittelbarer Berührung seinen Zerteilungszustand nicht ändert, in dem er im gewöhnlichen Sinne des Wortes unlöslich ist. Sie sehen vermutlich selbst, wie ausgezeichnet die Erfahrung mit dieser Schlußfolgerung übereinstimmt. Ich habe Ihnen hier eine ziemlich große Anzahl von kolloiden Präparaten mitgebracht, ich sagte Ihnen, daß es noch viele Hunderte anderer Kolloide gebe, und ich berichtete Ihnen schließlich, daß es sich als praktisch unmöglich herausgestellt hat, eine einigermaßen vollständige Liste aller Kolloide aufzustellen. Dieses rein induktive Ergebnis aber ist offenbar die denkbar beste Bestätigung für den aus der Lehre von den dispersen Systemen folgenden Schluß, daß jeder Stoff in kolloidem Zustande auftreten kann, oder daß, wie es der russische Forscher P. P. von Weimarn formuliert hat, der kolloide Zustand ein allgemein möglicher Zustand der Materie ist.

Unser Schema der dispersen Systeme ermöglicht uns aber, sogar ganz allgemein die Wege anzugeben, auf welchen es möglich ist, einen gegebenen Stoff in den kolloiden Zustand zu bringen. Es ergibt sich aus diesem Schema mit anderen Worten eine allgemeine Charakterisierung sämtlicher möglicher Herstellungsmethoden von Kolloiden und gleichzeitig eine Klassifikation dieser Methoden. Nach diesem Schema gibt es offenbar zwei allgemeine Wege, einen Stoff in den kolloiden Zustand zu bringen. Entweder beginnt man mit nicht- oder grobdispersen Systemen und erhöht auf irgendeine Weise den Dispersitätsgrad des Gebildes so lange, bis man in das Gebiet der kolloiden Dimensionen hineingelangt ist. Solche Methoden der Kolloidsynthese nennt man Dispersionsmethoden. Oder aber man beginnt umgekehrt mit einem molekularen System und läßt die Moleküle des Stoffes, den man in kolloidem Zustande zu haben wünscht, auf irgendeine Weise wachsen, das heißt sich verbinden, aggregieren, kondensieren usw., so lange, bis der entstehende Niederschlag gerade die kolloiden Dimensionen erreicht hat. Dann unterbricht man den Wachstumsprozeß der Moleküle. Diese Methoden nennt man Kondensationsmethoden.

Es ist nun von großer Wichtigkeit, sich zu vergegenwärtigen, daß es sehr viel verschiedene Methoden oder noch allgemeiner Energie-



arten gibt, mit deren Hilfe man einen Stoff entweder dispergieren, oder aber seine Moleküle kondensieren kann. Sowohl mit Hilfe mechanischer Energien als auch mittels chemischer und elektrischer Energie, ja auch durch die Anwendung von Wärme und Licht lassen sich Kolloide herstellen. Bei der übergroßen Reichhaltigkeit dieser Mittel kann ich Ihnen nur einige wenige Beispiele aufzählen, resp. zeigen, und zwar möchte ich Ihnen eine chemische Kondensationsmethode und eine elektrische Dispersionsmethode vorführen. Wie gesagt, sind dies nur zwei Beispiele aus vielen Hunderten von Möglichkeiten.

Ein besonders interessantes Kolloid ist das kolloide Gold — wie ich Ihnen bereits zeigte, eine intensiv rot, violett oder blau gefärbte Flüssigkeit. Dieses kolloide Gold stellten schon die Alchimisten her durch Reduktion der Goldsalzlösungen mit allerlei organischen Substanzen, z. B. mit Harn. Warum sie allerdings derartige Präparate mit dem Namen „Trinkgold (Aurum potabile)“ bezeichneten, ist nicht ganz verständlich. B. J. Richter und M. Faraday in der letzten Arbeit, die wir überhaupt von diesem Forscher haben, und viele andere Gelehrte haben dieses disperse System näher untersucht. Um nun mit einer chemischen Kondensationsmethode das Gold in den kolloiden Zustand überzuführen, gehe ich hier von einer molekular- resp. sogar iondispersen Lösung von Goldchlorid aus, die ich vorher mit Natriumbikarbonat gegen Lackmus neutralisiert habe. Meine Aufgabe ist nun offenbar die Reduktion des Goldchlorids zu metallischem Golde; dabei muß ich aber den Versuch so leiten, daß der entstehende Niederschlag von metallischem Gold so hochdispers ist, daß er die für Kolloide charakteristischen Dimensionen nicht überschreitet. Wie Sie wissen, kann Goldchlorid mit Hilfe der verschiedenartigsten Substanzen besonders organischer Natur reduziert werden. Sie brauchen nur Ihren Finger hineinstecken, er wird ziemlich echt blauviolett mit kolloidem Gold gefärbt, das durch die Reduktionswirkung der Hautsubstanzen entsteht. Nun finden Sie häufig in der Kolloidliteratur, daß die Herstellung einigermaßen beständiger Goldkolloide ein sehr delikates Unternehmen ist, zu dem nicht nur außerordentlich reines destilliertes Wasser nötig ist, sondern auch bestimmte quantitative Verhältnisse genau eingehalten werden müssen. Berücksichtigt man diese Umstände nicht, so pflegt man nur gelegentlich rein rotes Gold, meist aber violette und blaue Farben zu erhalten. Ich möchte Ihnen nun hier eine Methode zeigen, die ausnahmslos und auch bei eiliger quali-



tativer Ausführung rotes kolloides Gold ergibt. Ich gieße in diesen kleinen Erlenmeyerkolben mit ca. 100 cm gewöhnlichem destillierten Wasser ein paar Tropfen einer 1%igen neutralisierten Goldchloridlösung und füge nach dem Umschütteln ebenfalls einige Tropfen einer sehr verdünnten Lösung von Tannin in Wasser (etwa 0,1%) hinzu. Es kommt gar nicht auf genauere Mischungsverhältnisse an, nur darf ich nicht allzuviel Goldchlorid und Tannin nehmen; die fertige Mischung muß praktisch farblos sein (Dem.). Ich erhitze nun diese Flüssigkeit, was natürlich 1–2 Minuten dauert, über dem Bunsenbrenner unter ständigem Bewegen. Sie sehen, wie noch vor dem Kochen das Gemisch eine rein kirschrote Färbung annimmt. Ich kann jetzt ruhig auch noch mehr Goldchlorid, oder wenn nötig, Tannin zusetzen und hiermit bei weiterem Erwärmen der Lösung eine fast schwarzrote Färbung erzielen. Übrigens gelingt der Versuch häufig auch mit ganz gewöhnlichem Wasserleitungswasser <sup>7)</sup>.

Vielleicht interessiert es Sie auch, zu erfahren, wie man das blaue und violette Gold herstellt. Eine Methode, die ebenso sicher zum blauen Gold führt wie die eben gezeigte zum roten, besteht in dem Zusatz einiger Tropfen einer ebenfalls sehr verdünnten Lösung von Phenylhydrazinchlorhydrat zu einer verdünnten neutralisierten Goldchloridlösung. Es tritt fast momentan eine Blaufärbung auf, wenn ich genügend Reduktionsmittel zugesetzt habe (Dem.). Füge ich zu wenig hinzu, so wird die Farbe nur violett; nehme ich zu konzentrierte Lösungen, so wird das Gold leicht schwarzblau resp. auch grünschwarz. Es ist dann nicht mehr kolloid, sondern fällt als ein mikroskopischer Niederschlag aus <sup>8)</sup>.

Dies sind also chemische Kondensationsmethoden; wir gehen aus von molekulardispersen Systemen, setzen die Goldmoleküle frei und lassen sie zu größeren Komplexen sich vereinigen. Dabei wählen wir aber solche Versuchsbedingungen, bei denen diese Niederschlagsbildung nicht zu einem grobdispersen Niederschlag führt, sondern stehen bleibt, sowie die Kondensation die kolloiden Dimensionen erreicht hat. Welches sind nun diese Versuchsbedingungen, die ich zu diesem Zwecke einzuhalten habe?

Sie werden schon selbst gesehen haben, daß ich die Niederschlagsbildung in außerordentlich verdünnten Lösungen vorgenommen habe. Auch als ich Ihnen früher den Versuch über die kolloide Quecksilbersulfidfällung zeigte, betonte ich, daß wir in der Regel nur bei der Fällung sehr verdünnter Lösungen Niederschläge



bekommen, die durch das Filter laufen. Durch die Anwendung großer Mengen von Lösungsmittel wird also z. B. die Herstellung kolloider Niederschläge ermöglicht. Ich habe Ihnen hier noch ein Beispiel vorgeführt, das Ihnen diese Abhängigkeit des Dispersitätsgrades des Niederschlags von der Konzentration der reagierenden Lösungen demonstriert. Ich habe in diesem ersten Standglas zwei sehr verdünnte Lösungen von Eisenchlorid und Ferrozyankalium zusammengegossen. Der entstehende Niederschlag von Berlinerblau ist so hoch dispers — er ist in der Tat kolloid, daß die Flüssigkeit zwar intensiv blau gefärbt, indessen dem bloßen Auge noch völlig klar erscheint (Dem.)<sup>9)</sup>. Im zweiten Zylinder habe ich nun etwas konzentriertere Lösungen zusammengegeben; Sie sehen, wie sich ein voluminöser dunkelblauer Niederschlag abgesetzt hat und ein nur schwach gefärbtes Dispersionsmittel über dem Niederschlag steht. Zweifellos nimmt also der Dispersitätsgrad ab, die Teilchengröße des Niederschlags zu mit steigender Konzentration der reagierenden Lösungen. Nun habe ich aber hier zwei noch konzentriertere, nämlich praktisch gesättigte Lösungen der zwei genannten Stoffe. Wenn ich nun diese zwei Flüssigkeiten zusammengieße<sup>10)</sup> und mit einem Glasstab umrühre (Dem.), so nehmen Sie zunächst eine sehr bemerkenswerte äußere Erscheinung wahr. Die zwei Flüssigkeiten erstarren beim Umrühren zu einer käsigen Paste, die so steif ist, daß ich den Zylinder umkehren kann, ohne daß etwas herausläuft (Dem.). Ich bitte, sich daran zu erinnern, daß diese Paste aus zwei vollkommen beweglichen Flüssigkeiten von nicht einmal übertrieben großer Viskosität entstanden ist. Nun kann ich aber noch folgenden Versuch machen: Wenn ich etwas von diesem dicken Niederschlag in ein größeres Volum von destilliertem Wasser bringe (Dem.), so entsteht wiederum eine klare blaue Flüssigkeit, die ziemlich stabil ist und ebenfalls ein Kolloid darstellt, wie Sie sich durch den Filtrierversuch überzeugen können (Dem.). Es scheint also, als ob bei Verwendung extrem konzentrierter Reaktionsgemische die Teilchengröße des Niederschlags wieder abnimmt. Dies ist nun in der Tat der Fall, wie wiederum P. P. von Weimarn ausführlich gezeigt hat. Die gröbstkörnigen Niederschläge erhält man bei mittleren Konzentrationen, während die Teilchengröße sowohl in großen Verdünnungen als auch in sehr hohen Konzentrationen wieder abnimmt. Eine Kurve, welche die Abhängigkeit der Teilchengröße von der Konzentration der reagierenden Lösungen darstellt, würde also bei mittleren Konzentrationen ein Maximum zeigen, etwa nach Art der folgenden Figur (Fig. 5).



Bei der Wichtigkeit dieses Weimarnschen Gesetzes für sämtliche chemische Kondensationsmethoden der Kolloidsynthese möchte ich Ihnen eine Reihe von Mikrophotogrammen zeigen, welche Ihnen die geschilderte Abhängigkeit unmittelbar vor Augen führt (Dem.)<sup>11)</sup>. Es handelt sich um die Entstehung von Bariumsulfatniederschlägen, wie man sie durch Zusammengießen von Bariumcyanid- und Mangansulfatlösungen nach P. P. von Weimarn erhält. Ich werde mit den Resultaten in den verdünntesten Lösungen beginnen und allmählich zu den höherkonzentrierteren übergehen. Das erste Bild (Tafel I, Fig. A) zeigt die Photographie eines Niederschlags, der beim Vermischen von Lösungen mit einem Gehalt von etwa  $\frac{1}{2000}$  Normalität erhalten wurde. Sie sehen, wie ich hoffe, nichts. Das ist gerade das, was ich

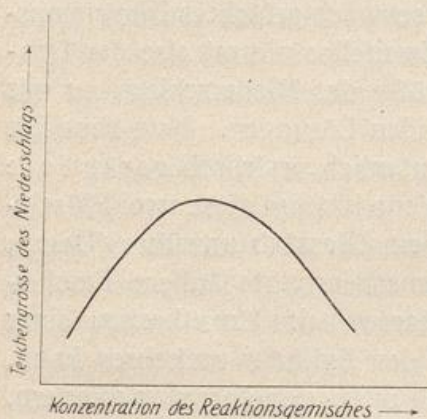


Fig. 5.

Einfluß der Reaktionskonzentration auf die Teilchengröße des Niederschlags.

Ihnen zeigen wollte. In diesen Konzentrationen erhalten wir nämlich einen kolloiden Niederschlag von Bariumsulfat, und da, wie ich Ihnen sagte, kolloide Teilchen unter dem Mikroskop nicht mehr erkennbar sind, so darf die photographische Platte nichts zeigen, was sie also auch tut. Das zweite Bild (Konzentration  $\frac{n}{10000}$ ) zeigt Ihnen nun bereits Teilchen; die Vergrößerung auf den Originalplatten beträgt 1 : 1500, ist also recht beträchtlich. Gehen wir zu höheren Konzentrationen  $\frac{n}{5000}$  oder gleich  $\frac{n}{500}$  (Tafel II), so erkennen wir deutlich die Vergrößerung der Teilchen bei zunehmender Konzentration. Ich will noch erwähnen, daß alle Photographien im selben Maßstabe aufgenommen worden sind. Bei noch höheren Konzentrationen ( $\frac{n}{200}$  bis  $\frac{n}{100}$ , Tafel III) sehen Sie nun bereits deutliche Kristalle resp. Kristallskelette auftreten. In diesem Konzentrationsgebiete haben wir aber bereits das genannte Maximum der Teilchengröße erreicht. Gehen wir jetzt nämlich wieder zu höheren Konzentrationen  $\frac{n}{5}$ ,  $\frac{n}{2}$  und 1 fach normal (Tafel IV, V), so sehen Sie, wie trotz der höheren Konzentration die Teilchengröße ganz deutlich und stetig wieder abnimmt. Kommen wir zu noch höheren Konzentrationen (ca. 1—2 fach und 3—7 fach normalen Lösungen, Tafel V, VI), so erhalten wir die pasten- oder gallertartigen Niederschläge von der



Einfluß der Konzentration auf den Dispersitätsgrad des Niederschlags  
[ $\text{Ba}(\text{CNS})_2 + \text{MnSO}_4 = \text{BaSO}_4 + \text{Mn}(\text{CNS})_2$ ]  
nach P. P. von Weimarn.

(Vergrößerung 1:1500.)

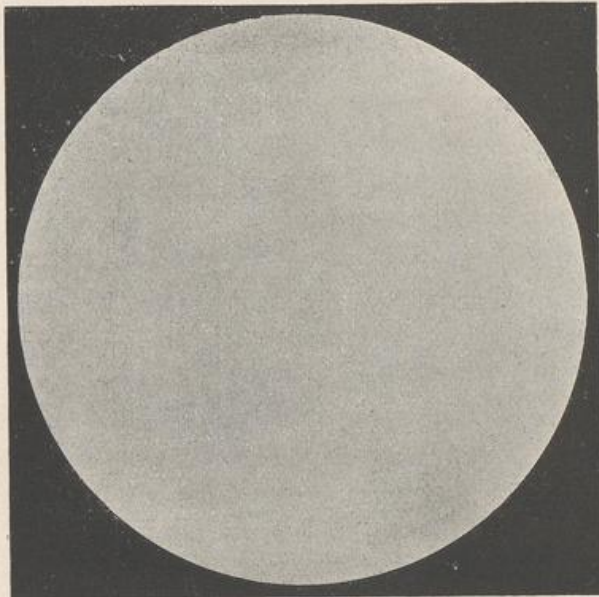


Fig. A. Konz. ca.  $\frac{n}{2000}$ . Kolloider Niederschlag.

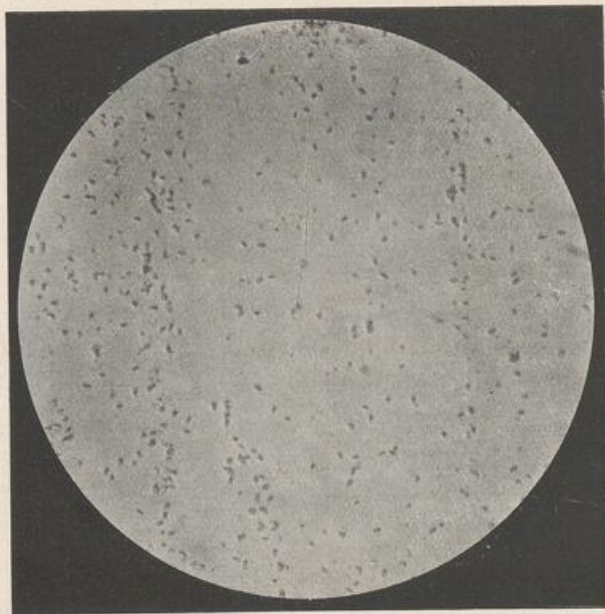


Fig. B. Konz. ca.  $\frac{n}{1000}$ .

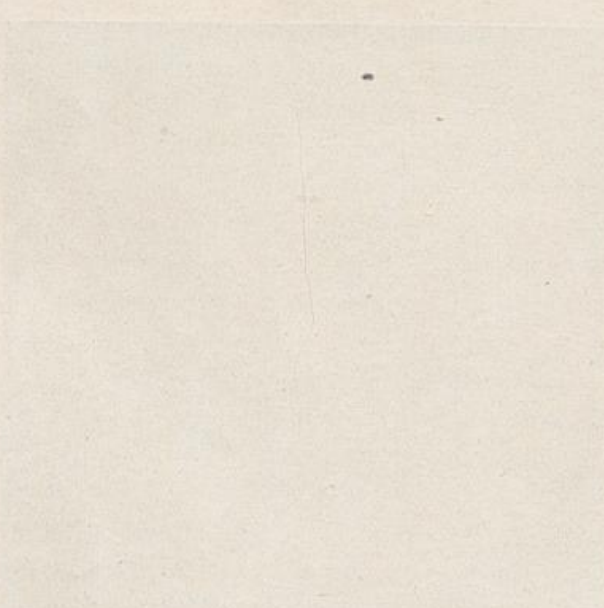
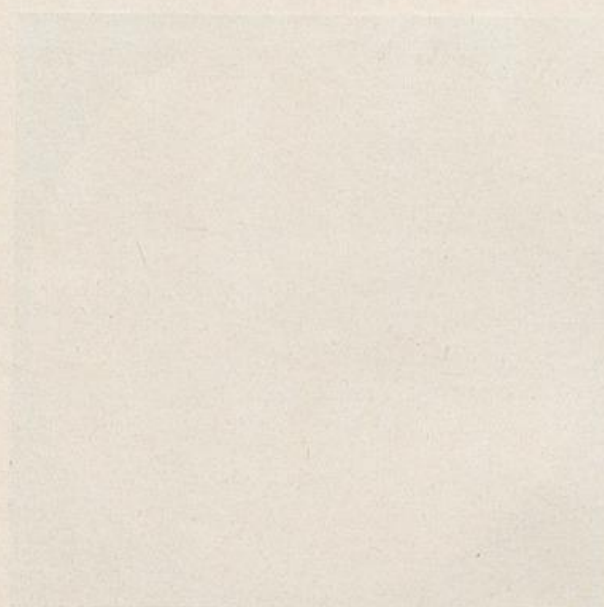
VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN U. LEIPZIG.



INVENTAR

der Bibliothek des Paderborner Domkapitels

von dem Bibliothekarius Johann Baptist Schmitt



Verlag von Paderborn, 1850



Einfluß der Konzentration auf den Dispersitätsgrad des Niederschlags  
[ $\text{Ba}(\text{CNS})_2 + \text{MnSO}_4 = \text{BaSO}_4 + \text{Mn}(\text{CNS})_2$ ]  
nach P. P. von Weimarn.

(Fortsetzung.)

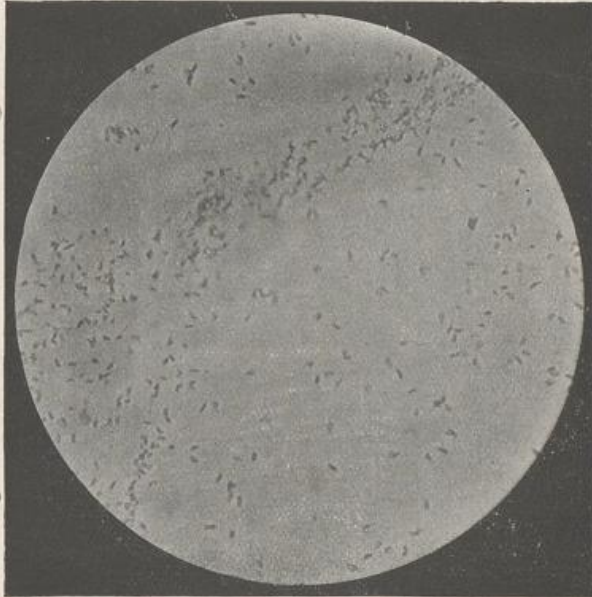


Fig. C. Konz. ca.  $\frac{n}{500}$ .

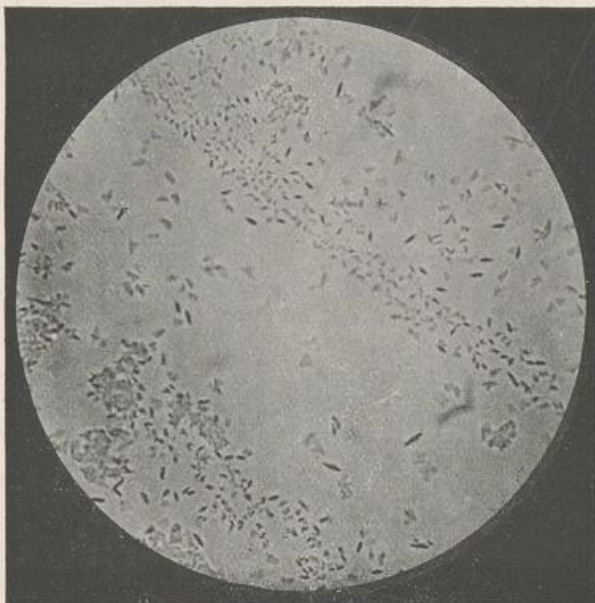


Fig. D. Konz. ca.  $\frac{n}{50}$ .







Einfluß der Konzentration auf den Dispersitätsgrad des Niederschlags  
[Ba(CNS)<sub>2</sub> + MnSO<sub>4</sub> = BaSO<sub>4</sub> + Mn(CNS)<sub>2</sub>]  
nach P. P. von Weimarn.

(Fortsetzung.)

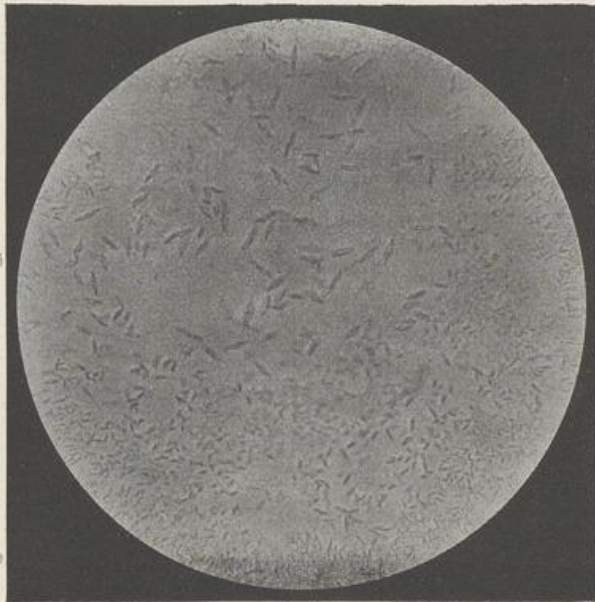


Fig. E. Konz. ca.  $\frac{n}{20}$ .



Fig. F. Konz.  $\frac{n}{20} - \frac{n}{10}$ ; Maximum der Teilchengröße.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN U. LEIPZIG.



... ..

$$C_2H_5 + H_2O = C_2H_5OH$$

...

(continued)

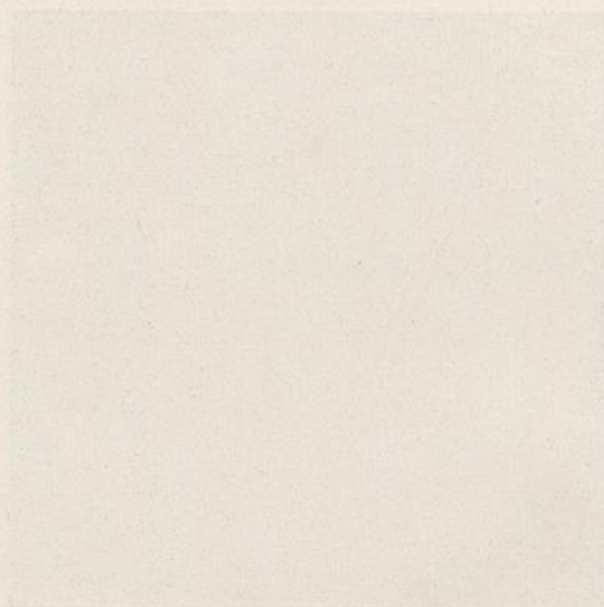


Fig. 1

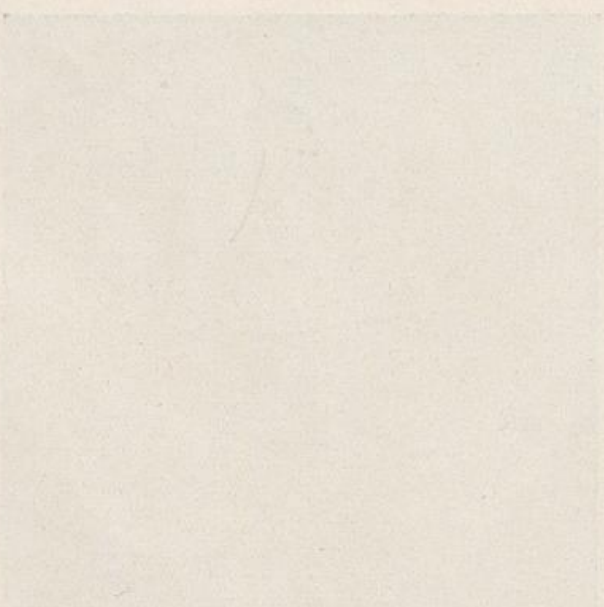


Fig. 2

...



Einfluß der Konzentration auf den Dispersitätsgrad des Niederschlags  
[Ba(CNS)<sub>2</sub> + MnSO<sub>4</sub> = BaSO<sub>4</sub> + Mn(CNS)<sub>2</sub>]  
nach P. P. von Weimarn.  
(Fortsetzung.)

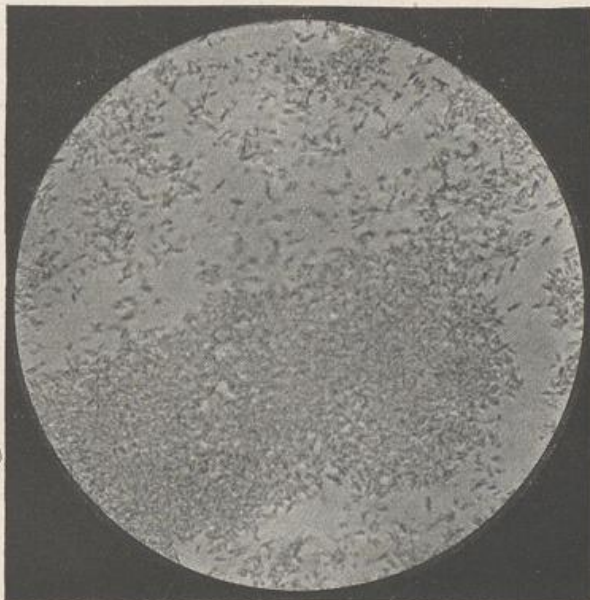


Fig. G. Konz. ca.  $\frac{n}{5}$ ; die Teilchen werden wieder kleiner.

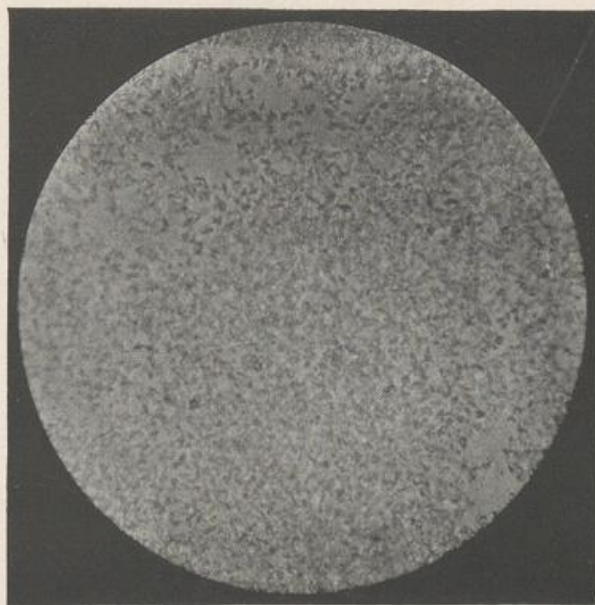


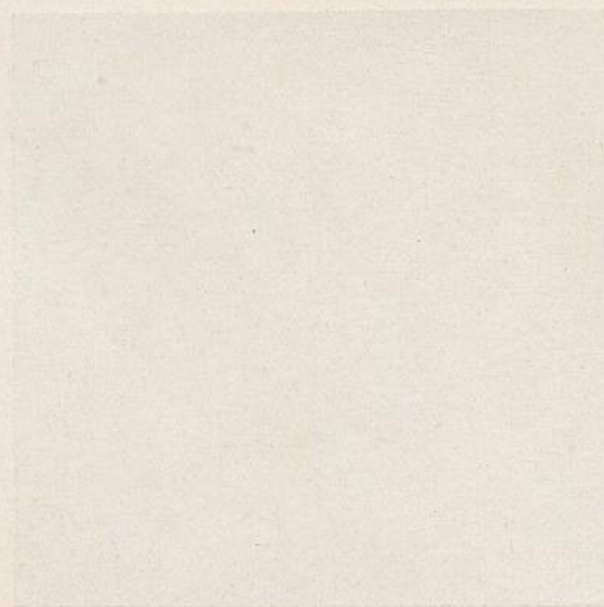
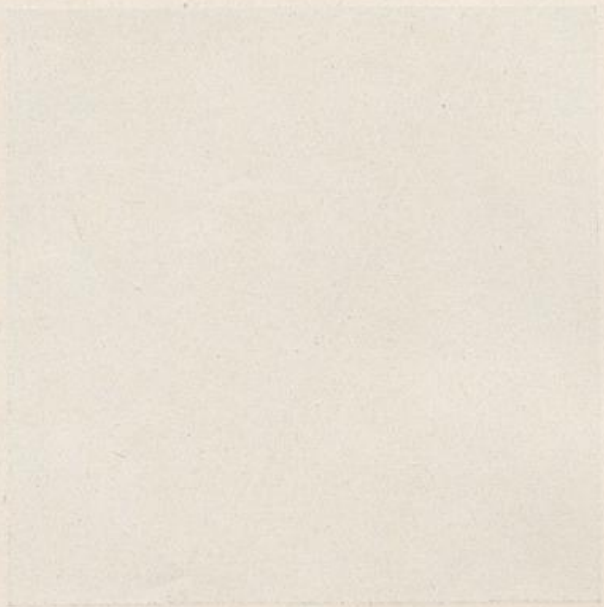
Fig. H. Konz. ca.  $\frac{n}{2}$ .



1871

Die Geschichte der Stadt Paderborn

von Dr. phil. h. c. h. G. H. P. v. ...



Verlag von ...



Einfluß der Konzentration auf den Dispersitätsgrad des Niederschlags  
[Ba(CNS)<sub>2</sub> + MnSO<sub>4</sub> = BaSO<sub>4</sub> + Mn(CNS)<sub>2</sub>]  
nach P. P. von Weimarn.

(Fortsetzung.)

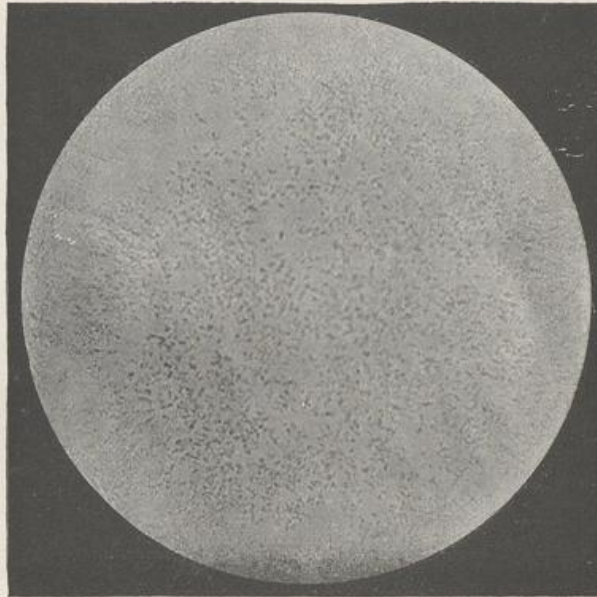


Fig. I. Konz. ca. 1fach norm..



Fig. K. Konz. 1—2fach norm.; Flocken, welche aus kleinsten Kriställchen bestehen.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN U. LEIPZIG.







Einfluß der Konzentration auf den Dispersitätsgrad des Niederschlags  
[ $\text{Ba}(\text{CNS})_2 + \text{MnSO}_4 = \text{BaSO}_4 + \text{Mn}(\text{CNS})_2$ ]  
nach P. P. von Weimarn.

(Fortsetzung.)

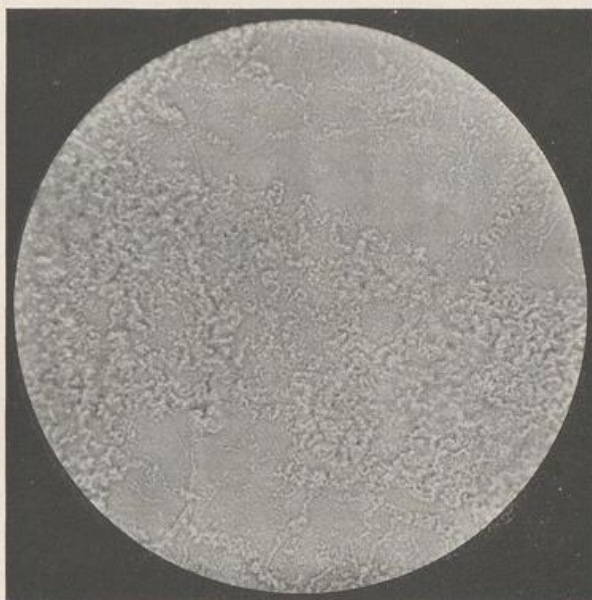


Fig. L. Konz. 3–7fach norm.; gallertartiges Häutchen mit Rissen.

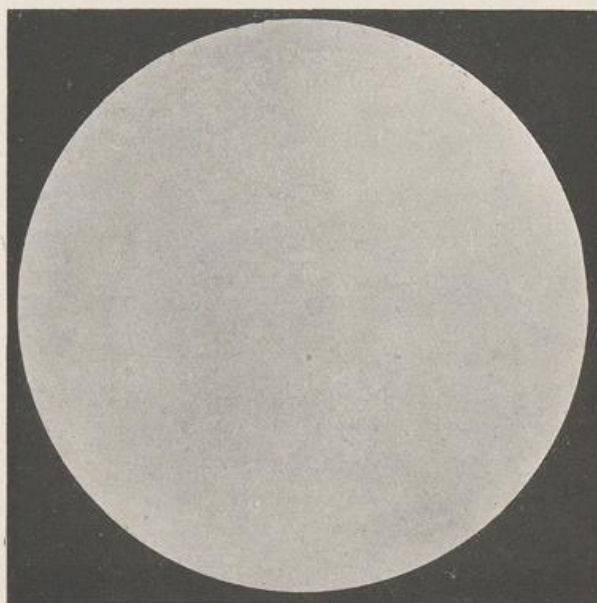


Fig. M. Konz. 3–7fach norm.; vollständig durchsichtiges und undifferenziertes Häutchen; kolloider Niederschlag.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN U. LEIPZIG.







Art, wie ich sie Ihnen eben beim Berlinerblau gezeigt habe. Sie sehen auf den Bildern Gallerthhäutchen, die Risse und Schrumpfungsfiguren zeigen; zum Teil kann man gerade noch erkennen, daß diese Häutchen offenbar aus winzig kleinen Einzelteilchen zusammengesetzt sind. Nehmen wir nun die allerkonzentriertesten, praktisch gesättigten Lösungen, so zeigt die Mikrophotographie (Tafel VI, K) wiederum nichts, und der Kreis schließt sich hiermit. Es entsteht ein mikroskopisch völlig undifferenziertes Gallerthhäutchen, das erst nach Stunden durch allmähliche Kristallisation optisch auflösbar wird.

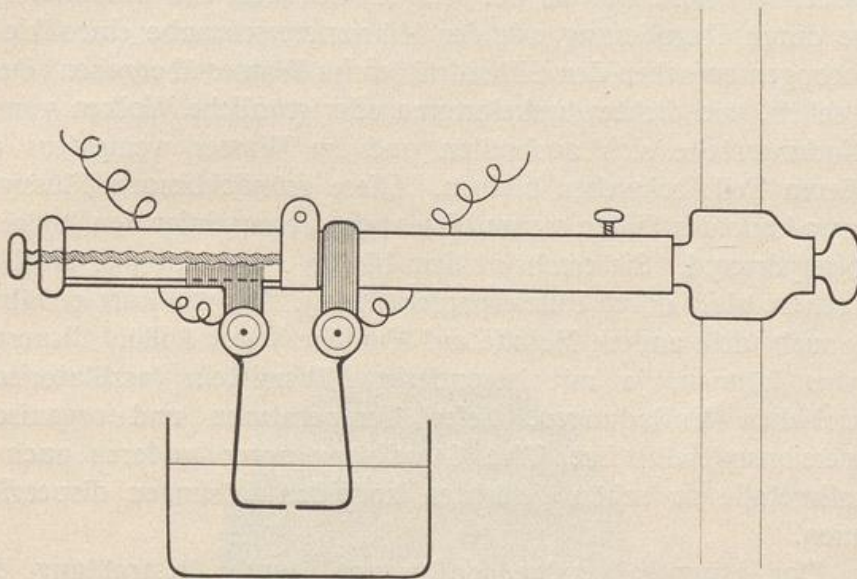


Fig. 6.

Apparat zur elektrischen Herstellung kolloider Metalle.

Es ist vielleicht ganz amüsant, darauf hinzuweisen, daß in den klassischen deutschen Rezepten zur Herstellung kolloider Lösungen auf dem Wege der chemischen Kondensation fast nur in dem verdünnten Konzentrationsgebiete gearbeitet wird, während umgekehrt der bekannte amerikanische Kolloidforscher Carey Lea häufig gerade im zweiten Gebiet, in dem Gebiet der höchsten Konzentrationen, gearbeitet hat. Entsprechend dem bekannten Maßstab sonstiger amerikanischer Verhältnisse beginnen seine Rezepte gelegentlich gleich mit mehreren Gramm von Goldchlorid usw.

Dies wären also einige Beispiele chemischer Kondensationsmethoden. Um Ihnen auch eine Dispersionsmethode vorzuführen, bei der dazu noch eine andere Energieart Verwendung findet, möchte



ich Ihnen hier die sogenannte elektrische Zerstäubung von Metallen nach G. Bredig zeigen. Sie haben hier zwei Silberdrähte an einem Stativ befestigt, derart, daß die Spitzen der Drähte durch eine Mikrometerschraube gegeneinander verschoben werden können (Fig. 6)<sup>12)</sup>. Ich schicke durch diese Drähte einen Gleichstrom von etwa 5–8 Ampere, wie ich ihn aus der normalen 110-Volt-Stromanlage durch Vorschaltung eines Rheostaten bekomme. Die Spitzen der zwei Silberdrähte tauchen in destilliertes Wasser, das durch Zusatz einer minimalen Menge von Natriumbikarbonat ganz schwach alkalisch gemacht worden ist. Ich schalte jetzt den Strom ein und lasse durch Regulierung mit der Mikrometerschraube einen kleinen Lichtbogen zwischen den Silberdrähten im Wasser übergehen (Dem.). Sie sehen, wie dichte dunkelbraune oder grünliche Wolken von der Entladungsstelle sich ausbreiten und im Wasser wenigstens zum größeren Teile schweben bleiben. Diese grünlichbraune Flüssigkeit ist nun kolloides Silber, vermutlich etwas verunreinigt von kolloidem Silberhydroxyd. Sie erscheint dem bloßen Auge klar und läuft, wie Sie sehen, glatt durch Filtrierpapier (Dem.). Ich will kurz erwähnen, daß auch viele andere Metalle auf ähnliche Weise kolloid dispergiert werden können, ja mit besonderen Hilfsmitteln (oszillatorischen elektrischen Entladungen, tiefen Temperaturen und organischen Dispersionsmitteln) hat The Svedberg unter anderen auch die Alkalimetalle zu schön gefärbten kolloiden Lösungen dispergieren können.

Der Hinweis genüge, daß auch durch Bestrahlung einer Metallplatte z. B. mit ultraviolettem Licht, durch Erhitzen einer Schmelze und plötzliches Abschrecken in Wasser<sup>13)</sup>, sogar einfach durch andauerndes mechanisches Zerreiben eines Pulvers kolloide Lösungen hergestellt werden können. —

Fassen wir noch einmal die wichtigsten Resultate unserer heutigen Besprechung zusammen, so können wir folgendes sagen:

Kolloide sind disperse Systeme, deren Dispersitätsgrad in typischen Fällen zwischen  $\frac{1}{10000}$  und  $\frac{1}{1000000}$  Millimeter liegt. Von anderen dispersen Systemen unterscheiden sie sich experimentell dadurch, daß sie nicht diffundieren und nicht dialysieren wie die molekular-dispersen Lösungen, daß sie aber andererseits mikroskopisch nicht mehr aufgelöst werden können wie die groben Dispersionen, dagegen ungetrennt durch Filter hindurchlaufen, was letztere nicht tun. Es gibt alle



Übergangssysteme zwischen Kolloiden und molekularen Lösungen und zwischen Kolloiden und grobdispersen Zerteilungen.

Der Kolloidzustand ergibt sich als ein allgemein möglicher Zustand der Materie; jeder Stoff kann grundsätzlich in den kolloiden Zustand gebracht werden. Dies ist möglich entweder durch Dispersionsmethoden, bei denen von nicht oder grobdispersen Stoffen ausgegangen wird, oder durch Kondensationsmethoden, bei denen umgekehrt mit Molekülen begonnen wird. Nicht nur chemische, sondern auch mechanische, elektrische und andere Energien können zum Zwecke der kolloiden Dispersion oder Kondensation benutzt werden.



Thos. Graham



## **Systematik der Kolloide. Die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Kolloide in ihrer Abhängigkeit vom Dispersitätsgrad.**

Meine Herren! Wir haben in der vorigen Besprechung uns mit den Grunderscheinungen und mit den Fundamentalbegriffen der Kolloidchemie beschäftigt. Ich versuchte Ihnen insbesondere zu zeigen, in welcher Weise der Begriff des Kolloids durch die Aufstellung der Lehre von den dispersen Systemen eine neuartige Bedeutung, gleichzeitig aber eine um so engere Verknüpfung zu anderen Naturgebilden, groben Zerteilungen und molekularen Lösungen erhält. Die moderne Kolloidchemie betrachtet also die Kolloide nur als Spezialfälle von dispersen Systemen, die charakterisiert sind durch bestimmte Werte ihres Dispersitätsgrades. Indem sie die Werte dieses Dispersitätsgrades als Hauptcharakteristika für die speziellen physikalisch-chemischen Eigenschaften der einzelnen dispersen Systeme ansieht, betont sie den allerengsten Zusammenhang zwischen allen drei genannten Klassen von Dispersoiden. Die moderne Kolloidchemie vertritt mit anderen Worten den Grundsatz, daß keine scharfen Unterschiede oder gar Gegensätze zwischen groben Zerteilungen, Kolloiden und Molekulardispersoiden bestehen, sondern daß wir in der Natur eine kontinuierliche Serie von dispersen Systemen antreffen, deren Eigenschaften allmählich ineinander übergehen. Es wird die Hauptaufgabe meines heutigen Vortrages sein, Ihnen durch die Schilderung einer Anzahl solcher Übergangserscheinungen die Berechtigung dieser Kontinuitätsvorstellungen zu demonstrieren.

Bevor ich zu diesem meinem Hauptthema übergehe, bitte ich Sie, Ihre Aufmerksamkeit noch auf eine weitere allgemeinere Konsequenz richten zu dürfen, die aus der Charakterisierung kolloider



Systeme als disperser Gebilde von speziellem Dispersitätsgrad folgt. Wir zogen bereits in der letzten Vorlesung einige solche Konsequenzen, die sich gleichsam von selbst aus der Lehre von den dispersen Systemen ergeben. So machte ich Sie darauf aufmerksam, daß die moderne Charakteristik der Kolloide zu dem Schluß führt, daß jeder Stoff grundsätzlich in kolloidem Zustande erscheinen kann. Der kolloide Zustand ist eine allgemein mögliche Zustandsform der Materie. Gleichzeitig ergab aber das viel erörterte Schema der dispersen Systeme auch den Hinweis auf die allgemeine Natur der Methoden zur Herstellung kolloider Lösungen. Je nachdem, ob wir von molekularen oder von grobdispersen Systemen ausgingen, konnten wir entweder auf dem Kondensationswege oder auf dem der Dispersion zu kolloiden Systemen gelangen. Ich möchte Sie nun auf eine dritte, nicht minder wichtige Konsequenz hinweisen, die aus dieser Lehre von den dispersen Systemen folgt.

Ich habe hier eine grobe Aufschwemmung von Infusorienerde in Wasser (Dem.). Sie wissen, daß es sich hier um die Kieselsäurepanzer kleiner Organismen handelt, die unter dem Mikroskop besondere Gestalt und Struktur zeigen. Es besteht gar kein Zweifel, daß wir hier eine Aufschwemmung von festen Partikeln vor uns haben. Dieselbe Annahme werden wir ohne weiteres z. B. für diesen schwarzen Goldniederschlag machen, den ich dadurch hergestellt habe, daß ich zu dem Ihnen gestern gezeigten blauen Goldkolloid noch mehr Goldsalz und noch mehr Reduktionsmittel hinzugegeben habe (Dem.). Schließlich ist auch die Annahme durchaus natürlich, daß auch in dem blauen und roten Goldkolloid selbst feste Goldteilchen enthalten sind, denn man kann sich Gold bei gewöhnlicher Temperatur schwerlich anders als in einem festen Zustande vorstellen. Wir nennen grobdisperse Aufschwemmungen fester Partikel in Flüssigkeiten Suspensionen, kolloide Zerteilungen fester Stoffe in Flüssigkeiten Suspensoide.

In dieser Flasche habe ich zwei Flüssigkeiten, die sich nicht oder kaum miteinander molekular mischen: Wasser und Benzol, welch letzteres ich zur besseren Unterscheidung durch eine Spur Jod violett gefärbt habe (Dem.). Ich schüttelte das System, und Sie erhalten eine resp. zwei Aufschwemmungen — Emulsionen — von Benzol in Wasser resp. von Wasser in Benzol. Sie haben hier eine grobe Zerteilung von zwei Flüssigkeiten ineinander. Sie wissen, daß es auch noch sehr viel feinere solcher Zerteilungen von Flüssigkeiten ineinander gibt, z. B. tierische und pflanzliche Milch, Lebertran-



emulsionen usw., die so hochdispers sind, daß man außerordentlich starke mikroskopische Vergrößerungen anwenden muß, um die einzelnen Tröpfchen zu erkennen. Dies gilt z. B. für menschliche Milch und den Milchsaft mancher Kautschukarten. Gibt es auch derartige Emulsionen von einem kolloiden Dispersitätsgrade? Es liegt offenbar nicht der geringste Grund vor, warum es solche kolloide Emulsionen nicht geben soll. Wir wissen ja, daß sich nicht nur feste, sondern auch flüssige Stoffe in Flüssigkeiten lösen, und die Kontinuitätsvorstellungen, wie sie unserer Auffassung der dispersen Systeme zugrunde liegen, weisen nachdrücklichst darauf hin, daß es zwischen grobdispersen und molekularen Zerteilungen von Flüssigkeiten in anderen auch kolloide Emulsionen geben muß. Dies ist tatsächlich nun auch der Fall, und ich kann Ihnen hier gleich zweierlei Typen von solchen kolloiden Emulsionen oder, wie der technische Ausdruck lautet, von Emulsoiden zeigen. Der eine Typus wird veranschaulicht durch diesen kolloiden Schwefel (Dem.). Wir wissen schon aus den Untersuchungen älterer Forscher, daß bei der Fällung von Schwefel in wäßriger Lösung Tröpfchen von flüssigem, nämlich unterkühltem Schwefel entstehen, die erst nach längerer Zeit allmählich fest werden resp. kristallisieren. Wir haben viele Gründe für die Annahme, daß nicht nur die mikroskopischen, sondern auch die kolloiden Schwefelteilchen diese flüssige Beschaffenheit beibehalten<sup>14</sup>). Für die zweite Art von flüssig-flüssigen Kolloiden kann ich Ihnen nicht nur eine Fülle von Beispielen zeigen, sondern ich muß hervorheben, daß vielleicht die bekanntesten und verbreitetsten Arten von Kolloiden überhaupt zu ihnen gehören. Leim, Gelatine, Agar, Eiweißstoffe, Stärke usw., aber auch Kautschuk, Kollodium, Viskose usw. gehören zu ihnen. Wir werden auf diese besondere Klasse von Emulsoiden noch in der nächsten Vorlesung ausführlich einzugehen und auch die Verschiedenheiten kurz zu erörtern haben, die etwa zwischen einem Schwefelemulsoid und einem Gelatine-emulsoid bestehen.

Hier in dieser dritten Flasche habe ich ein weiteres grobdisperses System, eine grobe Dispersion eines Gases in einer Flüssigkeit, nämlich Saponinschaum (Dem.). Warum soll nicht auch ein Gas in dispersem Zustand auftreten können? Fragen wir nach kolloiden Zerteilungen von Gasen in Flüssigkeiten, die es ebenso geben muß wie es molekulare Lösungen von Gasen in Flüssigkeiten gibt, so können wir allerdings nicht viele Beispiele anführen; kolloide Schäume sind noch sehr wenig untersucht worden<sup>15</sup>). Einige be-



sonders interessante Beispiele von kolloiden Schäumen stellen vermutlich die opaleszierenden sogenannten kritischen Trübungen dar, die man bei der Verdampfung resp. Verflüssigung von Gasen im kritischen Temperatur- und Druckgebiet beobachtet.

Allerdings erhebt sich nun bei dieser Systematik der Kolloide entsprechend der Formart, d. h. dem Aggregatzustande ihrer Bestandteile folgendes Bedenken: Der Begriff des Aggregatzustandes bezieht sich, wie ja der Name bereits sagt, nur auf Materie in Masse, auf eine ganze Anzahl miteinander vereinigter Moleküle. Er verliert offenbar seine Bedeutung, wenn wir in unserer kontinuierlichen Serie von dispersen Systemen zu Molekulardispersoiden kommen. Wir können nicht mehr vom Aggregatzustand eines Moleküls sprechen. Wie steht es nun aber mit kolloiden Teilchen? Können diese einen verschiedenen Aggregatzustand haben? Unser Schema der dispersen Systeme und die entsprechende Definition der Kolloide zeigt, daß wir tatsächlich noch von einem Aggregatzustand kolloider Teilchen sprechen können. Zum mindesten in typischen Kolloiden müssen die einzelnen Teilchen sich zusammensetzen aus einer ganzen Anzahl von Molekülen. Wohl aber müssen bei höherdispersen Kolloiden die Eigentümlichkeiten des Aggregatzustandes allmählich verschwinden, die Eigenschaften fester, flüssiger und gasförmiger Teilchen müssen einander immer ähnlicher werden. Dies ist ein notwendiger Schluß aus den Kontinuitätsvorstellungen, wie sie unser Schema der dispersen Systeme ausdrückt. Denn einer molekularen Lösung z. B. von Essigsäure in Wasser sieht man es auf keine Weise an, ob sie durch Auflösung von fester, flüssiger oder gasförmiger Essigsäure entstanden ist. Es ist klar, daß wir auch hier eine Fülle interessanter Übergangserscheinungen zu erwarten haben, ebenso übrigens wie bei Systemen, in denen die Eigenschaften des dispersen Anteils z. B. zwischen denen des festen und flüssigen Aggregatzustandes stehen.

Sie sehen, wie außerordentlich weit das Gebiet der kolloiden Systeme wird, wenn man auf Grund der Lehre von den dispersen Systemen die verschiedenen Aggregatzustände der Stoffe und ihre Kombinationen zu dispersen Systemen berücksichtigt. Aber wir können noch weiter gehen. Bisher haben wir ja nur Zerteilungen in einem flüssigen Dispersionsmittel in Betracht gezogen. Nun kann aber offenbar auch das Dispersionsmittel fest oder gasförmig sein, und wir erhalten insgesamt die folgenden acht Kombinationen, wobei ich den dispersen Teil oder die disperse Phase zuerst und das



Dispersionsmittel zu zweit schreibe. (Es ist dabei F = fest, Fl = flüssig, G = gasförmig.)

F + F	F + Fl (Suspensoide)	F + G (Rauch)
Fl + F	Fl + Fl (Emulsoide)	Fl + G (Nebel)
G + F	G + Fl (Schäume)	—

Es ist nun sehr wesentlich, zu betonen, daß es von allen diesen acht Klassen disperser Systeme, sowohl grobe Dispersionen, als auch molekulare Lösungen, als auch kolloide Zerteilungen gibt, wenn schon häufig die ersteren zwei Arten, wie erklärlich, besser bekannt sind als gerade die kolloiden Dispersionen. In aller Eile will ich erwähnen, daß zu den Systemen F + F viele Mineralien, ferner die besonders wichtigen und noch zu besprechenden Metallegierungen, die festen Lösungen von t'Hoffs usw. gehören. Als kolloide Repräsentanten dieser Klasse zeige ich Ihnen hier das blaue Steinsalz (kolloides Natriummessing in Kochsalz) und das Goldrubinglas (kolloides Gold in Glas). Für die Zerteilungen von Flüssigkeiten in festen Dispersionsmitteln finden Sie ebenfalls Beispiele in der Mineralogie (Flüssigkeitseinschlüsse des verschiedensten Dispersitätsgrades, Okklusions-, Inklusions- und Kristallisationswasser), Beispiele für Systeme von der Beschaffenheit F + G sind z. B. Meerschäum, Bimsstein, Lava, Lösungen von Gasen in Metallen usw. — Gasförmige Kolloide mit fester disperser Phase haben Sie z. B. im Tabakrauch, in kondensierendem Salmiakrauch, im sogenannten kosmischen Staub usw. Systeme von der Zusammensetzung G + Fl finden Sie in Nebeln der verschiedensten Art, einschließlich der terrestrischen Nebel und der Wolken am Himmel.

Ich habe Ihnen diese Aufzählung gegeben, nicht nur um zu zeigen, wie groß das allgemeine Gebiet der dispersen Systeme ist, sondern um Ihnen zu demonstrieren, wie enorm auch das Gebiet der eigentlichen kolloiden Dispersionen als Konsequenz dieser Anschauung sich erweitert. Diese moderne Auffassung des Kolloidbegriffs hat also in hohem Maße die Eigenschaft eines sammelnden Prinzips. In welche Abteilung der physikalischen Chemie gehörten bisher Systeme wie Schäume oder Emulsionen? Alle diese gleichsam heimatlosen und zuweilen technisch so überaus wichtigen Gebilde finden nicht nur ihren Platz in dieser Systematik, sondern sind von allergrößtem Interesse für die im Mittelpunkt stehende Wissenschaft der Kolloide. —

Wir kommen nun zum Hauptthema unserer heutigen Besprechung, zum Nachweis, daß in der Tat zwischen groben Disper-



sionen und Kolloiden sowie zwischen Kolloiden und Molekulardispersoiden kontinuierliche Übergangerscheinungen bestehen. Ich möchte gleichzeitig mit dieser Aufgabe noch eine zweite verbinden, nämlich eine etwas nähere Schilderung der speziellen physikalischen und chemischen Eigenschaften kolloider Systeme. Um diese doppelte Aufgabe zu lösen, will ich so vorgehen, daß ich Ihnen eine Reihe von mechanischen, optischen, elektrischen, physikalisch-chemischen Eigenschaften kolloider Lösungen schildere, gleichzeitig aber an der Hand unseres viel besprochenen Schemas Ihnen zu zeigen versuche, in welcher Weise diese Eigenschaften sich ändern, falls man sie durch die ganze Reihe disperser

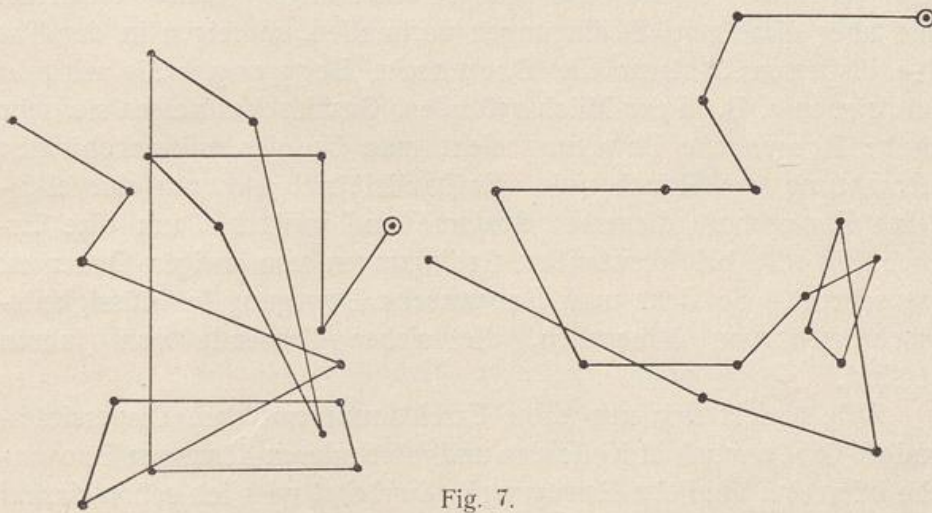


Fig. 7.

„Wege“ zweier in Brownscher Bewegung befindlicher Teilchen.

Systeme hindurch untersucht. Die physikalisch-chemischen Eigenschaften disperser Systeme und ihre Variation mit dem Dispersitätsgrade — so könnten wir unser Thema bezeichnen.

Beginnen wir mit einigen mechanischen Eigenschaften disperser Systeme. Betrachten Sie z. B. das Präparat einer feinen Suspension von Karminpartikeln in destilliertem Wasser unter dem Mikroskop, so nehmen Sie bei genügend hohem Dispersitätsgrade eine interessante Erscheinung wahr, die namentlich in den letzten Jahren außerordentlich eingehend untersucht und zu neuer Berühmtheit gelangt ist. Die mikroskopischen Teilchen bewegen sich spontan, sie zittern und rotieren in anscheinend völlig unregelmäßiger Weise, wie Ihnen diese Figuren zeigen, welche sche-



matisch den von solchen Teilchen zurückgelegten Weg, genauer seine Projektion, darstellen (Fig. 7)<sup>16)</sup>. Von Bedeutung ist, daß diese Bewegungen nicht auf Kosten von Licht und Wärme, von elektrischen oder chemischen Vorgängen innerhalb des Systems hervorgerufen werden und daß weiterhin sämtliche bekannten dispersen Systeme diese sogenannte Brownsche Bewegung zeigen, falls folgende zwei Bedingungen eingehalten werden: Die dispersen Teilchen müssen genügend klein sein; in der Regel wird die Brownsche Bewegung deutlich sichtbar erst bei Teilchengrößen von etwa  $5 \mu$  und weniger. Sodann muß das Dispersionsmittel von genügend großer Beweglichkeit sein, um die Bewegung zu gestatten; in festem Glas z. B. kann man natürlich solche Bewegungserscheinungen nicht erwarten. Sind aber diese zwei Bedingungen vorhanden, so zeigen in der Tat alle dispersen Systeme die Brownsche Bewegung. Sie wird in Emulsionen z. B. in der Milch gefunden, Gasbläschen zeigen sie, sehr schöne Brownsche Bewegung sieht man bei der mikroskopischen Betrachtung von Rauch usw. Es handelt sich also um eine allgemeine Eigenschaft disperser Systeme und weiterhin um eine Erscheinung, die bei konstanten Bedingungen von ewiger Dauer zu sein scheint. So sieht man Brownsche Bewegung in Flüssigkeitseinschlüssen von Mineralien, die sicher Tausende von Jahren alt sind.

Wie ändert sich nun diese Erscheinung mit dem Dispersitätsgrade? Gibt es auch in Kolloiden und molekularen Lösungen Brownsche oder eine ähnliche Bewegung? Zunächst wies ich schon darauf hin, daß nur bei genügend großem Dispersitätsgrade die Brownsche Bewegung mikroskopischer Teilchen deutlich sichtbar wird. Die Intensität nimmt aber in ausgesprochener Weise zu, je kleiner die mikroskopischen Teilchen sind. Aus den Kontinuitätsvorstellungen könnte man also folgern, daß in den kolloiden und molekularen Lösungen nicht nur auch solch eine Bewegung vorhanden ist, sondern daß hier die dispersen Teilchen sich noch viel schneller bewegen werden als in mikroskopischen Dispersionen. Hier fällt Ihnen nun gewiß die alte und so vielfach erörterte Annahme ein, nach der in einem molekularen System wie insbesondere in einem Gas oder einer flüssigen Lösung die Moleküle selbst in heftigster, ja in sogenannter „tumultuarischer“ Bewegung sind. Die berühmte kinetische Theorie der Gase und Flüssigkeiten beruht ja auf dieser fundamentalen Annahme. Es gelingt nun in der Tat, mit neueren, noch zu besprechenden optischen Methoden zu zeigen, daß auch in dem kolloiden Zwischen-



gebiet eine solche spontane Bewegung nicht nur besteht, sondern daß, ganz entsprechend den Erwartungen, die Brownsche Bewegung in kolloiden Systemen unter gleichen Umständen ganz wesentlich intensiver ist als in mikroskopischen Dispersionen. Ja noch mehr, man hat zeigen können, daß diese höhere Geschwindigkeit der Brownschen Bewegung in kolloiden Systemen nicht nur der Größenordnung nach sich den Werten nähert, die man für die Geschwindigkeit von Molekülen berechnet hat, sondern daß umgekehrt dieselben Gesetze, die man für die Kinetik der Moleküle berechnet hat, auch die Brownsche Bewegung von Kolloiden und groben Dispersionen beherrschen, falls man den verschiedenen Dispersitätsgrad dieser Systeme berücksichtigt. Wir werden hierauf noch später bei der Besprechung der wissenschaftlichen Anwendungen der Kolloidchemie eingehen. Es zweifelt heute kein Physikochemiker mehr daran, daß die „spontane Innenbewegung“ oder „innere Eigenbewegung“ eine Eigenschaft ist, die allen Dispersoiden unter den gegebenen Bedingungen zukommt, und daß die Intensität dieser Erscheinungen stetig und kontinuierlich zunimmt durch das ganze Gebiet disperser Systeme hindurch, von groben Dispersionen über Kolloide zu molekularen Lösungen.

Nehmen wir andere mechanische Eigenschaften disperser Systeme. Als ein besonders wichtiges qualitatives Kennzeichen kolloider Lösungen haben wir das Fehlen von Diffusions- und Dialysierfähigkeit festgesetzt. Typische Kolloide diffundieren und dialysieren nicht merklich, ebensowenig wie grobe Dispersionen. Es handelt sich also um die Frage nach Übergangerscheinungen zwischen kolloiden und molekularen Lösungen. Gibt es Übergangssysteme, die etwa eine Zwischenstellung einnehmen, oder kann etwa gar, — und dies wäre offenbar der schönste Beweis — ein und derselbe Stoff einmal in diffundierendem und ein anderes Mal in nicht-diffundierendem Zustande auftreten? Für beide Fragen gibt es in der Tat experimentelle Antworten. Wir finden zahlreiche Lösungen, die gerade auf dem Grenzgebiete in bezug auf die Diffusionsfähigkeit stehen. Viele Eiweißkörper, Fermente, Toxine und Antitoxine, ferner Farbstofflösungen, wie solche von Kongorot, Nachtblau usw., zeigen eine kaum meßbare, aber immerhin doch noch vorhandene Diffusion. Zuweilen genügen ganz geringe Änderungen des Dispersionsmittels, um solchen Übergangssystemen eine deutliche Diffusionsfähigkeit zu erteilen. So diffundieren gewisse Eiweißlösungen nicht gegen destilliertes Wasser, wohl aber gegen verdünnte Neutralsalz-



lösungen, darum nämlich, weil die stark wasserhaltigen kolloiden Eiweißteilchen durch Neutralsalze teilweise dehydratisiert, damit höher dispers und damit auch diffusionsfähig gemacht werden<sup>17)</sup>. Es gibt alle Abstufungen des Diffusionsvermögens zwischen molekularen und kolloiden Lösungen, die man sich denken kann. Aber auch ein und derselbe Stoff in demselben Dispersionsmittel und ohne jeden Zusatz kann einen positiven oder einen negativen Diffusionsversuch ergeben, je nach seinem Dispersitätsgrade. Dies zeigten schon W. Ramsays Schüler, H. Picton und S. E. Linder, für Arsentrisulfidniederschläge. Entsprechend dem Weimarnschen Gesetze erhielten sie beim Arbeiten in außerordentlich verdünnten Lösungen Arsentrisulfidniederschläge, die nicht nur mikroskopisch klar waren und durch ein Filter liefen, sondern die auch eine unverkennbare Diffusion zeigten. Analoge Beobachtungen kann man auch nach meinen eigenen Erfahrungen an hochdispersen Berlinerblaukolloiden machen. Auch an Goldkolloiden ist die gleiche Erscheinung beobachtet worden (The Svedberg), und der Zusammenhang zwischen Dispersitätsgrad und Diffusionsgeschwindigkeit scheint hier sogar so einfach zu sein, daß eine einfache umgekehrte Proportionalität zwischen Teilchendurchmesser und Diffusionskoeffizient angenommen werden kann<sup>18)</sup>. Auch letzterer Schluß ist übrigens eine quantitative Konsequenz der Anwendung der kinetischen Molekulartheorie auf gröber disperse Systeme. — Es besteht also kein Zweifel, daß auch das Diffusionsvermögen (und analog natürlich auch das Vermögen zur Dialyse) stetig variiert, und zwar, wie die Brownsche Bewegung zunimmt mit steigendem Dispersitätsgrade.

Suchen wir nun nach analogen Übergangserscheinungen auf der anderen Seite unseres Dispersoidschemas, nach mechanischen Übergangserscheinungen zwischen groben Dispersionen und Kolloiden, so können wir die Filtrationserscheinungen heranziehen. Es ist klar, daß je nach der Porengröße des Filtrierkörpers die Grenze zwischen filtrierbaren und nichtfiltrierbaren Dispersionen sich bei einem verschiedenen Dispersitätsgrade befinden wird. Um sich über diese Größen zu orientieren, finden Sie auf beistehender Tabelle

Porenweite von Filterkörpern (nach H. Bechhold)

Gewöhnliches dickes Filtrierpapier . . . . .	ca. 3,3 $\mu$
Filtrierpapier Nr. 556 (Schleicher und Schüll) . . . . .	„ 1,7 $\mu$



Filtrierpapier Nr. 602, extra hart (Schleicher und Schüll) . . . . .	ca. 0,89—1,5 $\mu$
Chamberlandkerze . . . . .	„ 0,23—0,41 $\mu$
Reichelkerze . . . . .	„ 0,16—0,175 $\mu$

einige Schätzungen von Filterporengrößen nach H. Bechhold. Nach unserer Definition kolloider Größen könnten Kolloide also höchstens nur von feinen Porzellankerzen zurückgehalten werden. Nun sind aber von C. J. Martin, G. Malfitano usw., in neuerer Zeit insbesondere von H. Bechhold andere Filtrierkörper gefunden worden, die eine mechanische Trennung auch von Kolloiden gestatten.

Ja wir werden gleich sehen, daß es sogar Filter gibt, die wenigstens eine teilweise mechanische Trennung sogar von Molekülen gestatten. Solche höherdisperse Filtermedien finden wir in den verschiedenartigen organischen und anorganischen Gallerten. Filtriert man Kolloide z. B. durch Kollodiumsäcke, ev. mit Zuhilfenahme von Über- oder Unterdruck, so gelingt es in typischen Fällen, das Kolloid von seinem Dispersionsmittel zu trennen. Ich habe Ihnen hier einen solchen Versuch vorgeführt: Sie sehen, daß aus der dunkelbraunen kolloiden Silberlösung, die sich in dem Trichter mit dem Kollodiumsäckchen befindet, eine praktisch farblose Flüssigkeit abgelaufen ist (Dem.)<sup>19)</sup>

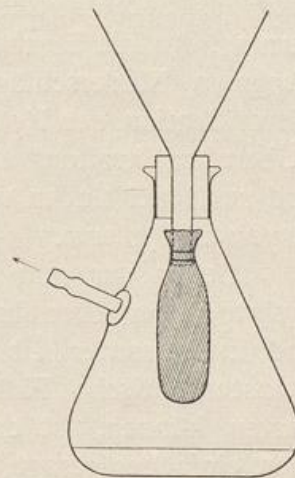


Fig. 8.  
Einfaches Ultrafilter.

(Fig. 8). Man nennt dies Verfahren zur Filtration von Kolloiden Gallertfiltration oder Ultrafiltration. Von großem Interesse ist nun die Tatsache, daß man die Durchlässigkeit solcher Gallertfilter durch Zusätze, insbesondere aber einfach durch Variation der Gallertkonzentration so variieren kann, daß man aus einem gegebenen Kolloid verschiedene Fraktionen abtrennen kann, die sich nach ihrem Dispersitätsgrade unterscheiden. Von den konzentriertesten Gallerten werden auch die höchstdispersen Kolloide zurückgehalten. Nehmen Sie nun schließlich speziell anorganische Gallerten, wie wir sie gestern beim Zusammenbringen äußerst konzentrierter Reaktionsgemische wie beim Berlinerblau kennen gelernt haben, so erhalten Sie die sogenannten semipermeablen Membranen, wie sie für osmotische Versuche bekanntlich benutzt werden. Eine solche gallert-



artige Niederschlagsmembran, etwa von Ferrozyankupfer, ist so dicht, daß sie auch vielen gelösten Molekülen nicht den Durchtritt gestattet, und wir können bekanntlich diese Eigenschaft nicht nur zu Änderungen der Konzentration molekularer Lösungen verwenden, bei denen der osmotische Druck die Rolle des Filtrationsdrucks übernimmt, sondern wir können in sehr konzentrierten Lösungen durch diese selektive Permeabilität unter Umständen sogar eine Abscheidung des festen Salzes veranlassen. So kristallisiert z. B. nach einem alten Versuche des Physiologen C. Ludwig eine ziemlich konzentrierte Glaubersalzlösung aus, wenn man in sie ein Stück trockene Schweinsblase hineinlegt, darum nämlich, weil das Wasser, nicht aber das Salz, in diese konzentrierte Gallerte hineinzudiffundieren vermag. An die Erscheinung der gewöhnlichen Filtration von grobdispersen Niederschlägen schließen sich also die Phänomene der Ultrafiltration der Kolloide und die der osmotischen Filtration oder „Überultrafiltration“ (P. P. von Weimarn) durchaus stetig an, und auch hier finden wir alle Übergänge durch das ganze Gebiet der dispersen Systeme.

Gehen wir nun zu den optischen Erscheinungen kolloider Systeme über; hier finden wir eine besonders große Anzahl schöner und interessanter Übergangserscheinungen. Vielleicht das allgemeinste optische Phänomen, das wir in einem Dispersoid erwarten können, ist das der sogenannten optischen Heterogenität oder, einfacher gesagt, das der Trübung. Im allgemeinen werden disperser Anteil und Dispersionsmittel einen verschiedenen Brechungskoeffizienten haben und einen Lichtstrahl infolgedessen nicht ungehindert passieren lassen, sondern seitlich brechen, spiegeln und abbeugen. Dies ist die wissenschaftliche Definition der Trübung, und es ist Ihnen allen bekannt, daß grobe und mikroskopische Dispersionen diese Erscheinung in der Regel sehr deutlich zeigen. Ich brauche Sie nur an die weißen Farben von Quarzsuspensionen, Milch und Schäumen zu erinnern. Aber auch eine ganze Anzahl von regulären Kolloiden zeigt solche Trübungserscheinungen bei etwas eingehenderer Untersuchung, z. B. manche der hier mitgebrachten kolloiden Metallsulfide, das blauschwarze kolloide Gold usw. Wie Sie wissen, erkennt man feine Trübungen am besten, wenn man die betreffende Lösung gegen einen schwarzen Hintergrund betrachtet, wenn man mit anderen Worten die allseitige Beleuchtung durch eine mehr oder weniger einseitige ersetzt. Wie außerordentlich viel empfindlicher diese Methode der einseitigen Beleuchtung ist als z. B.



die Betrachtung im diffusen oder durchfallenden Licht, ist Ihnen allen aus dem sog. „Sonnenstäubchenphänomen“ wohlbekannt. Wenn in ein verdunkeltes Zimmer nur ein begrenztes Strahlenbündel, sei es von der Sonne oder etwa von einer Projektionslampe, hineingeschickt wird, so sehen Sie nicht nur einen leuchtenden Kegel, sondern auch eine Menge von Staub, dessen Vorhandensein Ihnen bei gewöhnlicher allseitiger Beleuchtung entgangen wäre. Diese Methode zum Nachweis feinsten Trübungen ist nun bereits von Faraday verwandt worden, um die disperse Natur von kolloiden Goldlösungen, darunter auch von den für die gewöhnliche Betrachtung völlig klaren, roten Goldkolloiden zu erweisen. In noch weitergehendem Maße wurde diese Methode von J. Tyndall zur Untersuchung feinsten Trübungen benutzt, und man bezeichnet diesen Lichtkegel, den man in sonst klar erscheinenden Dispersoiden durch einseitige intensive Beleuchtung hervorrufen kann, diesem Forscher zu Ehren als Tyndallkegel. Es ist nun sehr wichtig, daß bei weitem die Mehrzahl aller typischer Kolloide einen solchen Tyndallkegel zeigt. Da es sich um eine in mehrfacher Hinsicht interessante Erscheinung handelt, möchte ich Ihnen ein solches Tyndallphänomen vorführen (Dem.).

Sie haben hier eine Bogenlampe, aus der ein schmales Lichtbündel in dieses vorgestellte planparallele Gefäß fällt, das ich mit destilliertem Wasser gefüllt habe. Sie sehen — wie ich hoffe — nur einen sehr schwachen Lichtschein im Wasser. Wäre das Wasser vollkommen rein, d. h. enthielte es auch nicht die geringsten Staubteilchen oder Luftbläschen und könnte ich den reflektierenden Einfluß der Gefäßwände völlig ausschalten, so würden Sie gar nichts von dem Lichtstrahl erkennen. Ich will nur kurz erwähnen, daß

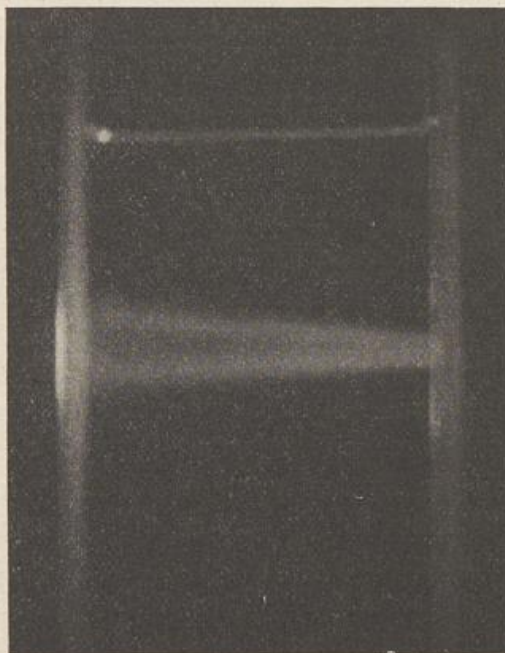


Fig. 9.  
Tyndallkegel.



es tatsächlich experimentell möglich ist, ein solches, für das bloße Auge „optisch leeres“ Wasser herzustellen. Ich gieße nun einige Kubikzentimeter einer braunen kolloiden Silberlösung hinein, die bei gewöhnlicher Betrachtung völlig klar und durchsichtig erschien, und rühre um. Wie Sie sehen, flammt geradezu ein intensiver grünlichweiß gefärbter Lichtkegel auf (Fig. 9). Das ist das berühmte Tyndallphänomen oder die Trübung kolloider Lösungen.

Ich könnte Ihnen nun jede der Ihnen hier vorgeführten kolloiden Lösungen in das Versuchsgefäß gießen, und Sie würden praktisch bei jeder eine Tyndalltrübung wahrnehmen können. Freilich gibt es auch eine Reihe Kolloide, die nur ein schwaches Aufleuchten zeigen, z. B. die Lösungen mancher Eiweißkörper, wie z. B. das Blutserum<sup>20)</sup>, sog. Alkalbuminate, nicht zu konzentrierte frisch hergestellte Kieselsäure, sehr reine Kongorotlösung usw., trotzdem die genannten Lösungen sich bei der dialytischen oder Diffusionsanalyse durchaus als Kolloide erweisen. Alle diese Kolloide gehören zu der zweiten Art von Emulsoiden, auf die ich bereits hinwies, und über die wir in der nächsten Vorlesung noch näher sprechen werden. Ich will hier vorwegnehmen, daß diese Kolloide charakterisiert sind durch eine starke Hydratation resp. Solvatation; die kolloiden Teilchen enthalten mit anderen Worten eine große Menge des Dispersionsmittels, sie bestehen in der Tat vielfach zum überwiegenden Teil aus Dispersionsmittel oder halten das letztere etwa in Gestalt einer Hülle an sich gebunden. Diese Tatsache erklärt nun auch den Umstand, warum die Tyndalltrübung bei solchen Kolloiden verhältnismäßig schwach sein kann. Damit nämlich Lichtstrahlen in einem dispersen System seitlich gebrochen, gespiegelt oder abgelenkt werden können, ist es unerlässlich, daß ein deutlicher Brechungsunterschied zwischen disperser Phase und Dispersionsmittel besteht; dies ist die notwendige Vorbedingung für jede Art von Trübung. Wenn aber die kolloiden Teilchen zum größten Teile aus dem Dispersionsmittel selbst bestehen oder wenn etwa ein Molekül der dispersen Phase sich mit so viel Dispersionsmittel umgibt, daß es im ganzen kolloide Dimensionen annimmt, so fehlt offenbar diese notwendige Vorbedingung für das Auftreten einer Trübung. Denn der optische Unterschied zwischen gebundenem und nichtgebundenem Dispersionsmittel kann natürlich nur äußerst gering sein. Auf diese Weise brauchen typische Kolloide, ja auch grobe Dispersionen nicht immer eine Trübung zu zeigen, wie denn auch ein ganz grob disperses Glaspulver in Kanadabalsam von genau gleichem Brechungskoeffizienten keine Trübung



ergeben würde. Man muß sich also vor dem häufig gemachten Fehler hüten, aus dem Nichtvorhandensein einer deutlichen Trübung ohne weiteres auf einen besonders hohen Dispersitätsgrad schließen zu wollen <sup>21)</sup>.

Wie weit reicht nun die Empfindlichkeit dieser Tyndallmethode und wie steht es mit den Übergangserscheinungen zu den molekulardispersen Lösungen? Es ist nun überaus interessant, festzustellen, daß auch typische Molekulardispersoide unter bestimmten Bedingungen ebenfalls das Tyndallphänomen zeigen können, trotz aller Vorsichtsmaßregeln und der Verwendung der verschiedenartigsten Reinigungsmethoden. So zeigt z. B. eine gesättigte Rohrzuckerlösung einen ausgesprochenen und lichtstarken Tyndallkegel (Dem.), während dies eine verdünnte etwa 1 % ige Lösung keineswegs tut; in letzterer sehen Sie nicht viel mehr als in dem reinen destillierten Wasser, das ich Ihnen früher zeigte (Dem.) <sup>22)</sup>. Indessen nicht nur relativ hochmolekulare Substanzen, wie Rohrzucker, sondern z. B. auch gewöhnliche Salze, wie die verschiedenen Sulfate, zeigen, wiederum vorwiegend in konzentrierten Lösungen, ein deutliches Tyndallphänomen, wie der belgische Forscher W. Spring in sorgfältigen Untersuchungen zeigte. Sehen wir ab von solchen Fällen, in denen, wie bei Metallsalzen, durch hydrolytische Abspaltung ev. ein kolloider Niederschlag gebildet werden kann, so bleiben doch genügend Tatsachen für die Richtigkeit des Schlusses, daß speziell bei hochmolekularen Lösungen und besonders in hochkonzentrierten Lösungen auch einfachere Stoffe eine Tyndalltrübung zeigen können. In konzentrierteren Lösungen schließt man aber bekanntlich auch auf anderen Wegen auf das Vorhandensein von Molekülaggregationen, von Polymerisationen usw., so daß diese optischen Erfahrungen durchaus im Einklang mit den Kontinuitätsvorstellungen stehen, die wir uns über die Beziehungen zwischen kolloiden und molekularen Teilchen gemacht haben.

Hören nun hier, bei großen Molekülen oder Molekular-komplexen, Trübungsphänomene endlich auf, oder lassen sie sich vielleicht noch weiter in das Gebiet der höheren Dispersoide verfolgen? Um diese Frage zu beantworten, müssen wir uns daran erinnern, daß das Zustandekommen der Trübung schon in kolloiden Systemen mehr und mehr auf andere optische Ursachen zurückzuführen ist als die seitliche Zerstreuung des Lichtes in grobdispersen Systemen. Während die Trübung in letzteren vorwiegend auf der seitlichen Brechung und Spiegelung des Lichtes beruht, tritt an ihre Stelle in



den höherdispersen Systemen die sog. Beugungstrübung. Werden nämlich die Teilchen kleiner als die Wellenlänge des sie beleuchtenden Lichtes, so können keine normalen Brechungsvorgänge mehr stattfinden, sondern das Licht wird vielmehr von dem betreffenden Teilchen diffus nach allen Seiten hin abgelenkt oder zerstreut. Dies tritt also bereits bei Kolloiden ein, da kolloide Teilchen definitionsgemäß kleiner sind als die halbe Wellenlänge des Lichtes. Das eigentliche Tyndallphänomen in kolloiden Lösungen entspricht also einer Beugungstrübung. Nun folgt aber aus der Natur dieser Beugungserscheinung, daß bei dem Auftreffen von gemischtem Lichte die Strahlen von kürzerer Wellenlänge stärker in ihrem Wege gestört und abgelenkt werden. In einem Tyndallkegel werden also vorwiegend die blauen, violetten und ganz besonders die ultravioletten Strahlen abgelenkt werden, während die gelben und roten relativ unbehindert hindurchgehen werden. Es gibt dies das wohlbekannte Farbenspiel der Opaleszenz, auf das wir gleich noch zurückkommen werden. Umgekehrt kann man nun aber auch sagen, daß die kurzwelligeren Strahlen noch von Teilchen abgelenkt werden können, die zu klein sind, um z. B. blaue, gelbe oder rote Strahlen abzulenken. Und das ist der uns hier interessierende Punkt. Wenn wir die Tyndallmethode so weit verfeinern, daß wir nicht nur gemischtes Tyndalllicht und nicht nur blaue und violette, sondern z. B. ultraviolette abgelenkte Strahlen wahrnehmen können, dann besteht durchaus die Möglichkeit, daß wir auch in molekulardispersen Systemen Trübungserscheinungen wahrnehmen können. Denn ebenso wie kolloide Teilchen für die viel größeren Wellen des sichtbaren Lichtes ein Hindernis darstellen, können Moleküle eine Störung der viel kleineren ultravioletten Strahlen bewirken<sup>23)</sup>. Eine solche Verfeinerung der Tyndallmethode besteht nun in der Anwendung der Photographie, die bekanntlich gerade die chemisch besonders wirksamen ultravioletten Strahlen nachzuweisen gestattet. In der Tat hat nun der Vortragende selbst gelegentlich gefunden, daß destilliertes Wasser, das bei makroskopischer Betrachtung praktisch weitgehend optisch leer erschien, bei einer photographischen Aufnahme ein unerwartet kräftiges photographisches Bild ergab, das aber deutlich geschwächt wurde durch Einschaltung einer dicken Glasplatte, welche letztere bekanntlich ultraviolette Strahlen stark absorbiert. Auch neuere Untersuchungen anderer Forscher führten zu Resultaten, die nur so gedeutet werden können, daß durch das Einfangen des „ultravioletten“ Tyndallkegels



mit der photographischen Platte auch in typisch molekulardispersen Systemen Trübungen nachgewiesen werden können<sup>24)</sup>. Nun liegt aber nichts im Wege, Strahlen von noch kleinerer Wellenlänge zum Nachweis von molekularen Trübungen heranzuziehen, z. B. die Röntgenstrahlen, deren Wellenlänge nur ca. 0,04—0,06  $\mu\mu$  beträgt, und die nach den Untersuchungen von C. Barkla und anderen ebenfalls abgelenkt werden können. Dieses Problem scheint nun in neuerer Zeit in außerordentlich eleganter Form durch die Untersuchungen von M. Laue und seinen Mitarbeitern gelöst worden zu sein. Es gelang diesen Forschern, Beugungsbilder von Röntgenstrahlen zu photographieren, welche durch Kristalle hindurchgingen; sie erhielten Bilder, die aus kleinen Lichtfleckchen bestanden, deren Anordnung und Abstand weitgehend dem Kristallsystem der betreffenden Objekte entsprach. Ein jeder dieser Punkte auf der photographischen Platte würde einem konzentrierten Kegel von Röntgenstrahlen entsprechen, der je nach der Orientierung der Moleküle im Kristall in den verschiedenen Richtungen des Raumes verschiedene Stärke zeigen müßte. Die genannten Forscher kommen in der Tat durchaus zu dem Schluß, hier nicht nur die Individualität der Moleküle, sondern sogar ihre kristallähnliche oder anisotrope Beschaffenheit direkt nachgewiesen zu haben.

Makroskopische Trübung in grobdispersen Systemen, sichtbarer Tyndallkegel in typischen Kolloiden und konzentrierten Molekulardispersoiden, unsichtbarer ultravioletter Tyndallkegel und schließlich Röntgen-Tyndallkegel in sogenannten homogenen Systemen — man kann sich kaum eine größere Stetigkeit in den Phänomenen und einen besseren Beweis für die tatsächliche Kontinuität der verschiedenen Klassen von dispersen Systemen denken als diese Erscheinungsreihe!

Gestatten Sie bitte, daß ich noch einmal zu dem Tyndallphänomen typischer Kolloide zurückkehre, da diese Erscheinung der Ausgangspunkt für eine Reihe von Untersuchungen gewesen ist, die zu einer überaus wichtigen Methode der neueren Kolloidchemie geführt haben. Ich erinnerte Sie daran, daß man beim Sonnenstäubchenphänomen gelegentlich Teilchen aufblitzen sieht, die so klein sind, daß sie der gewöhnlichen Beobachtung entgehen. Wenn man genauer hinsieht, beobachtet man, daß solche Teilchen gleichsam von einem leuchtenden Rand, einer Strahlung oder einem „Halo“ umgeben sind, wie Sie ihn etwa bei Sonnenuntergang an den Silhouetten undurchsichtiger Gegenstände sehen, welche sich zwischen



Ihnen und der Sonne befinden. Es sind das die bekannten hellen Beugungsstreifen, wie sie gelegentlich auch in der Malerei, z. B. in der Plakatkunst, zur größeren Verdeutlichung der Objekte bildlich dargestellt werden. Werden die Teilchen nun kleiner, so schließen sich diese Ränder immer enger zusammen unter Verlust der geometrischen Ähnlichkeit des Bildes mit dem Objekt, von dem sie ausstrahlen, und bei sehr kleinen Teilchen verschmelzen sie schließlich zu einem einzigen leuchtenden Fleck. Ähnliche Erscheinungen beobachtet man nun unter dem Mikroskop, wenn man, wie dies schon lange bekannt ist, sogenannte Dunkelfeldbeleuchtung anwendet, d. h. genau wie bei einer Trübungserscheinung oder einem Tyndallphänomen auf dunklem Hintergrund beobachtet. Ich bitte Sie nun, sich an meine frühere Konstatierung zu erinnern, nach der noch Teilchen eine derartige Beugungserscheinung geben, die kleiner sind als die Wellenlänge des sie beleuchtenden Lichtes. Die Leistungsfähigkeit des gewöhnlichen Mikroskops, genauer gesprochen die Grenze der sogenannten geometrischen Abbildungsmöglichkeit, ist, wie ich Ihnen ebenfalls schon sagte, begrenzt durch die Wellenlänge des Lichtes; Beugungsbilder oder vielmehr Beugungsflecke können wir jedoch auch noch erhalten von Teilchen, die kleiner sind als die Lichtwellenlänge.

Diese Methoden zum optischen Nachweis von einzelnen Teilchen unter Lichtwellendimensionen mit Hilfe der Beugungserscheinungen, aber unter Verzicht auf eine geometrisch ähnliche Abbildung, nennt man nun die Verfahren der Ultramikroskopie. Da kolloide Teilchen definitionsgemäß disperse Systeme von Dimensionen unter Lichtwellenlänge sind, so besteht also die Möglichkeit, mit Hilfe dieser Dunkelfeldmethoden die individuellen Teilchen in einem Kolloid sichtbar zu machen. Dies gelang in der Tat zum ersten Male zwei deutschen Forschern, H. Siedentopf und R. Zsigmondy, denen wir auch den wesentlichen Ausbau dieser ultramikroskopischen Methoden verdanken. Es ist ohne weiteres ersichtlich, wie außerordentlich wertvoll eine solche Methode zur Sichtbarmachung der Einzelteilchen in kolloiden Systemen ist und in wie unmittelbarer Weise hiermit der allmähliche Übergang von grobdispersen Teilchen zu kolloiden Partikeln nachgewiesen werden kann.

Vielleicht die einfachste und übersichtlichste Art eines ultramikroskopischen Verfahrens erhalten Sie, wenn Sie sich einen Tyndallkegel, wie ich Ihnen einen solchen vorführte, mit einer Lupe



oder einem Mikroskop betrachtet denken. Schon der belgische Forscher W. Spring benutzte übrigens ein Vergrößerungsglas bei der Betrachtung von Tyndallkegeln, und ebenso finden wir Vorläufer unserer heutigen Ultramikroskope in den lange bekannten Vorrichtungen zur Dunkelfeldbeleuchtung, wie sie von den Bakteriologen und Diatomeenforschern benutzt wurden. Man kann aber natürlich auch stärkere Vergrößerungen zur optischen Auflösung eines solchen Tyndallkegels verwenden, indem man z. B. einen schmalen Tyndallkegel erzeugt, dessen hellster Teil sich gerade unter dem Objektiv eines Mikroskops befindet, wie dies die beistehende Figur 10 in ein-

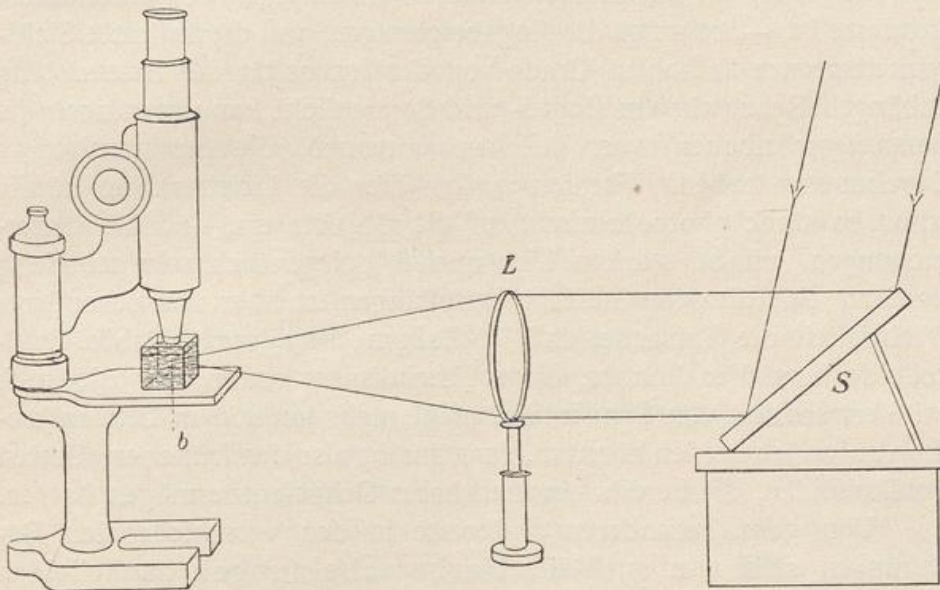


Fig. 10.

Einfachste ultramikroskopische Vorrichtung nach R. Zsigmondy.

fachster Anordnung zeigt. Es würde hier zu weit führen, wenn ich auf die verschiedenen Spezialkonstruktionen von Ultramikroskopen näher eingehen wollte, und ebenso ist es unmöglich, Ihnen ausführlicher über die Fülle von Einzelbeobachtungen zu berichten, die schon jetzt mit solchen Ultramikroskopen gemacht worden sind. Nur kurz sei erwähnt, daß insbesondere die suspensoiden Kolloide, wie etwa die Metallkolloide, die verschiedenartigsten, häufig außerordentlich farbenprächtigen Ultrabilder zeigen; ein solcher aufgelöster Tyndallkegel von kolloidem Gold ist z. B. erfüllt von zahllosen blitzenden Teilchen, die, was ich besonders betonen möchte, in schönster Form die Brownsche Bewegung zeigen, von der wir früher



sprachen. Auf der anderen Seite finden wir Ultrabilder z. B. bei Eiweiß- oder manchen Farbstofflösungen, die sich nicht in „Ultramikronen“ auflösen lassen, vielfach indessen nicht etwa darum, weil die Teilchen zu klein wären, sondern darum, weil, wie schon erwähnt, die Teilchen zu stark hydratisiert sind, um einen deutlichen Brechungsunterschied zu ihrem Dispersionsmittel aufzuweisen<sup>25)</sup>. Alle diese Erscheinungen sind viel besser zu zeigen als zu beschreiben, so daß ich Sie auf die nach der Vorlesung stattfindende Demonstration hinzuweisen mir erlaube<sup>26)</sup>. Was schließlich die Frage nach der äußersten Leistungsfähigkeit dieser Ultramikroskope anbelangt — eine Frage, die für unsere Kontinuitätsvorstellungen von besonderem Interesse ist —, so möge die Angabe genügen, daß die äußerste Sichtbarkeitsgrenze in hohem Grade von der Intensität der Beleuchtung abhängt. Bei stärkstem Bogen- und Sonnenlicht kann man noch die Beugungsscheibchen von Teilchen erkennen, die nur wenige  $\mu$  Durchmesser haben. Freilich wirken hier die Lichtstrahlen häufig schon so stark photochemisch auf die Objekte ein, daß die Untersuchungen mit so starken Lichtquellen gelegentlich sehr schwierig werden. Für die Kontinuitätsvorstellungen ist aber von besonderer Wichtigkeit die Tatsache, daß R. Zsigmondy rosa gefärbte Goldkolloide herstellen konnte, die so hochdispers waren, daß sie auch bei Verwendung von Sonnenlicht nicht mehr unter dem Ultramikroskop aufgelöst werden konnten, ganz analog also den früher erwähnten Goldkolloiden, die bereits ein merkbares Diffusionsvermögen hatten.

Von ganz besonderem Interesse in den verschiedensten Beziehungen sind nun auch die Farberscheinungen an kolloiden Systemen. Die einfachste Farberscheinung, die „Farbe der farblosen Kolloide“, ist die bereits erwähnte Opaleszenz. Die allerverschiedensten festen, flüssigen und gasförmigen Kolloide zeigen gegen einen dunklen Hintergrund blaue und violette Töne, bei Durchsicht gelbe und rote. Dies sehen Sie z. B. an reinen Gelatine- oder Eiweißlösungen, an diesem Mastixkolloid (hergestellt durch Eintropfen einer alkoholischen Mastixlösung in Wasser), an Milchglas und an sogenanntem Milchopal<sup>27)</sup>, aber auch an den verschiedensten gasförmigen Kolloiden (Dem.). Das großartigste Beispiel eines gasförmigen Dispersoids mit Opaleszenzfarben stellt die Erdatmosphäre dar. Sehen Sie bei wolkenlosem Himmel durch dieses Himmelsdispersoid hindurch auf den dunklen Hintergrund des Weltraums, so erscheint es blau; betrachten Sie es aber in der Durchsicht gegen die Lichtquelle der Sonne wie bei Sonnenaufgang und -unter-



gang, so erhalten Sie die entsprechenden gelben und roten Opaleszenzfarben. Die Entstehung dieser Opaleszenz beruht, wie ich ebenfalls schon andeutete, auf der Tatsache, daß die langwelligen gelben oder roten Strahlen von hochdispersen Systemen weniger gestört und seitlich abgelenkt werden und somit glatt hindurchgehen können, während umgekehrt die kurzwelligen violetten und blauen Strahlen eine verhältnismäßig viel stärkere seitliche Zerstreuung erleiden.

Um Ihnen zu zeigen, daß nicht nur die Farben Gelb und Blau, sondern auch andre Farben in dispersen Systemen auftreten können, die aus zwei an und für sich farblosen Stoffen zusammengesetzt sind, gebe ich Ihnen hier ein Fläschchen mit polymerisiertem Zimtsäureäthylester herum. Sie sehen hier eine prachtvolle grün-rote Opaleszenz, die beim Erwärmen in blau-gelb übergehen würde. Das System besteht aus einem, wie der Tyndallversuch zeigt, mindestens kolloiden Gemisch von polymerisiertem und monomolekularem Ester. Ganz analoge Farberscheinungen finden Sie an dem Ihnen bereits schon gezeigten gallertartigen kolloiden Natriumchlorid, ja Sie erhalten solche sogenannte Christiansensche Opaleszenzfarben schon, wenn Sie Natriumchlorid zerpulvern und in einem Gemisch von Benzol und Kohlenstoff suspendieren, das praktisch denselben Brechungskoeffizienten hat wie das Natriumchlorid selbst. Es würde mich zu weit führen, hier auf die Theorie dieser interessanten Farberscheinungen einzugehen <sup>28)</sup>.

Auch diese Opaleszenzfarben variieren in ausgesprochenem Maße mit dem Dispersitätsgrade, derart, daß zunächst grobdisperse Systeme nur schwache Opaleszenz zeigen, während die Intensität dieser Färbungen außerordentlich stark zunimmt im kolloiden Gebiet. Fragt man nach der Opaleszenz in molekulardispersen Systemen, so nehmen einige Forscher, wie Lord Rayleigh, in der Tat an, daß auch noch durch die störende Wirkung z. B. von Gasmolekülen Opaleszenz entstehen kann, und daß wenigstens ein Teil der am Himmel zu beobachtenden Opaleszenz auf eine solche selektive Beugung an den Luftmolekülen zurückzuführen ist. Wenn wir auch die Möglichkeit dieser molekularen Opaleszenz durchaus zugestehen, so bleibt es doch unzweifelhaft, daß die Intensität der Opaleszenzfärbung sehr stark abnimmt in molekulardispersen Systemen, wie etwa jede farblose Salzlösung zeigt, und nur dann merklich wird, wenn wir so ungeheure Schichten wie bei der Erdatmosphäre vor uns haben. Es ergibt sich also hier zum ersten Male der interessante Fall, daß die Intensität einer Eigenschaft disperser Systeme ein Maximum



hat, und zwar gerade im kolloiden Gebiete. Bisher haben wir nur Eigenschaften besprochen, die entweder wie die Brownsche Bewegung oder die Diffusionsgeschwindigkeit stetig zunahmen mit steigendem Dispersitätsgrad, oder aber wie etwa die Trübungsintensität stetig abnahmen, wenn wir vom grobdispersen über das kolloide in das molekulardispense Gebiet gingen. Wir sehen, daß dies durchaus nicht die einzigen Funktionen zwischen Eigenschaftswert und Dispersitätsgrad sind, und wir werden auch noch weiterhin Eigenschaften kennen lernen, die in analoger, überaus interessanter Weise gerade im kolloiden Dispersitätsgebiete ein Maximum oder Minimum zeigen, wie das beistehende Schema Ihnen veranschaulichen soll.

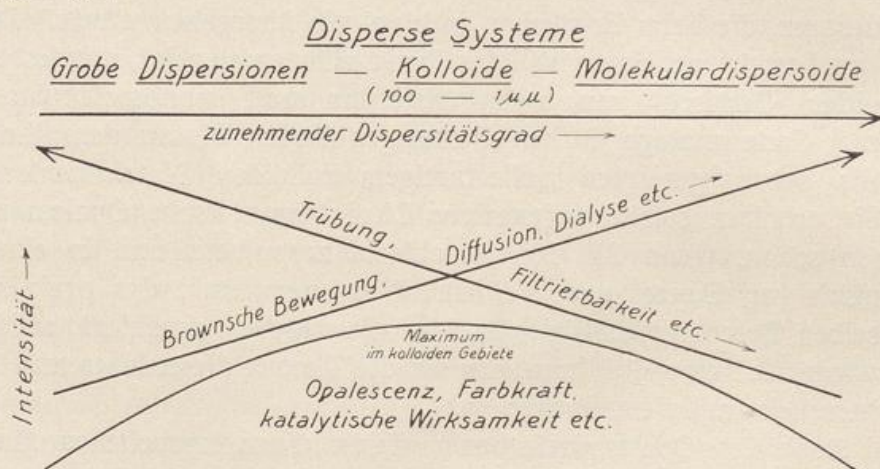


Fig. 11.

Gleich die nächste Eigenschaft, die wir untersuchen wollen, die Farbkraft oder Farbintensität kolloider Lösungen, zeigt ein solches Verhalten. Es ist bekannt, daß speziell kolloide Metalle, Sulfide usw. schon in außerordentlich kleinen Konzentrationen eine überaus starke Färbung zeigen können, so daß diese Kolloidfärbungen direkt zum qualitativen Nachweis von Metallspuren dienen können, wie wir in einer der nächsten Vorlesungen sehen werden. Ja die Farbintensität dieser Kolloide ist unter Umständen sogar größer als die wohlbekannte starke Farbkraft von Anilinfarbstoffen. So beträgt in willkürlichen Einheiten die Farbkraft des Fuchsins etwa 5, die des kolloiden Eisenhydroxyds ungefähr ebensoviel, dagegen diejenige des Arsentrisulfids ungefähr 100 und die des kolloiden Goldes sogar 2000 Einheiten (The Svedberg). Untersucht man nun die Farbintensität eines Stoffes in verschiedenem Dispersitätsgrad, so



findet man tatsächlich, daß im kolloiden Dispersitätsgebiet die größte Farbintensität erreicht wird. Wenn wir z. B. Gold als Beispiel nehmen, so ist zunächst ganz klar, daß ein schwarzer grobdisperser Goldniederschlag weniger gut zu „decken“ imstande ist als eine kolloide Goldlösung von demselben Goldgehalt. Bei der sogenannten Koagulation oder Ausfällung eines Goldkolloids, wie wir sie noch näher kennen lernen werden, wird die Lösung geradezu „entfärbt“; die kleine Menge schwärzlichen Gerinnsels am Boden hat eine minimale Deck-

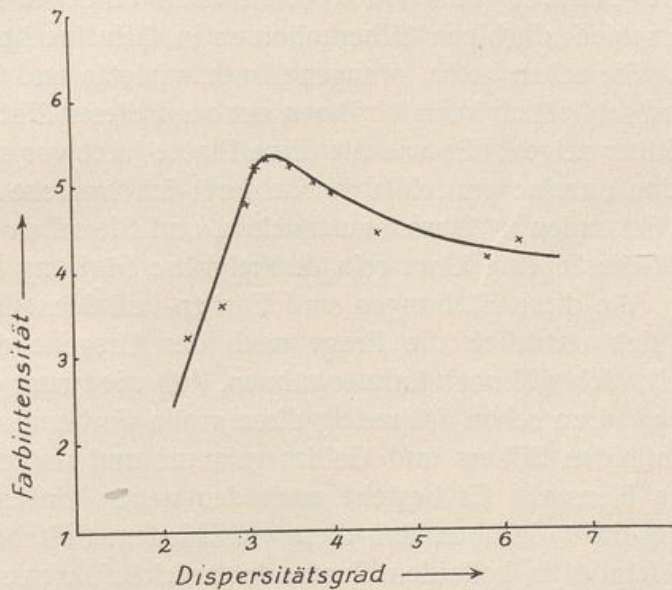


Fig. 12.

Abhängigkeit der Farbkraft des kolloiden Goldes vom Dispersitätsgrad nach The Svedberg.

kraft. Auf der anderen Seite erinnern Sie sich vielleicht, daß ich bei der Herstellung von kolloidem Gold eine Ausgangslösung von Goldchlorid verwendet habe, die praktisch völlig farblos war, d. h. die gelbbraune Farbe des Goldions überhaupt nicht mehr zeigte. Aus dieser farblosen Ausgangslösung entstanden die intensiv gefärbten roten und blauen Goldkolloide. Es ist also sicher, daß kolloides Gold eine intensivere Farbe hat sowohl als grobdisperses als auch als molekular- oder iondisperses Gold, und daß ein Maximum gerade im kolloiden Gebiet auftritt. Zum Überfluß zeigt Ihnen beistehende Fig. 12 nach The Svedberg noch in quantitativer Weise das Auftreten eines solchen Farbmaximums gerade im kolloiden Gebiete.

Wo. Ostwald, Die Welt der vernachlässigten Dimensionen.



Neben der Intensität ist auch die Schönheit und Mannigfaltigkeit kolloider Färbungen sehr bemerkenswert. Ich zeigte Ihnen bereits rotes und blaues Gold, und vielleicht ist Ihnen schon selbst bekannt, daß man bei der Fällung des Goldes z. B. mit Oxalsäure gelegentlich auch grüne Golddispersoide erhält. Auch Silber und Platin zeigen in kolloidem Zustande die mannigfaltigsten Farben, so daß man geradezu berechtigt ist, wenigstens die drei Metalle Gold, Silber und Platin als pantochrom im kolloiden Zustande zu bezeichnen. Ich habe hier z. B. einige Platten, die nach dem Verfahren von Lüppo-Cramer (in der Tat von diesem Forscher selbst) mit solchen verschiedenfarbigen Silberkolloiden in Gelatine bedeckt sind (Dem.)<sup>29</sup>). Sie sehen gelbe, orangene, rote, violette und blaue Färbungen, und schließlich kann ich Ihnen auch auf dieser Platte grünes kolloides Silber zeigen. So wie Sie diese Platte jetzt vor sich haben, zeigt sie eine unreine grauviolette Färbung; ich brauche sie jedoch nur einige Sekunden in Wasser zu tauchen, und Sie sehen sofort, wie das trübe Grau in eine klare rein dunkelgrüne Färbung umschlägt (Dem.)<sup>30</sup>). Alle diese Färbungen sind Farben kolloiden Silbers, und es erhebt sich natürlich die Frage nach der Ursache dieser Verschiedenheit. Ich will noch kurz erwähnen, daß wiederum der Amerikaner Carey Lea schon frühzeitig diese große Farbenmannigfaltigkeit des kolloiden Silbers und Goldes gekannt und untersucht hat.

Meine Herren! Es besteht nach den neuen Untersuchungen kein Zweifel mehr darüber, daß diese verschiedenen Farben ein und desselben Metalles in kolloidem Zustande zurückzuführen sind hauptsächlich auf verschiedene Dispersitätswerte dieser Kolloide. Auch innerhalb des angegebenen Rahmens kolloider Dimensionen von ca. 100 bis  $1 \mu$  kann natürlich der Dispersitätsgrad noch variieren, und diese feineren Dispersitätsvariationen sind in erster Linie für die verschiedenen Färbungen verantwortlich zu machen. Um Ihnen die Richtigkeit dieser Annahme zu zeigen, brauche ich zu diesem roten Goldkolloid nur etwas Salzsäure zuzusetzen und umzurühren (Dem.). Es ist Ihnen vielleicht schon bekannt — jedenfalls kann ich es Ihnen hier sagen — daß durch einen solchen Zusatz das kolloide Gold ausgeflockt, das heißt in einen grobdispersen Niederschlag umgewandelt wird. Der erste Effekt aber, den dieser dispersitätsverringende Zusatz auf das Goldkolloid ausübt, besteht, wie Sie sehen, in einer Farbänderung: beim Vergleiche mit dem ursprünglichen Goldkolloid sehen Sie, daß die Farbe bereits nach Violett umgeschlagen ist; in kurzer Zeit wird sie auch blau sein und dann allmählich schwarzgrau



werden <sup>31)</sup>. In ähnlicher Weise sind auch für die Ihnen gezeigten verschiedenen Silberfarben verschiedene Teilchengrößen verantwortlich zu machen, wie aus ihren Herstellungsmethoden hervorgeht, auf die ich hier nicht näher eingehen kann. Auch die Reihenfolge dieser Farbänderungen bei Variationen des Dispersitätsgrades scheint eine ganz bestimmte zu sein. In der Regel sind z. B. die höchstdispersen kolloiden Metalle gelb oder orange gefärbt, ihr Absorptionsmaximum liegt also im Violett oder Blau. Mit abnehmendem Dispersitätsgrad geht die Farbe von Gelb über Orange nach Rot, Violett, Blau und ev. auch Grün über; das Absorptionsmaximum verschiebt sich also mit abnehmendem Dispersitätsgrade allmählich nach den größeren Wellenlängen <sup>32)</sup>. Es ist dies dieselbe Regelmäßigkeit, die man unter anderem bei organischen Farbstoffen häufig beobachtet, wenn man die Farben innerhalb einer homologen Serie analog konstituierter Farbstoffe betrachtet. Gelb ist dabei meist die Farbe der einfachsten Glieder, während die höhermolekularen Farbstoffe in diesen Serien z. B. häufig blaue oder violette Töne zeigen.

Wie steht es nun aber hier mit den Übergangserscheinungen zwischen kolloiden, grobdispersen und molekularen Systemen? Nach der hier vertretenen Auffassung kolloider Systeme sind wir nicht nur berechtigt, sondern geradezu verpflichtet, uns überall danach zu erkundigen, in welcher Weise sich die Eigenschaften kolloider Systeme ändern, wenn wir zu den benachbarten Dispersoidgebieten übergehen. Ich sagte Ihnen, daß die Farben kolloider Metalle — nehmen wir zunächst das Gold — mit abnehmendem Dispersitätsgrade übergehen von Rot nach Violett und schließlich nach Blau. Sie sahen diese Änderung ja selbst an dem vorgeführten Versuch. Was ist nun die Farbe von noch weniger kolloidem, also von grobdisperssem Gold? Natürlich kommt nur die Durchsichtsfarbe des Goldes in Betracht, und da ist es Ihnen wohl allen bekannt, daß dünne Goldblättchen eine ausgesprochen grüne Färbung besitzen, wie Sie denn gelegentlich auch das Gold als grünlichen Niederschlag, wie gesagt, fällen können. Es besteht also eine völlige Kontinuität der Farbänderungen auf dieser Seite des kolloiden Gebiets. Wie steht es nun aber mit den Übergangserscheinungen zu molekularem resp. iondisperssem Gold? Das höchstdisperse kolloide Gold, das wir bisher haben herstellen können, zeigt eine rubinrote bis gelbrote Färbung <sup>33)</sup>. Goldion in Gegenwart eines farblosen Anions ist auf der anderen Seite, wie Sie wissen, aus-



gesprochen gelbbraun oder orange. Das genauere Studium dieser Übergangserscheinungen kann nun nicht mehr durch das bloße Auge, sondern nur auf spektroskopischem Wege vorgenommen werden. Auf diese letztere Weise hat aber The Svedberg gezeigt, daß unzweifelhaft die Absorptionskurven von Goldkolloiden immer ähnlicher den Absorptionskurven des Goldions werden, je höherdispers die betreffenden Kolloide sind<sup>34</sup>). Die beistehende Kurvenzeichnung nach The Svedberg veranschaulicht diese Verhältnisse. Die unterste Kurve stellt die Absorptions-

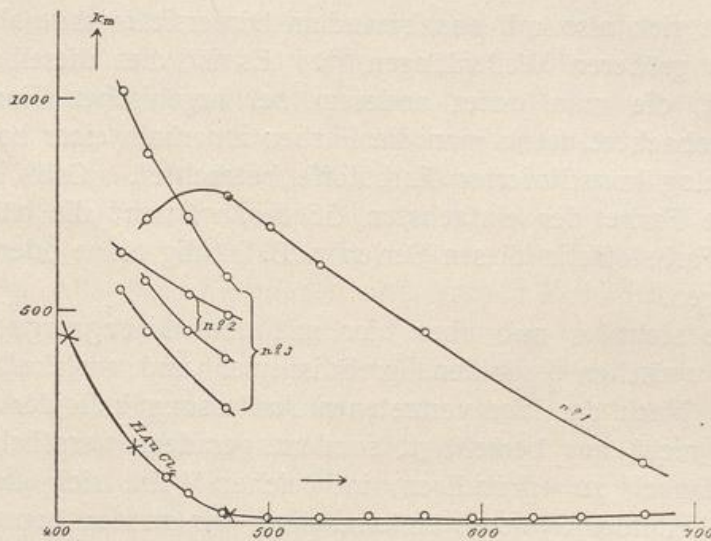


Fig. 13.

Änderung der Lichtabsorption von kolloidem Gold mit dem Dispersitätsgrad nach The Svedberg. — Die Kurve am weitesten rechts entspricht dem größten Kolloid, die Kurve am weitesten links einer molekulardispersen Goldchloridlösung.

kurve des molekularen Goldchlorids dar, die oberste diejenige des relativ größten Goldkolloids, die dazwischen liegenden Kurven diejenigen sukzessiv höher disperser Goldkolloide.

Nehmen wir die Farben des kolloiden Silbers. Auch hier variiert die Farbe von Gelb über Orange, Rot, Violett nach Blau, um in den größten Kolloiden schließlich zum Grün zu werden. Aber auch die Farbe von dünnen Silberblättern ist nach den Untersuchungen von G. Quincke und anderen blau bis grün. Hier ist der Anschluß vortrefflich. Die höchstdispersen Silbersole sind auf der anderen Seite schön durchsichtig gelb oder grünlichgelb, das heißt, ihr Absorptionsmaximum liegt im Violetten oder gar schon im Ultraviolett.



Je höherdispers nun solche gelbe Silbersole werden, um so durchsichtiger werden sie, d. h. um so schwächer wird ihre Färbung. Ja beim Arbeiten mit großen Volumina sehr verdünnter Lösungen, Bedingungen, die also zu ganz besonders hochdispersen Kolloiden führen müssen, wird die Intensität der Gelbfärbungen zuweilen so gering, daß man an der Farbe kaum mehr erkennen kann, ob die Reduktion schon eingetreten ist. Dieses allmähliche Hellerwerden und fast Verschwinden der Färbung in höchstdispersen Silberkolloiden — auch in größeren Schichten — erscheint aber als ein deutlicher

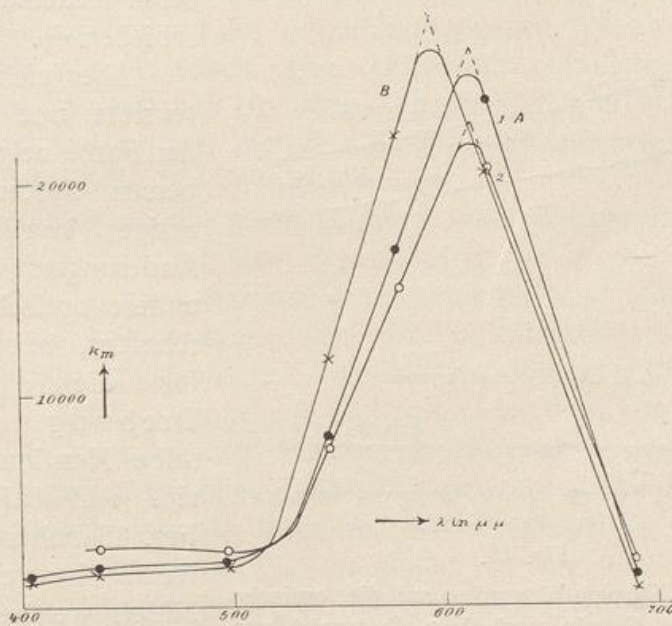


Fig. 14.

Lichtabsorption von verschiedenen dispersen Indigolösungen nach The Svedberg.

Hinweis auf den Übergang der Farbe des Kolloids zu dem des Silberions. Letzteres ist bekanntlich in Gegenwart von farblosen Anionen selbst im sichtbaren Spektrum farblos.

Ganz analoge Betrachtungen gelten für die Farben des kolloiden Platins: das höchstdisperse, von L. Wöhler hergestellte kolloide Platin ist orangerot, die wohlbekannte Farbe von Platinsalzen aber orangegelb. Aber nicht nur für kolloide Metalle, sondern auch für kolloide organische usw. Farbstoffe gelten dieselben Beziehungen. Um Ihnen noch ein quantitatives Beispiel zu geben, zeige ich Ihnen hier die Absorptionskurven von verschieden dispersem Indigo (nach The Svedberg, Fig. 14). In kolloider wäßriger Lösung ist der In-



digo bekanntlich blau, in molekularer Lösung, wie in heißem Petroleum oder in Chloroform, rot bis violett. In der Fig. 14 zeigt nun die niedrigste Kurve A, 2 das Absorptionsspektrum einer gealterten, d. h. relativ grobdispersen kolloiden Lösung, Kurve A, 1 die Absorption der normalen kolloiden Indigolösung und Kurve B schließlich die Absorption des molekularen Indigos in Chloroform. Sie sehen, wie die Kurven in durchaus stetiger Weise mit zunehmendem Dispersitätsgrade zunächst immer höher werden und dann sich von den

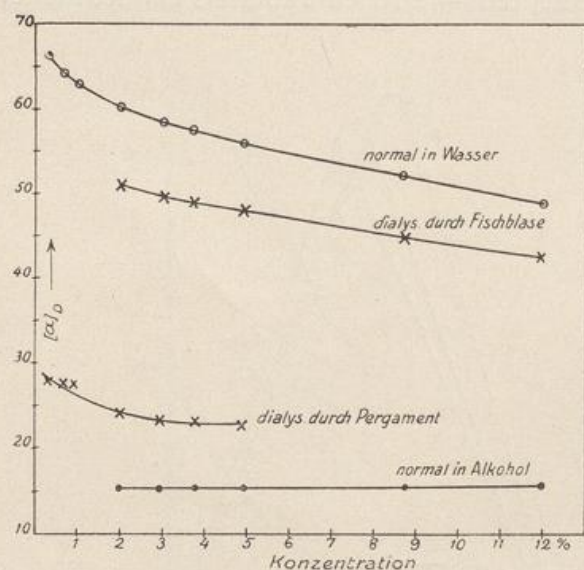


Fig. 15.

Einfluß des Dispersitätsgrades auf die optische Drehung von Tannin nach Wo. Ostwald und E. Navassart.

kleineren nach den größeren Wellenlängen verschoben<sup>35)</sup>.  
Aber nicht nur Intensität und Qualität der Farbe zeigen in dispersen Systemen derartige kontinuierliche Änderungen, auch für andere optische Eigenschaften, beispielsweise für die optische Drehung, gilt dasselbe Kontinuitätsprinzip. Auf beistehender Fig. 15 haben Sie eine Reihe Kurven abgebildet, welche die optische Drehung des Tannins in verschiedenen dispersen Zustände nach den Untersuchungen des Vortragenden mit E. Navassart darstellen<sup>36)</sup>. Eine gewöhnliche wässrige Tanninlösung, hergestellt durch einfaches Auflösen des Tannins stellt ein sogenanntes polydisperses System dar, d. h. ein solches, welches Teilchen von verschiedenem Dispersitätsgrade besitzt. Der überwiegende Anteil des Tannins ist im Wasser kolloid gelöst; immerhin wandert, wie schon Graham wußte, etwas Tannin durch Pergamentpapier usw., ist also höherdispers. Durch Anwendung verschieden dichter Dialysiermembranen kann man also eine gewisse Fraktionierung des wässrigen Tannins vornehmen. In organischen Lösungsmitteln schließlich ist das Tannin molekular gelöst. Vergleicht man nun das optische Drehungsvermögen



dieser verschiedenen Tanninlösungen, so zeigt sich sehr deutlich, daß das relativ größte Tannin die stärkste Drehung, das molekular-disperse Tannin umgekehrt dagegen die kleinste optische Aktivität besitzt. Das Verhalten dieser zwei Tanninlösungen, die also Extreme in bezug auf ihren Dispersitätsgrad darstellen, wird in der Fig. 15 durch die oberste und unterste Kurve dargestellt. Dazwischen finden sich nun die Kurven der optischen Drehung von Tanninlösungen, die durch Pergamentpapier und schließlich durch Fischblase hindurch dialysiert sind. Der gegebenen Reihenfolge von Membranen entspricht zweifellos eine abnehmende Porengröße und ein abnehmender Dispersitätsgrad des hindurchgegangenen Tannins — gleichzeitig aber, wie Sie sehen, eine vollkommen parallele Anordnung der Kurven der optischen Drehung. Die spezifische optische Drehung nimmt stetig zu von den Werten des molekulardispersen Tannins bis zu denen des kolloiden Tannins.

Ich glaube, daß Sie mir beistimmen werden, wenn ich sage, daß das Verhalten der optischen Eigenschaften bei variierendem Dispersitätsgrad in ganz besonders reichhaltiger und überzeugender Weise für die Angemessenheit des Kontinuitätsprinzipes spricht.

Nicht alle physikalischen Eigenschaften disperser Systeme sind bereits jetzt schon so eingehend und so systematisch von diesem Gesichtspunkte aus untersucht worden, als daß man schon jetzt überall die Übergangerscheinungen genau kennen würde. Das ist auch gar nicht zu verwundern, da diese Art der Fragestellung noch nicht einmal zehn Jahre alt ist<sup>37)</sup>. So finden wir ein noch schwieriges und vielfach unklares Gebiet, in dem wir noch recht wenig von den allgemeinen Beziehungen zu dem Dispersitätsgrade wissen, in dem elektrischen Verhalten der Kolloide. Da es sich auf der anderen Seite um eine Reihe von Eigenschaften handelt, die in der speziellen Kolloidchemie eine große Rolle spielen, so möchte ich trotzdem mit einigen Worten und Versuchen auf dieses Erscheinungsgebiet hinweisen.

Die Mehrzahl kolloider Systeme besitzt wie auch die Mehrzahl größerer Dispersionen eine elektrische Ladung. Man erkennt das Vorhandensein einer elektrischen Ladung, gleichzeitig aber auch den Ladungssinn in diesen Systemen, wenn man durch sie einen elektrischen Strom hindurchschickt. Beim Vorhandensein einer elektrischen Ladung wandert das Kolloid im elektrischen Feld; wir beobachten die Erscheinung der Elektrophorese. In einfachster Weise geschieht dies, indem man etwa zwei Drahtelektroden in einen



Tropfen des Dispersoids hineintaucht, der auf einem Objektträger unter dem Mikroskop sich befindet, oder aber indem man das Dispersoid in ein U-Rohr gießt und dann den Strom hindurchschickt. Ich habe in einem dieser zwei U-Rohre hier kolloides Gold, in dem anderen kolloides Eisenhydroxyd (Dem.)<sup>38)</sup>; durch beide Röhren ist seit einigen Stunden der Strom einer kleinen Akkumulatorenbatterie hindurchgegangen<sup>39)</sup>. Die Röhren sind parallel geschaltet, rechts von Ihnen befindet sich der positive Pol, die Anode. Sie sehen, wie in dem Rohr mit kolloidem Gold die Flüssigkeit an der Kathode fast völlig farblos geworden ist, während im Anodenschenkel eine dunkelviolette Färbung zu beobachten ist. Das kolloide Gold wandert also zur positiven Elektrode. Es ist negativ geladen. Das umgekehrte Verhalten sehen Sie beim Eisenhydroxyd; das Kolloid hat sich in dicken Flocken an der Kathode angesammelt; es trägt also eine positive Ladung.

Auch ohne Hilfe des elektrischen Stromes können Sie mit einem außerordentlich einfachen Versuch vielfach den elektrischen Ladungssinn eines Kolloids bestimmen. Ich habe hier mehrere Streifen von gewöhnlichem Filtrierpapier aufgehängt, deren Enden in verschiedene kolloide Lösungen getaucht werden können. Wie Ihnen bekannt ist, pflegen Flüssigkeiten in solchen Filtrierpapierstreifen durch Kapillarwirkungen aufzusteigen. Hier habe ich nun zwei blaue kolloide Farbstofflösungen: Nachtblau und Alkaliblau. Ich tauche nun die Enden der Filtrierpapierstreifen in diese beiden Lösungen hinein, und in kurzer Zeit — während ich noch spreche — werden Sie folgendes beobachten: In der Nachtblaulösung steigt der Farbstoff gleichzeitig mit dem wäßrigen Dispersionsmittel kapillar empor; zwar wandert das Wasser um eine kleine Strecke voraus, immerhin aber steigt auch der Farbstoff deutlich mit nach oben und kann in einer Viertelstunde zehn und mehr Zentimeter zurückgelegt haben (Dem.). Ganz anders verhält sich das Alkaliblau. Hier sehen Sie, wie das Wasser dem Farbstoff weit vorausseilt; es findet eine Trennung zwischen Farbstoff und Dispersionsmittel statt, und nach einer Viertelstunde wird sich zwar der Farbstoff kurz über der Eintauchsgrenze stark konzentriert haben, wird jedoch nicht dem Wasser nachgestiegen sein (Dem.). Zwei analoge Versuche haben Sie hier (Dem.), bei denen ein und dieselbe disperse Phase, nämlich kolloider Graphit, in zwei verschiedenen Dispersionsmitteln „kapillarisiert“ worden ist. In dem einen Schälchen befindet sich wäßriger kolloider Graphit (Aquadag), im anderen kolloider Graphit



in Mineralöl (Oildag), verdünnt mit etwas Ligroin. Der Aquadag ist praktisch unzersetzt mit dem Wasser zusammen nach oben gestiegen, während umgekehrt im Oildag die kolloide Phase sich unten angesammelt und konzentriert hat und das, selbst ein wenig gelblich gefärbte Dispersionsmittel allein hat hinaufsteigen lassen. Nun, meine Herren, nach den Untersuchungen von F. Fichter und N. Sahlbom ist die Verschiedenheit der elektrischen Ladung der Kolloide verantwortlich für diese Unterschiede beim kapillaren Aufstieg. Negativ geladene Kolloide steigen praktisch unzersetzt mit ihrem Dispersionsmittel zusammen hinauf, während positiv geladene Kolloide an der Eintauchgrenze festgehalten werden und sich somit vom Dispersionsmittel trennen. Die Erklärung für dies verschiedene Verhalten besteht vermutlich darin, daß Filtrierpapier bei Berührung mit Wasser und insbesondere beim Aufsteigen des letzteren selbst eine elektrische Ladung, und zwar eine negative, annimmt. Kommt nun ein positiv geladenes Kolloid mit den negativ geladenen Oberflächen der Filtrierpapierfasern in Berührung, so wird es aus elektrostatischen Gründen zurückgehalten und fixiert, während bei einem negativ geladenen Kolloid die Gleichsinnigkeit der Ladung ein ungestörtes Vorbeiströmen gestattet<sup>40)</sup>.

Eine sehr wichtige und häufig übersehene Tatsache ist nun die Variabilität dieser elektrischen Ladung für ein und dieselbe disperse Phase. In der Regel treten z. B. kolloide Metalle und Sulfide mit negativer elektrischer Ladung auf, namentlich in wäßrigem Dispersionsmittel. Es gibt indessen auch positive Goldkolloide, um nur ein Beispiel zu nennen, und in besonders drastischer Weise wird diese Variabilität der elektrischen Ladung ein und desselben Kolloids demonstriert durch den folgenden Versuch von A. Lottermoser: Stellen wir eine kolloide Jodsilberlösung dar durch Vermischen zweier verdünnter Lösungen von Silbernitrat und Kaliumjodid, so können wir mit denselben zwei Lösungen je nach Wunsch ein positives oder negatives Jodsilberkolloid erhalten. Gießen wir nämlich die Kaliumjodidlösung in die Silbernitratlösung, so daß zunächst das Silbernitrat im Überschuß erscheint, so erhalten wir ein positiv geladenes Kolloid. Verfahren wir umgekehrt, gießen wir das Nitrat in das Jodid, so daß letzteres zunächst im Überschuß vorhanden ist, so entsteht ein negativ geladenes Kolloid. Dann gibt es wieder Kolloide, die nur eine schwache oder kaum bemerkbare elektrische Ladung anzeigen; stark von Elektrolyten befreite Eiweiß- oder Stärkelösungen gehören zu diesen Systemen, aber auch Gold-



kolloide kann man durch vorsichtigen Zusatz von Aluminiumsulfat „entladen“ und „umladen“, so daß man zeitweilig gar keine Elektrophorese oder eine solche zum negativen Pol beobachten kann. Die Geschwindigkeit der elektrophoretischen Wanderung von Kolloiden scheint von ungefähr derselben Größenordnung zu sein, wie etwa die Geschwindigkeit von Ionen und auch gröberdispersen Teilchen. Da aber genauere Untersuchungen über die Beziehung Dispersitätsgrad und elektrophoretische Geschwindigkeit bisher fehlen, so darf man nicht den Schluß ziehen, daß letztere Größe etwa unabhängig vom Dispersitätsgrad sei<sup>41)</sup>. Übrigens zeigt schon das bekannte Verhalten größerer oder komplexer Ionen, daß die relative Wanderungsgeschwindigkeit schon im molekulardispersen Gebiete abnimmt mit abnehmendem Dispersitätsgrad, so daß man im Anschluß an dieses Verhalten vermuten kann, daß Kolloide eine noch kleinere spezifische Wanderungsgeschwindigkeit besitzen werden.

Fragen wir auch hier nach den Übergangserscheinungen, so erlaubt uns der erwähnte Mangel an systematischen Untersuchungen — und nicht zuletzt auch die Kompliziertheit der Erscheinungen — einstweilen noch nicht, so einfache und klare Beziehungen aufzustellen wie etwa zwischen den optischen Eigenschaften verschieden disperser Systeme. Sie finden auch in der neueren kolloidchemischen Literatur viele Erörterungen z. B. über die Frage, ob Kolloide „Ionen“ sind oder nicht. Für die Beantwortung dieser Frage kommt es nun sehr darauf an, was wir unter Ionen verstehen. Verstehen wir unter Ionen weiter nichts als materielle Träger der Elektrizität, so sind auch kolloide und grobdisperse Teilchen Ionen, da bei einem elektrophoretischen Vorgange selbstverständlich Elektrizitätsmengen durch die wandernden dispersen Teilchen transportiert werden. Verstehen wir aber unter Ionen solche materielle Träger der Elektrizität, die wie die Ionen in Salzlösungen dem Faradayschen Gesetze gehorchen, d. h. gleiche Elektrizitätsmengen mit äquivalenten Stoffmengen transportieren, so gehören kolloide und grobdisperse Teilchen jedenfalls nicht zu den Ionen. Denn bisher hat noch niemand die Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes für die Elektrophorese nachgewiesen, und unsere bisherigen Erfahrungen sprechen sogar dafür, daß in Kolloiden dieses Gesetz jedenfalls in seiner gewöhnlichen Form nicht gilt<sup>42)</sup>. Auch der Einfluß der Konzentration auf die elektrophoretische „Leitfähigkeit“ erscheint ziemlich verschieden von dem entsprechenden Verhalten in molekulardispersen Elektrolyten usw. Wohl aber ergeben sich einige interessante Analogien zwischen dem



Verhalten speziell von Kolloiden und den Eigenschaften einer anderen Art von Ionen, nämlich den Ionen, welche für die elektrische Leitfähigkeit in Gasen verantwortlich zu machen sind <sup>43</sup>). Auch unter den verschiedenen Gasionen gibt es solche, die dem Faradayschen Gesetze nicht gehorchen, sondern ganz eigene Gesetzmäßigkeiten zeigen. Auch hier ist der Einfluß der Verdünnung auf die Leitfähigkeit nicht derselbe wie bei wäßrigen Elektrolyten. Ganz genau so wie bei der Kolloid-Elektrophorese gibt es auch gasförmige Systeme, in denen vorwiegend Elektrizitätsträger einer Art, also vorwiegend positive oder negative Ionen die Leitung besorgen, und in denen in entsprechender Weise vorwiegend nur in einer Richtung ein stofflicher Transport stattfindet. Die elektrische Wanderung von Gasionen wird durch ein seitlich angebrachtes Magnetfeld abgelenkt, was ebenfalls bei Kolloiden <sup>44</sup>), nicht jedoch bisher bei normalen wäßrigen Elektrolyten beobachtet worden ist usw. Vielleicht würde also eine weitere Untersuchung der Analogien zwischen Elektrophorese und den Leitfähigkeitserscheinungen in Gasen einfachere Resultate und mehr Material für die Stärkung unserer Kontinuitätsvorstellungen ergeben, als der bisher fast ausschließlich gezogene Vergleich von Kolloiden mit wäßrigen Elektrolyten geliefert hat.

Gestatten Sie mir zum Schluß, auf eine Reihe von Eigenschaften einzugehen, die wiederum in überaus deutlicher Weise die Rolle des Dispersitätsgrades für das physikalisch-chemische Verhalten disperser Systeme erkennen lassen. Es ist eine keineswegs genügend gewürdigte Tatsache, daß solche fundamentale Größen wie die maximale Löslichkeit, der Gefrierpunkt oder der Schmelzpunkt eines Stoffes in erstaunlichem Maße variieren mit der Teilchengröße des betreffenden Stoffes. So nimmt die (molekular-disperse) Löslichkeit von festen Stoffen, soweit wir wissen, stets zu mit steigendem Dispersitätsgrad. Wie groß diese Unterschiede aber sein können, geht z. B. schon aus den alten Versuchen von G. Stas hervor, der die Löslichkeit von flockigem, d. h. annähernd kolloidem Chlorsilber über hundertmal größer fand als die Löslichkeit des körnigen, d. h. grobdispersen Präparates <sup>45</sup>). Es ist diese Erscheinung nicht etwa nur eine Spezialität des Chlorsilbers, sondern alle festen Stoffe, soweit man sie darauf untersucht hat, zeigen eine solche Löslichkeitserhöhung in höherdisperssem Zustande. In analoger Weise sinkt der Gefrierpunkt des Wassers nicht nur in Gegenwart von molekulardispersen Phasen, sondern einfach dadurch, daß man reines Wasser in kapillaren Räumen, d. h. in einem dispersen



Zustände gefrieren läßt. Eine mit Wasser getränkte Tonkugel gefriert erst bei  $-0,7^{\circ}$  und auch nasses Filtrierpapier erstarrt erst bei  $-0,1^{\circ}$ . Wohl gemerkt handelt es sich hier nicht um Unterkühlungstemperaturen, sondern um die tatsächlichen Erstarrungstemperaturen. Eine Gefrierpunktsbestimmung in kapillaren Röhren würde also leicht zu große Gefrierpunktserniedrigungen geben. Umgekehrt liegt aber dem Dispersoidchemiker der Gedanke nicht so fern, daß man auch die Gefrierpunktserniedrigung in molekular-dispersen Systemen als eine „kapillare“ Erscheinung auffaßt, bei der durch die Gegenwart der Moleküle und Ionen das Lösungsmittel in so viele und so kleine kapillare Anteile zerlegt wird, daß sich die kleine Gefrierpunktserniedrigung etwa in einer grobdispersen Tonkugel zu den bekannten großen Gefrierpunktserniedrigungen molekular-disperser Lösungen summiert <sup>46)</sup>.

Auch der Schmelzpunkt eines Stoffes variiert mit dem Dispersitätsgrade, und zwar sinkt die Schmelztemperatur mit steigendem Dispersitätsgrade. Den wenigsten organischen Chemikern, die fast täglich Schmelzpunktbestimmungen machen, wird es aber bekannt sein, wie groß diese Unterschiede sind. So zeigte P. Pawlow, daß feinste, aber immerhin noch mikroskopische Stäubchen von Salol, Antipyrin usw. bei einer Temperatur schmolzen, die bis um 7 Grad niedriger war als die Schmelztemperatur großer Partikel!

Nun denken Sie sich aber alle diese noch in relativ grobdispersen Systemen beobachteten Variationen physikalisch-chemischer Größen weiter fortgesetzt bis in das kolloide Dispersitätsgebiet. Jede Eigenschaft scheint hier einen anderen Wert annehmen zu können, und man braucht sich in der Tat nicht zu wundern, wenn Kolloide physikalisch-chemische Reaktionen zeigen, die der unzerteilte oder grobdisperse Stoff nicht aufweist. Nach dem alten sogenannten Wenzelschen Gesetze ist z. B. die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen festen und flüssigen Stoffen proportional der Größe der Berührungsfläche. Hat man nun solche ungeheure Oberflächen wie in kolloiden Systemen — wir kommen auf diesen Punkt noch in einer späteren Vorlesung zurück —, so braucht man sich nicht zu wundern, daß z. B. kolloider Schwefel als energisches Reduktionsmittel auf Silbersalze wirkt, was grobdisperser Schwefel nicht tut <sup>47)</sup>, oder daß kolloides Platin noch in einer Verdünnung von 1 g-Atom in 70 Millionen Litern (G. Bredig) Wasserstoffperoxyd zersetzt. Wir werden auf solche katalytische Wirkungen in anderem Zusammenhange nochmals zu sprechen kommen. Man braucht sich aber auch nicht



zu wundern, wenn man andererseits findet, daß höchst disperse Metallkolloide wieder schwächer zersetzend auf Wasserstoffperoxyd einwirken<sup>48)</sup>. Denn wir wissen ja wieder, daß molekulares oder ion-disperses Platin, wie etwa Platinchlorid, nicht oder nur schwach katalytisch wirkt, und unsere Kontinuitätsvorstellungen werden gerade auf das schönste bestätigt durch diese Abnahme der katalytischen Wirksamkeit höchstdisperser Platinkolloide. Wir haben mit anderen Worten auch hier wiederum eine Kurve mit einem Maximum, ganz genau so wie etwa bei der Abhängigkeit der Farbintensität disperser Systeme von ihrem Dispersitätsgrade. Nicht- oder grobdisperses Platin auf der einen Seite, molekulardisperses Metall auf der anderen Seite katalysieren nicht oder nur wenig, während kolloides Metall dies energisch tut: Irgendwo in der Mitte dieser Serie disperser Systeme muß also notwendigerweise ein Maximum eintreten. —

Meine Herren! Das Gebiet der Beziehungen zwischen physikalisch-chemischen Eigenschaften und Dispersitätsgrad ist außerordentlich groß, und ich könnte noch lange fortfahren, Ihnen hierüber zu berichten. Sollten Sie schon meine bisherigen Ausführungen zu ausführlich finden, so bitte ich Sie daran erinnern zu dürfen, daß die ganze Ihnen hier entwickelte moderne Auffassung des Kolloidbegriffes steht und fällt mit der Anerkennung dieser Beziehungen. Wir sind in der Tat nur dann berechtigt, Kolloide als Spezialfälle disperser Systeme mit willkürlich festgelegten Dispersitätsgrenzen aufzufassen, wenn es uns gelingt zu zeigen, daß die Eigentümlichkeiten kolloider Systeme kontinuierlich übergehen in die Eigenschaften sowohl grobdisperser als auch molekularer Systeme. Diese ganze Neuorientierung des Kolloidbegriffs im Gegensatz zu den alten Auffassungen, die immer wieder versuchten, prinzipielle Gegensätze zwischen den einzelnen Klassen disperser Systeme zu finden — diese ganze Neuorientierung erscheint ja so lange nur als eine theoretische Idee, solange nicht die experimentellen Beweise vorliegen.

Ich hoffe, daß es mir gelungen ist, Ihnen auch die experimentelle Berechtigung dieser modernen Auffassung kolloider Systeme demonstriert zu haben, trotzdem ich nochmals hervorhebe, daß bei der Neuheit dieser Ideen noch viele Gebiete von Übergangserscheinungen einer Bearbeitung noch gar nicht unterzogen worden sind. Das primär Kennzeichnende eines Kolloids ist tatsächlich sein spezieller Dispersitätsgrad. Erkennen wir dies an, so ergibt sich aber aus der Lehre von den dispersen Systemen noch



eine letzte Schlußfolgerung, die nicht minder wichtig erscheint als die anderen Konsequenzen, die wir schon früher aus ihr deduziert haben: Die Kolloidchemie ist in erster Linie nicht die Lehre von den Eigenschaften einer speziellen Gruppe von Stoffen, sondern sie ist vielmehr die Lehre von einem physikalisch-chemischen Zustand, den grundsätzlich alle Stoffe zeigen können. Sie entspricht also etwa der Wissenschaft der Kristallographie, die sich auch mit einem bestimmten physikalisch-chemischen Zustande der Stoffe beschäftigt. Natürlich gibt es auch eine spezielle Kolloidchemie, welche die einzelnen Variationen zeigt, die man an bestimmten chemischen Individuen in kolloidem Zustande wahrnimmt, ähnlich wie ja auch in einem chemischen Lehrbuche die kristallographischen Angaben nicht fehlen. Früher glaubte man aber, daß die Kolloidchemie aufging in einer solchen gleichsam anhangswesen Beschreibung der kolloiden Eigenschaften chemischer Verbindungen. Demgegenüber betont die neuere Wissenschaft die Existenz der Kolloidchemie als einer selbständigen physikalisch-chemischen Wissenschaft, der Wissenschaft nämlich des kolloiddispersen Zustandes. Das ist in kurzen Worten die Zusammenfassung des wichtigsten Inhaltes unserer heutigen Besprechung.

---



### III.

## Die Zustandsänderungen der Kolloide.

Meine Herren! Unsere bisherigen Besprechungen bezogen sich auf Erscheinungen und Ideen, deren Gesamtheit wir etwa als die allgemeine physikalische Chemie des kolloiden Zustandes oder auch als allgemeine Dispersoidchemie bezeichnen können. Ich versuchte Ihnen zu zeigen, welche Stellung kolloide Systeme innerhalb des großen Rahmens disperser Systeme überhaupt einnehmen. Unser Hauptaugenmerk war auf die Verwandtschaft und auf die Unterschiede zwischen Kolloiden und Dispersoiden anderen Dispersitätsgrades gerichtet; kolloide Systeme ergeben sich nur als Spezialfälle dieser überaus weitverbreiteten und außerordentlich wichtigen Klasse von Naturgebilden. Im Gegensatz hierzu wollen wir uns in der heutigen Besprechung mit Erscheinungen beschäftigen, die wir als spezifisch für das besondere Dispersitätsgebiet ansehen können, das wir den Kolloiden zugeordnet haben. Es bedeutet diese Feststellung natürlich nicht, daß es Kolloiderscheinungen gibt, für die absolut keine Analoga in den angrenzenden Dispersoidgebieten gefunden werden können. Im Gegenteil versuchte ich Ihnen in der letzten Stunde ja zu zeigen, daß grundsätzlich alle Kolloiderscheinungen im grobdispersen oder molekulardispersen Gebiete ihren Anfang oder ihr Ende finden. Wohl aber machte ich Sie darauf aufmerksam, daß eine ganze Reihe von Phänomenen ein Maximum (oder Minimum) ihrer Intensität im kolloiden Gebiete erreichen und in diesem Sinne als spezifisch für den kolloiden Zustand angesehen werden können. Derartige Erscheinungen wollen wir heute in den Mittelpunkt unserer Betrachtungen stellen, und zwar wollen wir insbesondere untersuchen, welche Änderungen solche typisch kolloiden Dispersoide erleiden, wenn wir sie verschiedenartigen Einflüssen aussetzen. Wir wollen also ausgehen von kolloiden Systemen, wollen letztere den verschiedenartigsten experimentellen Eingriffen und Versuchsbedingungen aussetzen und wollen feststellen, was mit



diesen Kolloiden passiert, in welcher Weise der kolloide Zustand sich ändert. Es ist ersichtlich, daß wir diese Gruppe von Erscheinungen mit einigem Recht als die spezielle physikalische Chemie des kolloiden Zustandes bezeichnen können.

Die Überlegungen der vorangegangenen beiden Vorlesungen gestatten uns nun wiederum, gleich eine ganze Anzahl derartiger kolloider Zustandsänderungen vorauszusehen, resp. in deduktiver Weise gleich von Anfang an ein wenig Ordnung in dieses überaus reichhaltige Erscheinungsgebiet hineinzubringen. Was kann mit einem Kolloid passieren, wenn wir natürlich absehen von derartigen nichtkolloiden radikalen Änderungen, wie sie etwa die Vernichtung eines Kolloids durch chemische Auflösung usw. darstellt. Zunächst ist es offenbar möglich, daß der Dispersitätsgrad eines Kolloids sich ändert, und zwar kann diese Variation sowohl nur innerhalb des kolloiden Dispersitätsgebietes erfolgen, als auch über dasselbe hinausführen, entweder zu molekulardispersen oder zu grobdispersen Systemen. Im ersteren Falle, bei Variationen innerhalb des kolloiden Dispersitätsgebietes, spricht man auch von inneren kolloiden Zustandsänderungen im Gegensatz zu den radikalen Zustandsänderungen, die über das kolloide Gebiet hinausführen. Von besonderer großer Wichtigkeit sind derartige Dispersitätsänderungen auf dem Grenzgebiete zwischen grobdispersen und kolloiden Systemen. Dispersitätsverringerungen von Kolloiden bis zu grobdispersen Systemen nennt man Koagulationen. Man bezeichnet nicht koagulierte kolloide Lösungen auch als Sole, ihre Koagulationsprodukte als Gele. Die umgekehrten Prozesse, die im Sinne einer Dispersitätserhöhung verlaufen, heißen Peptisationen, in Analogie zu den Auflösungserscheinungen etwa von festen Eiweißstoffen durch Fermente. Dies sind offenbar zwei große Klassen von kolloiden Zustandsänderungen, die man vorhersehen kann.

Eine weitere große Gruppe von Zustandsänderungen ergibt sich, wenn man die Formart des dispersen Anteils in Kolloiden in Betracht zieht. Sie werden sich vielleicht erinnern, daß man, zunächst theoretisch, fest-flüssige und flüssig-flüssige Kolloide, Suspensoide und Emulsoide erwarten kann. Wir kommen heute noch auf diese zwei Kolloidklassen näher zu sprechen. Nun ist es aber möglich, daß die Formart kolloider Partikel in ein und demselben Dispersionsmittel wechselt zwischen fest und flüssig. Insbesondere können aber auch hier, wie wir gleich noch näher besprechen werden, vollkommen stetige Übergänge zwischen festen und flüssigen kolloiden Partikeln auf-



treten. Dies gilt in erster Linie für die hydratisierten oder solvatisierten Kolloide, d. h. also für diejenigen Systeme, in denen der disperse Anteil mehr oder weniger vom Dispersionsmittel an sich gebunden herumträgt. Ähnlich wie etwa ein massives Stückchen Gummiarabikum je nach der aufgenommenen Menge Wasser alle Übergänge zwischen einem spröden festen Körper und einer tropfbaren Flüssigkeit zeigt, können auch die dispersen Teilchen vieler Kolloide analoge Variationen durchmachen. Sie werden vielleicht später, nachdem ich zu dem experimentellen Teil unserer heutigen Besprechung gekommen bin, erstaunt sein über die große Rolle solcher Formartsänderungen bei kolloiden Zustandsänderungen. Die Phänomene der Gelatinierung und Quellung gehören unter anderem hierher.

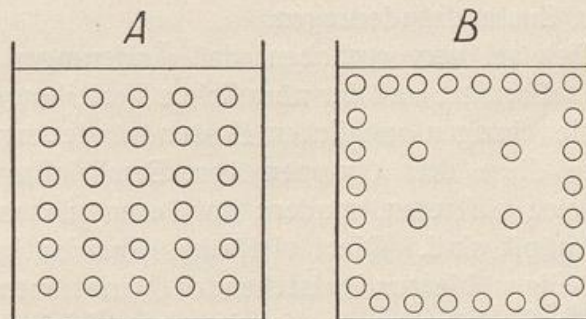


Fig. 16.

Schema zum Begriff der Sorption.

Aber noch eine dritte Klasse sehr interessanter Zustandsänderungen können wir theoretisch voraussehen. Wenn Sie aufgefordert werden würden, eine stark vergrößerte Skizze eines begrenzten Volums einer kolloiden Lösung aufzuzeichnen, so würden Sie vermutlich ein Schema von der folgenden Art angeben (Fig. 16A); Sie würden als das Natürlichste eine gleichmäßige Verteilung des Kolloids in dem betrachteten Volum annehmen. Eine nähere Untersuchung zeigt nun aber, daß diese Annahme nur in allererster Annäherung richtig ist. In einem von irgendwelchen Grenzflächen (Gefäßwänden, der Grenzfläche gegen Luft usw.) umgebenen Volum einer kolloiden Lösung ist die räumliche Verteilung des Kolloids nicht eine vollständig gleichmäßige. Es treten vielmehr unmittelbar an diesen Grenzflächen Konzentrationsunterschiede auf gegenüber den inneren Teilen des betrachteten Volums; die Grenzschichten enthalten entweder weniger oder mehr von der dispersen Phase



als das übrige System (Fig. 16B). Letzteres, also eine Ansammlung des Kolloids in den Grenzschichten, ist bei weitem der häufigere Fall. Man nennt solche Verschiebungen der Konzentration an Grenzflächen allgemein Adsorptions- oder auch einfach Sorptionserscheinungen, und es war der amerikanische Wissenschaftsriese Willard Gibbs, der zuerst darauf hinwies, daß in den Grenzflächen disperser Systeme stets eine andere Konzentration zu erwarten ist als in der Masse des Dispersoids. Freilich kannte und gebrauchte dieser Forscher nicht den modernen Begriff der dispersen Systeme; doch sind seine Überlegungen so allgemeiner Art, daß sie auch auf die ihnen soeben gegebene spezielle Fassung angewandt werden können. Auch diese Sorptionserscheinungen sind von enormer Mannigfaltigkeit und spielen in den verschiedensten Richtungen eine große Rolle bei den kolloiden Zustandsänderungen.

Schließlich sei hervorgehoben, daß Änderungen des Dispersitätsgrades, der Formart und der räumlichen Verteilung eines Kolloids keineswegs die einzigen möglichen Zustandsänderungen sind, und daß weiterhin diese drei Gruppen von Erscheinungen nicht nur einzeln für sich auftreten, sondern im Gegenteil sehr häufig miteinander verknüpft sind. Diese vielfache Kombinationsmöglichkeit und die unzähligen hieraus entstehenden Variationen miteinander verknüpfter Zustandsänderungen ist in erster Linie dafür verantwortlich, daß Kolloide das Kennzeichen einer großen Instabilität tragen. Schon Graham sagte, daß im kolloiden Zustande „nie Ruhe“ herrschte. Es ist leicht ersichtlich, daß diese Tatsache nicht nur die wissenschaftliche Beschäftigung mit den kolloiden Zustandsänderungen ganz besonders interessant macht, sondern daß sie gleichzeitig auch eine Erklärung dafür abgibt, warum so besonders komplizierte Phänomene wie die Lebenserscheinungen sich gerade und ausschließlich nur in einem kolloiden Medium abspielen.

Doch verlassen wir diese theoretischen Erwägungen und kehren wir zurück zu der experimentellen Betrachtung, die ja doch sowieso viel interessanter ist als alle Theorie. Mit welchen experimentellen Methoden können wir Zustandsänderungen in Kolloiden untersuchen und möglichst auch quantitativ charakterisieren? Da ist zunächst im Auge zu behalten, daß kolloide Zustandsänderungen zeitliche Phänomene sind mit bestimmten Geschwindigkeiten. Sie brauchen genau so wie etwa chemische Reaktionen Zeit, unterscheiden sich aber von letzteren darin, daß ihr Endzustand nicht so genau definiert ist wie bei einer normalen chemischen Reaktion.



Das Endresultat einer chemischen Reaktion sind bestimmte chemische Verbindungen von konstanten Eigenschaften; die Zustandsänderungen eines Kolloids können dagegen bei einem beliebigen Dispersitäts-, Formart- oder Hydratationsgrad haltmachen. Es folgt hieraus, daß die Kinetik der kolloiden Zustandsänderungen für die Charakterisierung dieser Vorgänge eine noch viel größere Rolle spielt als die Kinetik in der reinen Chemie, und daß die ideale Methode zum Studium einer Zustandsänderung stets eine kinetische sein wird. Weiterhin folgt aber hieraus, daß es nur eine sehr grobe Annäherung darstellt, wenn man Gelatinierungen, Quellungen, Koagulationen usw. durch „Punkte“ charakterisiert. Man kann z. B. nicht sagen: eine Eiweißlösung koaguliert genau bei einer Konzentration von 20% Ammonsulfat, denn auch bei etwa 10% erscheint eine „leichte Trübung“, bei 15% eine „starke Trübung“, bei 17% etwa eine „beginnende Niederschlagsbildung“ usw., und auch die Erstarrung einer Gelatinelösung beim Abkühlen findet nicht plötzlich etwa im Temperaturintervall eines Zentigrades statt. In allen diesen Fällen ist offenbar die kinetische Methode, die mit dem Aufstellen einer Geschwindigkeitskurve beginnt, ein viel genaueres Verfahren zur Untersuchung der Änderung des kolloiden Zustandes<sup>49)</sup>.

Handelt es sich um einfachere Zustandsänderungen, z. B. um einfache Variationen des Dispersitätsgrades, so kann man natürlich direkt mit dem Ultramikroskop, der Ultrafiltration usw. die Änderung der Teilchengröße bei der Zustandsänderung feststellen und in eine Geschwindigkeitskurve eintragen. Oder aber man kann sich das in unserer vorigen Besprechung erörterte Prinzip zunutze machen, nach dem jede physikalisch-chemische Eigenschaft eines Kolloids mit dem Dispersitätsgrade variiert. So demonstrierte ich Ihnen den Koagulationsvorgang des kolloiden Goldes durch die Änderung der Farbe von Rot nach Blau. In vielen, namentlich komplizierteren Fällen ist man heute fast vollständig auf die Anwendung solcher indirekter Methoden angewiesen. Man mißt die Änderungen der Leitfähigkeit, der Trübungsstärke, der Viskosität usw., welche den Zustandsänderungen der Kolloide parallel verlaufen, und charakterisiert das jeweilige Stadium der Zustandsänderung durch den korrespondierenden Wert dieser Eigenschaften. Der Vorzug kommt hierbei natürlich solchen Eigenschaften zu, die gut meßbar sind und die möglichst stark schon bei geringfügigen Zustandsänderungen variieren. Ferner müssen diese Meßmethoden es gestatten, den Verlauf einer Zustandsänderung an ein und demselben



System zu charakterisieren, ohne daß dabei das Kolloid zerstört wird usw.

Beginnen wir zunächst mit der Erörterung einiger innerer Zustandsänderungen, d. h. solcher Variationen des kolloiden Zustandes, die annähernd innerhalb des kolloiden Dispersitätsgebietes verlaufen. Wir finden solche Erscheinungen in ganz außerordentlicher Mannigfaltigkeit bei kolloiden Lösungen vom Typus der Gelatine oder der Eiweißkörper, aber auch des Kautschuks oder der Zellulose. Wir hatten solche Kolloide als solvatisierte Emulsoide bezeichnet und werden über ihre Eigenschaften gleich noch mehr erfahren. Die physikalisch-chemische Eigenschaft, welche geradezu als der Indikator solcher innerer Zustandsänderungen angesehen werden kann, ist die Viskosität. Für die Mannigfaltigkeit und die Wichtigkeit der Zustandsänderungen, welche durch eine Variation dieser Eigenschaft festgestellt und gemessen werden können, kann ich vielleicht keinen besseren Beleg erbringen als die Anführung der Tatsache, daß die Faraday-Society im Jahre 1913 eine Versammlung eigens und allein zum Zwecke der Diskussion über das Thema „Die Viskosität der Kolloide“ einberief<sup>50)</sup>. Mehr als ein Dutzend von Kolloidforschern behandelte in zwei Sitzungen nur dieses eine Gebiet der Kolloidchemie. In der Tat kann vielleicht auch ich Ihnen nicht besser die große Mannigfaltigkeit von Zustandsänderungen demonstrieren, die alle ungefähr innerhalb des Rahmens des kolloiden Dispersitätsgebiets verlaufen, als durch eine gedrängte Schilderung der Viskositätsverhältnisse in Kolloiden.

Jeder, der vielleicht zum Zwecke einer ersten praktischen Orientierung auf dem Gebiete der Kolloidchemie eine größere Anzahl von Lösungen im Dialysator oder im Diffusionsversuch untersucht hat, wird sehr bald zu der Erkenntnis kommen, daß sich unter den vielen nicht dialysierenden und nicht diffundierenden Dispersoiden zwei sonst recht verschiedene Kolloidklassen vorfinden. Der ganze allgemeine „Habitus“ dieser zwei Kolloidarten scheint verschieden, insbesondere aber zeigt sich auch schon ohne jede genauere Messung ein gewaltiger Unterschied in den Viskositätsverhältnissen dieser zwei Kolloidarten. Auf der einen Seite haben wir Kolloide vom Typus des Goldsols oder der Metallsulfide, die in bemerkenswert geringfügigem Maße die Viskosität ihres Dispersionsmittels verändern. Sie sind wenigstens in den kleineren Konzentrationen praktisch fast ebenso beweglich wie ihr Dispersionsmittel, und bei höheren Konzentrationen nimmt die Viskosität in einfachster arithmetischer



Weise zu proportional der Konzentration (Fig. 17, A). Dies Verhalten ist charakteristisch für die fest-flüssigen Kolloide, die Suspensioide. Ganz wesentlich andere Erscheinungen zeigen die Kolloide von der Art der Gelatine, wie wir sie oben als hydratisierte Emulsoide kennzeichneten. Es ist umgekehrt charakteristisch für sie, daß sie schon in minimalen Konzentrationen ganz enorme Viskositätswerte aufweisen und daß überdies diese Viskositätswerte eine rapide Zunahme zeigen mit steigender Konzentration (Fig. 17, B). Wie Sie wissen, durchläuft eine Gelatinelösung innerhalb der ersten zwei Prozent alle Viskositätswerte von dem des reinen Wassers bis zu dem Viskositätswert einer festen Gallerte, mit anderen Worten, bis zu einem für die üblichen Meßmethoden unendlich großen Viskositätswerte, der Viskosität fester Körper. Ja es gibt andere Emulsoide, welche in noch viel kleineren Konzentrationen diese Variation der Viskosität von 1 bis unmeßbar groß durchlaufen. So bildet Rizinusölseife in Gegenwart gewisser Alkalikonzentrationen schon

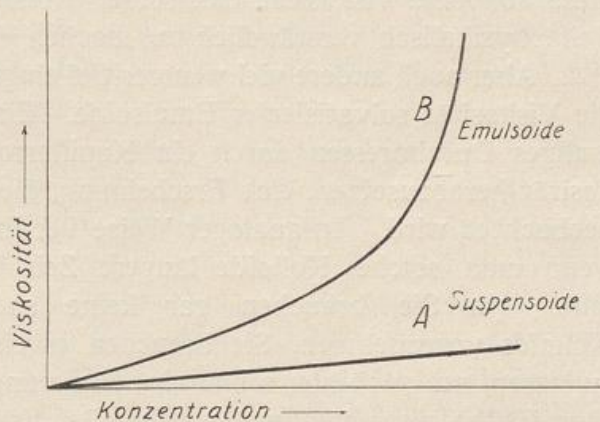


Fig. 17.

Schema der Viskosität-Konzentrationsbeziehung in Kolloiden.

in einer Konzentration von 0,1 % eine nicht mehr fließende Gallerte, und ähnliche Erscheinungen in kleinsten Konzentrationen beobachtet man noch bei vielen anderen organischen Kolloiden<sup>51</sup>).

Neben diesem großen absoluten wie relativen Einfluß der Konzentration findet man aber noch weitere interessante Viskositätsphänomene bei diesen Kolloiden. So hat z. B. die Temperatur einen ähnlich abnormen Einfluß. Wir wissen, daß die Viskosität einer molekularen Lösung stetig abnimmt mit steigender Temperatur; bei reinem Wasser beträgt diese Abnahme innerhalb der ersten 25 Grad ca. 2 Prozent pro 1 Grad. Bei einer Gelatinelösung ist aber diese Viskositätsabnahme ganz wesentlich größer. Ja in konzentrierteren Lösungen oder Gallerten ist die Viskositätsabnahme namentlich in gewissen Temperaturgebieten eine so rapide, daß wir Erscheinungen wahrnehmen, die dem Schmelzen homogener fester



Körper analog erscheinen. Innerhalb eines Temperaturintervalles von wenigen Graden findet ein Abfall der Viskosität statt von den für feste Körper charakteristischen Werten bis auf diejenigen einer tropfbaren Flüssigkeit. Von wesentlicher Bedeutung ist, daß es sich auch hier um stetige Veränderungen der Viskosität handelt, nicht etwa um diskontinuierliche Formartänderungen wie beim Schmelzen eines Kristalls. Ferner beobachtet man auch bei nicht solvatisierten Emulsoiden derartige hohe Viskositäten z. B. bei konzentrierten Schwefelsolen, die gelegentlich „salbenartige“ Konsistenz zeigen, und es ergibt sich ganz allgemein aus theoretischen Erwägungen, daß in der Tat die flüssige Formart der dispersen Phase allein genügt, um diese abnorme Viskosität emulsoider Kolloide wenigstens zu einem Teil physikalisch verständlich zu machen <sup>52</sup>).

Aber auch andere viel weniger tief eingreifende Einflüsse ändern die Viskosität solvatisierter Emulsoide. Einfaches Schütteln, mehrmaliges Durchpressen durch ein Kapillarrohr genügt, um die Viskosität herabzusetzen, eine Erscheinung, die übrigens auch bei Milch beobachtet wird. In analoger Weise verringert sich die Viskosität, wenn man solche Kolloide längere Zeit bei höherer Temperatur hält. Ja Sie brauchen gar keine spezielle Behandlung des Kolloids vorzunehmen, Sie brauchen es einfach einige Zeit stehen zu lassen, um auch hier schon eine Änderung der Viskosität, in manchen Fällen eine Zunahme (wie bei Gelatine), in anderen Fällen dagegen eine Abnahme (wie bei Stärkelösung) feststellen zu können. Allein die Zeit genügt also, um die Viskosität eines Kolloids zu ändern. Schließlich sei noch erwähnt, daß natürlich Zusätze aller Art die Viskosität dieser Kolloide in weitestgehendem Maße beeinflussen, und zwar Elektrolyte und Nichtelektrolyte. Ich habe Ihnen hier eine Reihe von Gelatinelösungen mit Zusätzen vorgeführt, welche diesen Einfluß zeigen (Dem.). In der ersten Röhre haben Sie eine reine Gelatinelösung von ca. 2,5 ‰; wie Sie sehen, ist sie zu einer Gallerte erstarrt, die sich jedoch bei etwas energischem Schütteln in Brocken von der Gefäßwand loslöst. In der zweiten Röhre habe ich genau dieselbe Gelatinelösung, nur versetzt mit einigen Prozenten festen Magnesiumsulfats. Die entstandene Gallerte ist deutlich steifer als die reine Gelatinegallerte, sie zerreißt beim Schütteln nicht. In der Tat erhöhen Sulfate, Zitrato, Phosphate usw. die Viskosität der meisten wäßrigen Kolloide von der Art der Gelatine, und zwar natürlich ganz wesentlich mehr, als sie die Viskosität des reinen Wassers erhöhen würden. In der dritten Röhre habe ich zu



der Gelatinelösung einige Kaliumjodidkristalle zugegeben. Wie Sie beim Umdrehen der Röhre bemerken, ist hier die sonst ganz gleichartig behandelte Gelatinelösung flüssig geblieben. Jodide, Bromide, Zyanide, auch manche Chloride in bestimmten Konzentrationen erniedrigen die Viskosität. In den weiteren Röhren habe ich noch Gelatinelösungen mit Nichtelektrolyten als Zusätzen, die sämtlich die Viskosität erniedrigen: Chloralhydrat, Harnstoff usw. Alkohol in kleinen Mengen erhöht dagegen die Viskosität. Ganz besonders kompliziert wird dieser Einfluß von Zusätzen noch dadurch, daß ein und derselbe Stoff je nach seiner Konzentration sowohl viskositätserhöhend als auch -erniedrigend wirken kann. So zeigen Gelatinelösungen mit Säure- und Alkalizusatz verschiedener Konzentration je ein Minimum und ein Maximum der Viskosität, beim Zusatz von Chloriden können sich sogar mehrere Minima und Maxima der Viskosität ergeben usw. usw.

Meine Herren! Allen diesen Variationen der Viskosität entsprechen nun auch Variationen des kolloiden Zustandes dieser Systeme, Änderungen des Dispersitätsgrades und Änderungen der Formart der dispersen Phase, resp. ihres Hydratationszustandes. Wir wissen z. B. aus ultramikroskopischen und anderen Befunden, daß beim Altern einer verdünnten Stärkelösung eine Dispersitätsverringering stattfindet, gleichzeitig aber auch eine Dehydratisierung der dispersen Phase. Die kolloiden Teilchen geben spontan das in ihnen enthaltene Wasser teilweise ab und vereinigen sich gleichzeitig zu größeren Komplexen. Hier entspricht eine Abnahme der Viskosität also einer Dispersitätsverringering und einem Übergang flüssig—fest. Umgekehrt erhöht der Zusatz von Alkali und Säure in bestimmten Konzentrationen unzweifelhaft die Hydratation von Eiweißlösungen, bewirkt also eine Veränderung der dispersen Phase im Sinne einer Verschiebung festflüssig, was sich wiederum in einem Anstieg der Viskosität zeigt. In anderen Fällen sind wir noch nicht völlig im klaren, welchen speziellen inneren Zustandsänderungen die äußeren Variationen der Viskosität entsprechen. So erscheint es zwar nach den neusten Untersuchungen unzweifelhaft, daß beim Abkühlen einer Gelatinelösung bis zur Gallertbildung eine sekundäre Struktur, d. h. eine Anordnung der kolloiden Teilchen zu größeren, vermutlich miteinander zusammenhängenden Aggregaten entsteht. Wir werden hierauf gleich noch näher eingehen. Auf der anderen Seite können wir aber noch nicht den Einfluß verschiedener Zusätze, z. B. der



Salze in verschiedenen Konzentrationen, eindeutig verknüpfen mit den Änderungen des Dispersitäts- und Hydratationsgrades, welche zweifellos beim Zusatz dieser Stoffe stattfinden und auch den Gelatinierungsvorgang modifizieren. Hier muß die allgemeine physikalisch-chemische Untersuchung notwendig ergänzt werden durch die rein kolloidchemischen Methoden der Ultramikroskopie, der Ultrafiltration usw. — Soviel über innere Zustandsänderungen.

Der Prozeß der Gelatinierung oder Gallertbildung führt uns bereits an die Grenze der innerhalb des kolloiden Dispersitätsgebietes verlaufenden Zustandsänderungen. Lassen Sie uns zunächst folgende Frage stellen: Was passiert eigentlich beim Abkühlen und Erstarren einer Gelatinelösung? Was sind die inneren Vorgänge, die, wie Sie wissen, zuweilen bei ein und derselben Temperatur nur im Laufe der Zeit einen so enormen Viskositätsanstieg bewirken, daß aus einer Flüssigkeit ein formbeständiger fester Körper wird. Gestatten Sie, daß ich Ihnen die Theorie der Gelatinierung kurz erläutere an einem Versuch, der auch noch in anderer Hinsicht von Interesse ist (Dem.).

Ich habe in diesem Glaskolben zwei Flüssigkeiten, die sich bei gewöhnlicher Temperatur nur teilweise miteinander vermischen: Phenol, das etwas Wasser enthält, und Wasser, das ein wenig Phenol gelöst hat. Sie erkennen auch auf größere Entfernung diese nur partielle Mischbarkeit durch die weiße Farbe der Emulsion, die ich durch Schütteln herstellen kann (Dem.). Die gegenseitige Löslichkeit von Phenol und Wasser nimmt nun beträchtlich zu mit steigender Temperatur. Um Ihnen dies zu zeigen, erhitze ich das Gemisch unter andauerndem Schütteln (Dem.). Habe ich eine Temperatur von etwa  $70^{\circ}$  erreicht, so klärt sich nicht nur die Emulsion, d. h. die hier gewählten Mengen von Phenol und Wasser mischen sich nicht nur vollständig, sondern ich könnte bei dieser Temperatur beliebige weitere Mengen eines der beiden Bestandteile hinzusetzen, ohne daß eine Ausscheidung stattfände. Phenol und Wasser werden über dieser „kritischen“ Temperatur in allen Verhältnissen mischbar. Für den vorliegenden Versuch habe ich nun allerdings nicht beliebige Mengen von Phenol und Wasser genommen, sondern eine Konzentration von ca. 36 % Phenol gewählt. Es ist dies die sogenannte „kritische“ Konzentration von Phenol und Wasser, auf deren Bedeutung ich hier nicht näher eingehen kann. Inzwischen sehen Sie, daß sich die weiße Emulsion von Phenol und Wasser geklärt hat; es ist völlige Mischbarkeit eingetreten, und es resultiert eine völlig



klare molekulare Lösung beider Flüssigkeiten miteinander. Besonders interessante Erscheinungen — diejenigen, welche ich Ihnen hier in erster Linie zeigen wollte — beobachten wir nun beim Abkühlen dieses Systems, das ich durch Schwenken in der Luft, ev. unter Benutzung der Wasserleitung, etwas zu beschleunigen suche. Es ist klar, daß ich, falls ich genügend tief abkühle, wieder eine Entmischung des Systems herbeiführen muß, denn die hier auftretenden Löslichkeitsphänomene sind natürlich völlig reversibel. Die Lösung ist nun inzwischen um einige Grade kühler geworden, hat aber gleichzeitig ihr Aussehen merklich verändert. Sie sehen eine ausgesprochene Farbenercheinung in der vorher völlig farblosen Lösung. Es tritt eine deutliche blaugelbe Opaleszenz auf, die völlig identisch erscheint mit der Opaleszenz einer Eierklarlösung oder auch eines hochdispersen Mastixkolloids. Die Opaleszenz wird zunächst immer ausgesprochener bei der langsamen Abkühlung, der das System ausgesetzt ist. Die große Ähnlichkeit dieser Erscheinung mit der Opaleszenz typisch kolloider Erscheinungen legt nun den Schluß sehr nahe, daß wir es hier mit einem kolloiden Entmischungsstadium des Phenol-Wasser-Gemisches zu tun haben. Ja die nähere Überlegung zeigt, daß ein solches kolloides Stadium bei der Entmischung eines solchen Systems einfach auftreten muß, und daß das Problem eigentlich nur darin liegt, ob es uns gelingt, dieses kolloide Stadium genügend lange zu erhalten oder es irgendwie zu „stabilisieren“, um es näher untersuchen zu können. Denn wir gehen aus von der bei höherer Temperatur zweifellos molekularen Mischung und gelangen bei niedrigerer Temperatur zu einem grob oder gar nicht dispersen Phenol-Wasser-Gemisch. Irgendwo in der Mitte muß aber notwendigerweise diese Entmischung über ein kolloides Dispersitätsstadium führen, und die Opaleszenz des vorliegenden Gemisches macht es sehr wahrscheinlich, daß wir unter den gewählten Konzentrationsbedingungen dieses kolloide Stadium in besonders günstiger und relativ dauerhafter Entfaltung vor uns haben. In der Tat ist nun aber auch durch direkte ultramikroskopische Untersuchungen mit aller wünschenswerten Deutlichkeit festgestellt worden, daß diese opaleszierenden kritischen Flüssigkeitsgemische tatsächlich Gemische von kolloidem Dispersitätsgrade sind<sup>53</sup>).

Aber noch andere, zum Teil sehr überraschende Analogien ergeben sich zwischen den Eigenschaften solcher kritischer Flüssigkeitsgemische und den Eigentümlichkeiten speziell solvatisierter



Emulsoide von der Art etwa der Gelatine. Allerdings kann ich Ihnen diese Analogien nicht so leicht hier demonstrieren. Kritische Flüssigkeitsgemische zeigen u. a. häufig die Eigentümlichkeit des Schäumens, was ihre molekularen Lösungen bei höherer Temperatur nicht tun. Vor allen Dingen aber — und das ist vielleicht die interessanteste Analogie — findet gleichzeitig mit dem Auftreten der Opaleszenz ein sehr bemerkenswerter Anstieg der Viskosität des Gemisches statt. Natürlich nimmt, wie Sie wissen, die Viskosität einer jeden Flüssigkeit zu bei Abkühlung. Das Charakteristische

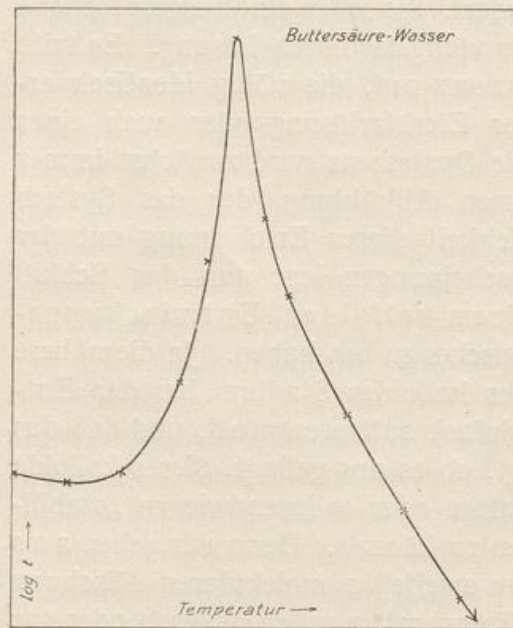


Fig. 18.

Viskosität eines kritischen Flüssigkeitsgemisches.

im Verhalten eines kritischen Flüssigkeitsgemisches liegt aber nun darin, daß in dem kritischen Temperaturgebiete diese Zunahme der Viskosität ganz abnorm stark erfolgt und daß weiterhin nach Durchschreiten des opaleszenten Stadiums die Viskosität wieder abfällt, trotzdem das System dann eine niedrigere Temperatur angenommen hat als vorher. Wenn Sie also die Viskosität des vorliegenden Phenolwassergemisches bei der Abkühlung messen, so beobachten Sie in dem Temperaturgebiet der Opaleszenz zunächst einen plötzlichen Anstieg der Viskosität (Fig. 18). Die maximale

Viskosität in diesem Gebiete ist dabei wesentlich größer als die Viskositäten der beiden reinen Komponenten. Köhlen Sie dann weiter ab, so verschwindet diese Opaleszenz wieder, nachdem sie ein Maximum durchschritten hat und macht einer weißlichen Trübung Platz, dem Kennzeichen eines relativ groben Dispersoids. Dies ist das Stadium, das inzwischen auch das Ihnen vorgeführte Phenol-Wasser-Gemisch angenommen hat (Dem.). Messen Sie nun die Viskosität einer solchen weißen Emulsion, so finden Sie dieselbe wesentlich niedriger als die Viskosität des opaleszenten, kolloiden Gemisches. Parallel mit der Opaleszenz zeigt also auch die Viskosität ein Maximum gerade im kolloiden Stadium der Entmischung (Fig. 18). Um Ihnen eine ungefähre Vor-



stellung von der quantitativen Seite dieser Viskositätsanomalie zu geben, möchte ich ein paar Zahlen anführen, die an den besonders eingehend studierten kritischen Flüssigkeitsgemischen Isobuttersäure-Wasser gewonnen werden. Während die Viskosität des reinen Wassers bei  $20,12^{\circ}$  den Wert von 1,1245, die reine Säure bei  $20,08^{\circ}$  den Wert 1,983 hat, steigt die Viskosität eines kritischen Gemisches von 59,93 % Säure bei  $20,99^{\circ}$  auf den Wert von 3,677. Noch deutlicher sieht man diese interessante Anomalie der Viskosität, wenn man die Logarithmen der Viskosität mit der Temperatur vergleicht, wie dies in beistehender Figur geschehen ist.

Diese unzweifelhaften Analogien zwischen dem Verhalten kritischer Flüssigkeitsgemische und solvatisierten Emulsoiden, ja die offenkundige allerengste Verwandtschaft zwischen diesen Systemen gestattet uns nun auch einige Schlüsse zu ziehen in bezug auf die Vorgänge, die beim Gelatinieren stattfinden. Der plötzliche Viskositätsanstieg eines kritischen Flüssigkeitsgemisches beim Abkühlen entspricht der gleichen Erscheinung in einem solvatisierten Kolloid und dem Gelatinierungsvorgang konzentrierter Kolloidlösungen. Wie beim kritischen Flüssigkeitsgemisch, so findet jedenfalls auch beim Gelatinieren eine Entmischung der kolloiden Lösung statt, ein Befund, der auch durch ultramikroskopische und andere Untersuchungen bestätigt wird<sup>53a</sup>). Man wird nicht fehlgehen, wenn man bei der Gelatinierung von Kolloiden wie der Gelatine selbst des Agars, der Eiweißlösungen usw. annimmt, daß diese Entmischung hier ebenfalls in zwei flüssige Anteile stattfindet, in eine konzentrierte Kolloidphase mit relativ wenig Wasser und in eine verdünnte wäßrige Phase mit relativ wenig Kolloid, ganz analog also wie beim Phenol-Wasser-Gemisch. Dies ist zum mindesten bei den genannten Kolloiden anzunehmen, die in Gegenwart von genügend Wasser stets die Tendenz haben, in den flüssigen Zustand überzugehen und z. B. nie als feste Kristalle beobachtet worden sind. Es ist aber durchaus möglich, daß eine Entmischung bei Abkühlung statt zur Abscheidung flüssiger Tröpfchen entweder sogleich oder, was vermutlich viel häufiger ist, nach einiger Zeit zur Abscheidung von festen Kriställchen führt. Solche Kristallisationsentmischungen finden im Laufe der Zeit bei der Gelatinierung der Kieselsäure oder mancher Seifenlösungen statt und führen ebenfalls zu einer Art von Gallerten, die sich von den genannten emulsoiden Gallerten besonders durch den Mangel größerer Elastizität unterscheiden. Das Generelle bei allen diesen Vorgängen bleibt aber die



Tatsache der Entmischung, d. h. einerseits der Dispersitätsverringernng des ganzen Systems, andererseits der Aufteilung des Dispersionsmittels in zwei disperse Anteile von verschiedenem Gehalt.

Meine Herren! Sie könnten nun gegenüber dieser Analogisierung von Gelatinierung und Entmischung den sehr beachtenswerten Einwand erheben, daß in einem kritischen Flüssigkeitgemisch die Trennung der beiden Anteile auf dem dispersen Stadium nicht stehen bleibt wie anscheinend bei der Gelatinierung eines Kolloids, sondern daß im ersteren Falle allmählich eine grob- oder gar nicht-disperse Trennung der beiden Flüssigkeitsschichten stattfindet. Meine Herren, auch diese Erscheinung findet ihr deutliches Analogon bei allen gelatinierenden Kolloiden. Die betreffende Erscheinung war schon Graham bekannt und ist inzwischen außerordentlich häufig gesehen, indessen merkwürdig wenig beachtet worden<sup>54</sup>). Beobachten Sie nämlich irgendeine Gallerte etwas länger, lassen Sie dieselbe z. B. unter aseptischen Kautelen und unter Vermeidung von Verdunstung einige Stunden oder auch Tage stehen, so tritt tatsächlich eine Trennung in zwei zusammenhängende Schichten auf. Jedem Bakteriologen, der Agarkulturen darstellt, ist die fragliche Erscheinung wohl bekannt. Die Agargallerte scheidet im Laufe der Zeit Flüssigkeitströpfchen aus, die sich ev. zu einer zusammenhängenden, ganz beträchtlichen Flüssigkeitsmenge vereinigen können. Man pflegt diese Flüssigkeit Kondensationswasser zu nennen, eine Bezeichnung, die in mehrfacher Hinsicht irreführend ist. Denn die Flüssigkeit wird natürlich nicht aus dem Wasserdampf des abgeschlossenen Gefäßes kondensiert, sondern sie wird umgekehrt aus der Gallerte sezerniert. Sodann aber handelt es sich gar nicht um reines Wasser, sondern um eine Lösung, die alle die Bestandteile der Gallerte, die kolloiden wie die molekulardispersen, enthält<sup>55</sup>), nur in wesentlich anderer, das heißt kleinerer Konzentration. Das abgeschiedene „Serum“ stellt also tatsächlich eine zweite verdünnte Kolloidlösung dar, die sich aus der konzentrierten Lösung der Gallerte in zusammenhängender Form ausscheidet — ganz analog den weiteren Entmischungsstadien eines kritischen Flüssigkeitgemisches. Graham nannte diese Entmischung „Synäresis“, und es ist sehr verwunderlich, wie wenig dieses theoretisch wie praktisch gleich interessante Phänomen bisher untersucht worden ist. Ich habe noch keine Gallerte gefunden, welche nicht Synäresis zeigt. Man beobachtet sie nicht nur an Agar oder Gelatine (bei denen die Menge der ausgeschiedenen Flüssigkeit zu-



nimmt mit abnehmender Kolloidkonzentration), sondern auch besonders schön bei Stärkekleister, bei Kieselsäuregallerten (bei denen umgekehrt in konzentrierteren Gallerten mehr Flüssigkeit abgeschieden wird), ferner bei Kautschukgallerten und Kollodium, bei dem Ihnen bereits gezeigten gallertartigen Kochsalz, bei Viskosegallerten usw.

Als Beispiele zeige ich Ihnen die Synäresis einer Gelatinegallerte und einer Kieselsäuregallerte (Dem.). Um Ihnen zu beweisen, daß die abgeschiedene Flüssigkeit tatsächlich nicht nur Wasser oder eine Salzlösung darstellt, sondern ebenfalls das Kolloid enthält, gieße ich aus beiden Flaschen einen Teil des Serums ab. Zum Nachweis der Gelatine füge ich einige Tropfen sehr verdünnter Salzsäure und etwas Tanninlösung hinzu. Sie sehen eine starke weiße Trübung, das Kennzeichen für das Vorhandensein von Gelatine. Um die Kieselsäure nachzuweisen, mache ich einen analogen Versuch mit Zusatz von Kupfersulfatlösung; auch hier zeigt der entstehende Niederschlag von Kupfersilikat, daß das Serum tatsächlich ebenfalls eine kolloide Lösung ist.

Diese interessanten Erscheinungen der Synäresis schließen also in sehr angenehmer Weise den Kreis der Analogien zwischen dem Verhalten eines kritischen Flüssigkeitsgemisches und dem eines hydratisierten Kolloids. Ich will zum Überfluß noch erwähnen, daß auch direkte mikroskopische Untersuchungen an Kolloiden, die mit dehydratisierenden Zusätzen versehen waren, diese Annahme der „tropfigen“ Entmischung bei Gelatinierungsvorgängen auf das kräftigste unterstützen<sup>56)</sup>, und daß man schließlich auch bei der Entmischung einer ganz groben Emulsion z. B. von Benzol in Wasser analoge Erscheinungen beobachtet. —

Der Zustand einer Gallerte kann nun noch auf einem anderen Wege erreicht werden. Es ist Ihnen allen bekannt, daß eine feste Leimscheibe in eine Gallerte übergeht, falls man sie einige Zeit mit Wasser in Berührung läßt. Es tritt das Phänomen der Quellung auf, das Sie auch bei anderen Kolloiden und Dispersionsmitteln, z. B. bei Kautschuk und Benzol usw., beobachten. Gestatten Sie, daß ich Ihnen zunächst einige solche Quellungserscheinungen vorführe, um an der Hand der Versuche selbst auf die wichtigsten Eigentümlichkeiten dieser kolloiden Zustandsänderungen aufmerksam zu machen. Hier habe ich z. B. eine Scheibe von gewöhnlichem braunem Tischlerleim, deren untere Hälfte ich über Nacht in Wasser habe stehen lassen (Dem.). Sie sehen die ganz beträchtliche Volumzunahme der eingetauchten Partie, gleichzeitig auch noch einen recht interessanten



optischen Effekt: Die gequollene Partie ist weißlich trübe, während die obere ungequollene Hälfte mit ihrer braunen Farbe auch ihre relative Durchsichtigkeit behalten hat. Es ist eine ganz normale Gallerte entstanden mit Formelastizität (Dem.) bis zu gewissen Grenzen von Biegung und ähnlicher mechanischer Beanspruchung, mit muscheligen Bruch usw. Die Volumzunahme bei der Quellung kann ich Ihnen in vielleicht noch deutlicherer Weise mit dem folgenden

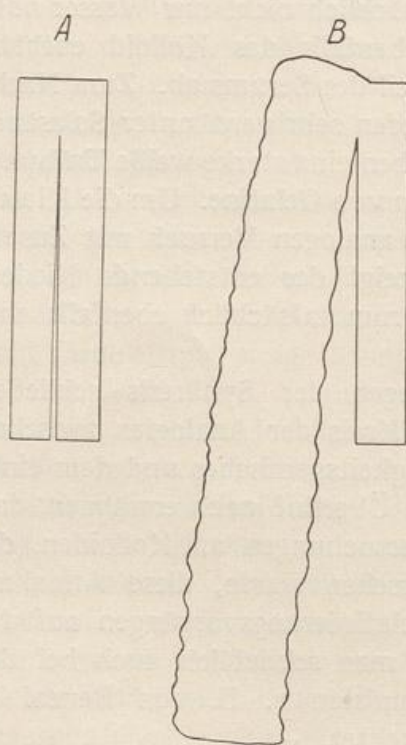


Fig. 19.

Quellungsversuch mit Kautschuk.

kolloiden Zustandsänderungen, Zeit brauchen, so lasse ich das Rohr einige Minuten lang stehen.

Es ist sehr bemerkenswert, daß für das Entstehen von Gallerten durch Quellung bestimmte physikalisch-chemische Beziehungen zwischen dem festen Stoff und dem Quellungsmittel nötig sind, über deren Natur wir noch sehr wenig wissen. Gelatine quillt in Wasser, aber nicht in Benzol; beim vulkanisierten Kautschuk verhält es sich gerade umgekehrt. Zuweilen ist auch eine bestimmte Temperatur nötig, um den Quellungsvorgang eintreten zu lassen. So quillt Stärke nicht bei Zimmertemperatur — wobei wir unter Quellung immer

Versuche demonstrieren. Ich habe hier einen Streifen von ganz dünner, nur schwach vulkanisierter Kautschukfolie, wie sie z. B. zu chirurgischen Zwecken benutzt wird. Der Streifen ist der Länge nach in zwei gleich breite Schenkel zerschnitten, doch so, daß die beiden Schenkel durch einen kleinen Streifen noch verbunden sind (Fig. 19). Ich will nun den einen Schenkel dieses Kautschukstreifens quellen lassen, den anderen nicht, so daß wir durch den Vergleich die Volumänderung nach der Quellung in sehr bequemer Weise feststellen können. Zu diesem Zwecke hänge ich den einen Schenkel in ein Reagenzrohr hinein, während der andere Schenkel außen hängen bleibt und fülle das Rohr vorsichtig mit Kumol oder Benzol bis zum Rand. Da die Quellungsvorgänge, wie alle anderen



das Entstehen einer Gallerte verstehen wollen —, wohl aber von einer höheren, relativ genau bestimmbaren Temperatur an, die bei Kartoffelstärke z. B. zwischen  $57$  und  $58^{\circ}$  liegt. Man kann diese Quellungstemperatur sehr genau bestimmen <sup>56a)</sup>, indem man wiederum die Viskosität einer Stärkesuspension mit steigender Temperatur mißt. Bei der genannten Temperatur tritt dann ein ganz plötzlicher Anstieg der Viskosität

auf, der namentlich beim Vergleich der Logarithmen der Viskositäten mit der Temperatur außerordentlich scharf dargestellt werden kann (Fig. 20). Sehr interessant ist auch, daß Kristalle, wie z. B. die Eiweißkristalle, ausgesprochene Quellungserscheinungen zeigen können. Ja selbst bei anorganischen Salzen und schließlich sogar bei Metallen, wie Natrium- und Kaliummetall, beobachtet man in Gegenwart von flüsigem oder gasförmigem Ammoniak Phänomene, die ganz außerordentlich Quellungserscheinungen ähneln.

Die genannten Stoffe schwellen beträchtlich, ohne, wenigstens bei niedrigen Temperaturen, die allgemeinen Umriss ihrer Gestalt und ihren Zusammenhang zu verlieren. Verjagt man das Ammoniak, so erhält man die reinen Salze und Metalle wieder zurück. Läßt man dagegen das Ammoniak längere Zeit einwirken, so zerfließen die genannten festen Substanzen ganz allmählich zunächst zu einer teigartigen, sehr viskosen Masse, die ihrerseits dann in eine, vermutlich in den meisten Fällen, kolloide Lösung übergeht <sup>57)</sup>.

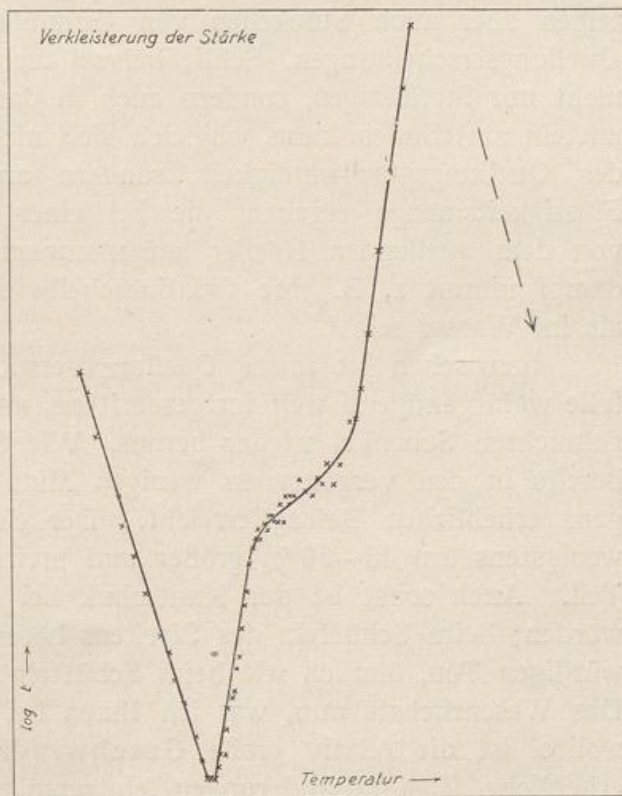


Fig. 20.

Viskositätsänderung bei der Verkleisterung einer Stärkesuspension.



Ganz dasselbe Verhalten beobachten wir aber auch bei der Quellung von Gelatine, Eiweiß oder Kautschuk. Auch hier geht bei längerer Einwirkung des Quellungsmittels und besonders bei höheren Temperaturen, die Quellung stetig über in eine kolloide Auflösung. Bei manchen Kolloiden, wie bei Gummiarabikum, liegt das Temperaturgebiet der Quellung so tief, daß wir bei Zimmertemperatur fast nur den letzteren Vorgang beobachten. Bei 0° zeigen aber auch Stückchen von Gummiarabikum ganz normale Quellungserscheinungen. Schließlich sei auch erwähnt, daß Quellung nicht nur in flüssigen, sondern auch in dampfförmigen Quellungsmitteln stattfinden kann, obgleich sich nicht nur Unterschiede in der Quellungsgeschwindigkeit, sondern auch in der maximalen Flüssigkeitsmenge ergeben, die bei einer gegebenen Temperatur von dem quellenden Körper aufgenommen werden. Im Wasserdampf nimmt z. B. eine Gelatinescheibe weniger Flüssigkeit auf, als im Wasser selbst.

Inzwischen ist unser Quellungsversuch mit der Kautschukfolie wohl genügend weit fortgeschritten, und ich ziehe also den eingetauchten Schenkel wieder heraus. Wie Sie sehen (Fig. 19), hat bereits in den vergangenen wenigen Minuten die Quellung einen ganz erheblichen Betrag erreicht. Der eingetauchte Schenkel ist wenigstens um 40–50 % größer und breiter als der unbehandelte Teil. Auch sonst ist der Kautschuk bei der Quellung verändert worden; beim Schütteln des Streifens hören Sie z. B. einen merkwürdigen Ton, ähnlich wie beim Schütteln von Schreibpapier usw. Das Wesentlichste nun, was ich Ihnen bei diesem Versuche zeigen wollte, ist die relativ große Geschwindigkeit, mit der solche erhebliche Zustandsänderungen eintreten können. Diese große Quellungsgeschwindigkeit ist von ganz besonderem Interesse für gewisse, noch zu besprechende, biologische Anwendungen. Hier möchte ich Ihnen noch einen anderen Quellungs Vorgang von noch größerer Geschwindigkeit zeigen, der Ihnen zum Unterschied eine Quellung in Dampf, dazu aber noch die sehr häufige und enge Verknüpfung von Quellungserscheinungen mit kinetischen Vorgängen demonstriert. Es handelt sich um sehr dünne gefärbte Gelatineblättchen, an deren Quellungserscheinungen Sie sich vielleicht noch aus Ihrer Jugendzeit her erinnern. Lege ich ein solches, z. B. in Fischform geschnittenes, Gelatineblättchen auf ein Stück Filtrierpapier und hauche darauf, so sehen Sie, wie das Gelatineblättchen sich energisch krümmt, aufrollt und ev. sogar in die Höhe springt



(Dem.). Vielleicht könnten Sie meinen, daß diese Bewegung nur auf dem mechanischen Effekte meines Blasens beruht. Um diesen Einwand zu widerlegen, habe ich ein ähnliches Blättchen an diesem Stativ befestigt. Wenn ich es jetzt von der Seite anhauche, so krümmt es sich auch im Sinne meiner Atembewegung (Dem.). Es verharrt aber einige Zeit in dieser neuen Stellung und kehrt erst allmählich in die alte Lage zurück. Dies beweist, daß die Bewegung tatsächlich durch die Volumvergrößerung der angehauchten quellenden Seite des Blättchens stattfindet, eine Quellung, die aber ziemlich schnell zurückgeht, da das aufgenommene Quellungswasser bei der großen Oberfläche sehr bald wieder verdunstet.

Dieser Versuch zeigt Ihnen besonders drastisch die außerordentliche Schnelligkeit und den entsprechend großen Umfang von Quellungsphänomenen. Tatsächlich werden ganz analoge Quellungsphänomene selbst zu wissenschaftlichen Meßzwecken, wie in den bekannten Haarhygrometern, benutzt, in welchen die Änderung der Länge eines gespannten menschlichen Haares durch den Feuchtigkeitsgehalt der Luft das Meßprinzip darstellt. Warum hierbei blonde Haare so außerordentlich viel feinere Quellungserscheinungen zeigen als dunkle, ist allerdings noch nicht überzeugend wissenschaftlich festgestellt worden.

Besonders interessant ist nun der Einfluß von Zusätzen auf die Quellungsvorgänge. Es gibt sowohl quellungsfördernde als auch quellungshemmende Elektrolyte und Nichtelektrolyte. Zu den mächtigsten quellungsfördernden Agenzien auf in Wasser quellbare Kolloide gehören Säure und Alkali. In geeigneten Konzentrationen können z. B. Gelatine oder Fibrin ein Vielfaches von Flüssigkeit aufnehmen, verglichen mit der Quellung in reinem Wasser. Quellungsfördernd wirken auch Zyanide, Jodide, Chloride in bestimmten Konzentrationen usw., quellungshemmend dagegen Sulfate, Zitate, Phosphate, Alkohol, Zucker usw. Kombiniert man dagegen z. B. Salze und Säuren, so ruft der Salzzusatz meist eine Hemmung hervor, obschon er allein eine Quellungsförderung veranlassen könnte. Um Ihnen diese Einflüsse experimentell zu zeigen, habe ich Ihnen eine Reihe von Gefäßen vorgeführt, in denen Gelatineplatten in reinem Wasser, in Säure, Alkali, Kaliumjodid, Kalziumchlorid und Magnesiumsulfat quellen (Dem.). Die Gelatineplatten hatten ursprünglich genau die gleiche Größe und gleiches Gewicht (innerhalb eines Zentigramms); um sie deutlicher aufzuzeigen, wurden sie mit einer Spur eines kolloiden Farbstoffs, näm-



lich mit Kongorot, gefärbt. Ein molekulardisperser Farbstoff würde ja während des Quellungsversuches aus der Platte ausdiffundieren. Wenn Sie jetzt die Größenordnung der ca. 24 Stunden quellenden Platten feststellen, so erhalten Sie die Anordnung: Säure, Alkali, Kaliumjodid, Kalziumchlorid, reines Wasser und Magnesiumsulfat<sup>58)</sup>. Dabei sind die Dimensionen der in Säure gequollenen Platte schon beinahe doppelt so groß wie bei der in reinem Wasser befindlichen.

Ganz kurz möchte ich schließlich noch darauf hinweisen, daß bei der Quellung zuweilen recht ansehnliche Wärmebeträge freigemacht werden, und daß insbesondere sehr erhebliche Energiebeträge bei der Quellung umgesetzt werden. Es ist bekannt, daß quellende Samen große Gewichte heben können oder daß man z. B. Schädel zersprengen kann, wenn man sie mit trockenen Erbsen durch das Hinterhauptloch füllt und in Wasser legt. Die alten Ägypter benutzten solche Quellungserscheinungen sogar zum Felsensprengen, indem sie trockene Holzblöcke zwischen Spalten trieben und diese dann durch Begießen mit Wasser zum Quellen brachten.

Fragen Sie mich nun, was die inneren dispersoidchemischen Vorgänge sind, die aus einem festen Körper und Flüssigkeit oder Dampf eine Gallerte entstehen lassen, so bin ich in einiger Verlegenheit, Ihnen hierauf eine kurze und einfache Antwort zu geben. Von dem wenigen, was wir über die inneren Vorgänge gerade bei diesen Zustandsänderungen wissen, möchte ich folgendes hervorheben. Zunächst ähnelt ein quellendes System in hohem Maße einem emulsoiden System mit Synäresis. Auch im letzteren Falle haben wir eine konzentrierte, häufig praktisch feste Schicht, und eine verdünnte wässrige Kolloidlösung darüber. Auch bei der Quellung eines Kolloids geht, was ich hier noch nachzutragen habe, regelmäßig ein kleiner Teil des quellenden Körpers in das Quellungsmittel direkt über in kolloider Lösung. Die Quellung entspricht nun einer Umkehr der Synäresis, wie wir eine solche beobachten, wenn wir eine bei tiefer Temperatur synäretisch gewordene Gelatinegallerte wieder auf höhere Temperaturen bringen. In beiden Fällen wird also aus einem ausgesprochen zweiteiligen nicht-dispersen System ein einziges disperses Gebilde, die Gallerte. Die Bildung eines dispersen Systems aus zwei makroskopischen, zusammenhängenden Schichten — das ist wohl das Allgemeinste, was wir über den Quellungs Vorgang aussagen können.



Im einzelnen scheint nun die Fähigkeit eines festen Körpers zur Gallertbildung durch Quellung gebunden zu sein an das Vorhandensein einer bestimmten, in vielen Fällen sogar mikroskopischen Struktur. Es ist durch die meisterhaften und umfangreichen mikroskopischen Untersuchungen von O. Bütschli, ferner von G. Quincke u. a., über allen Zweifel nachgewiesen worden, daß solche mikro- und wohl auch ultramikroskopische Diskontinuitäten — in Form von Waben, Netzen, Zellen, Schaumwänden — von ganz außerordentlich allgemeiner Verbreitung sind. Aber nicht nur quellbare feste Körper, die durch Eintrocknen von kolloiden Lösungen hergestellt worden sind, zeigen derartige Strukturen, sondern man beobachtet sie sogar in Kristallen anorganischer Stoffe, wie in den sogenannten Kristallskeletten von Kaliumpermanganat und Salmiak, in erstarrten Schwefeltröpfchen usw. Es steht dieser Befund durchaus im Einklang mit der oben angeführten Tatsache, daß auch solche kristallisierte Stoffe Erscheinungen zeigen können, die den Quellungsphänomenen zum mindesten sehr nahe verwandt sind, und daß auch schließlich Metalle beinahe in überreichlichem Maße solche Strukturen aufweisen, ist jedem Metallographen wohl bekannt. Nehmen wir also mit O. Bütschli, G. Quincke u. a. an, daß eine solche Struktur die Vorbedingung für die Quellbarkeit fester Körper ist, so erweist sich der Quellvorgang zunächst als eine Erhöhung des Dispersitätsgrades dieser Systeme, ganz analog wie auch die Umkehr einer Synäresis oder analoger Alterungserscheinungen durch Erwärmen von einer Dispersitätserhöhung begleitet wird. Es findet eine Art Zerteilung der gröberen Struktur des festen Körpers, ein Auseinandertreten der zu sekundären gröberen Teilchen aggregierten „primären“ Teilchen statt. In der Tat hat auch N. Gaidukow gefunden, daß die ultramikroskopischen Teilchen einer Gallerte beim Quellen kleiner oder jedenfalls lichtschwächer werden<sup>59)</sup>. Gleichzeitig aber findet bei der Quellung unzweifelhaft ein zweiter Vorgang statt, der unter Umständen dieser Dispersitätserhöhung sogar entgegengesetzt verlaufen kann. Die einzelnen Teilchen nehmen das Quellungsmittel auf und solvatisieren sich, natürlich unter Vergrößerung ihres Umfanges und unter allmählicher Verwandlung in flüssige Tröpfchen. Diese Kombination von Dispersitätsvariationen und Formartänderung im Sinne fest → flüssig scheint unter allen Umständen charakteristisch zu sein für den Quellvorgang, und hiermit stellt sich der Quellvorgang dar als eine Umkehrung von Synäresis



und Gelatinierung, bei welchem dieselben Prozesse nur in umgekehrter Reihenfolge stattfinden. — Dies ist ungefähr das Allgemeinste und Sicherste, was wir in dispersoidchemischer Hinsicht über die inneren Prozesse bei einem Quellungs Vorgang wissen.

Gestatten Sie mir nun noch einige Worte über die so überaus interessanten Eigenschaften der Gallerten zu sagen, wie wir sie entweder durch Gelatinierung oder durch Quellung in ganz gleichartiger Beschaffenheit erhalten. Gallerten vereinigen in sehr merkwürdiger Weise die Eigenschaften fester und flüssiger Körper. Selbst bei einem Flüssigkeitsgehalte von 98 und mehr Prozent zeigen Sie Formbeständigkeit und Formelastizität. Sie können solche Gallerten biegen und wieder zurückschnellen lassen, in formbeständige Stücke zerbrechen oder zerschneiden usw., ganz analog wie sie dies mit festen Körpern tun können (Dem.). Auf der anderen Seite zeigen Gallerten auch Eigenschaften flüssiger Körper. So zeigen sie bei langsamer Deformation in hohem Maße die Erscheinung des Fließens, wie Sie leicht beobachten können, wenn Sie z. B. ein Stück 2 % ige Gelatinegallerte in ein konisch verlaufendes, nicht zu enges Glasrohr bringen. Der Versuch geht allerdings zu langsam, als daß ich ihn hier vorführen könnte. Insbesondere entspricht dem flüssigen Zustande aber die freie Beweglichkeit, welche molekular-disperse Teilchen in Gallerten haben, eine Erscheinung, die wir schon in unserer ersten Besprechung bei den Diffusionsversuchen in Gallerten gesehen und besprochen haben. In welcher Weise ist nun diese merkwürdige Kombination von Eigenschaften erklärbar?

In den vorangehenden Erörterungen haben wir den Schluß gezogen, daß Gallerten einerseits gröberdisperse Systeme sind als die flüssigen Sole, durch deren Abkühlung sie entstehen können, andererseits aber vermutlich einen höheren Dispersitätsgrad aufweisen als die Mikrostrukturen der festen Körper, aus denen sie durch Quellung hervorgehen. Sie müssen jedenfalls in bezug auf ihren Dispersitätsgrad eine Mittelstellung zwischen diesen zwei Extremen einnehmen, und fernerhin kann der Dispersitätsgrad einer Gallerte offenbar auch stetig variieren zwischen grobdispersen und kolloiden Werten. Aus der Nichtberücksichtigung dieses Umstandes, daß es ganz natürlich Gallerten von sehr verschiedenem Dispersitätsgrad geben kann, ist sehr viel unnützer wissenschaftlicher Streit erwachsen. Es ist z. B. eine ganz falsche Problemstellung, zu fragen, ob Gallerten nur eine mikroskopische oder nur eine ultramikroskopische Struktur haben, da beides nicht nur in verschiedenen Gallerten, sondern



sogar gleichzeitig an ein und derselben Gallerte vorkommen kann. Wie schon Bütschli angenommen hatte und wie besonders aus den ultramikroskopischen Untersuchungen von R. Zsigmondy entnommen werden kann, besitzen viele Gallerten eine zweifache Struktur. Sie enthalten kolloide Teilchen, die sich ihrerseits wieder zu einer zweiten gröberen Struktur vereinigen, die durchaus mikroskopische Dimensionen annehmen kann. Vermutlich ist dieser letztere Fall sogar der allgemeine, wie dies auch der oben skizzierten Theorie der Gelatinierung entspricht, nach der die Gallertbildung eine stetig fortschreitende disperse Entmischung einer Kolloidlösung darstellt. Ferner kann eine Gallerte durchaus eine Struktur von mikroskopischen Dimensionen haben, wenn auch das mikroskopische oder selbst das ultramikroskopische Bild nichts davon zeigt. Denn wie ich Ihnen schon früher sagte, gehört zur optischen Differenzierung jedesmal ein Sprung in den Brechungs-differenzen, wie wir ihn bei stark solvatisierten Kolloiden gar nicht erwarten können und endlich bleibt auch eine optisch homogene Gelatinegallerte eine Gallerte, wenn man nachträglich durch Behandlung mit Alkohol oder einem anderen wasserentziehenden Mittel die zur optischen Differenzierung nötige Brechungsdifferenz herstellt. Die für eine Gallerte charakteristischen Eigenschaften, wie Formbeständigkeit, Elastizität, Durchlässigkeit für molekulare Lösungen usw. werden hierdurch nur in quantitativer, nicht in qualitativer Weise geändert. Nur die Tatsache bleibt unter allen Umständen konstant, daß der Dispersitätsgrad einer Gallerte niedriger ist als der ihrer flüssigen Lösung, und höher als der des festen Körpers, aus dem sie durch Quellung entstanden ist. Zwischen diesen Grenzen kann ihr Dispersitätsgrad jede Größe haben. In den bei weitem häufigsten Fällen, in denen Gallerten durch Abkühlung kolloider Lösungen entstehen, können wir also mit Gewißheit annehmen, daß die charakteristische Struktur dieser Systeme je nach der Größe der „primären“ Kolloidteilchen entweder an der Grenze des kolloiden Dispersitätsgebietes oder aber schon im mikroskopischen Gebiete liegt. Ob man hierbei die selbstverständlich stets noch vorhandenen „primären“ Kolloidteilchen z. B. auf ultramikroskopischem Wege noch gleichzeitig unterscheiden kann, ist eine sekundäre Frage, die von Fall zu Fall je nach Dispersitäts- und Solvatationsgrad eine verschiedene Antwort haben wird.

In gleicher Weise wie der Dispersitätsgrad kann aber auch die Formart der Strukturelemente einer Gallerte variieren. Die



einer durch Quellung entstandenen Gallerte wüßte ich Ihnen keinen Fall zu nennen, bei dem man z. B. eine feste kristallinische Beschaffenheit der Gallertelemente annehmen könnte. Hier werden

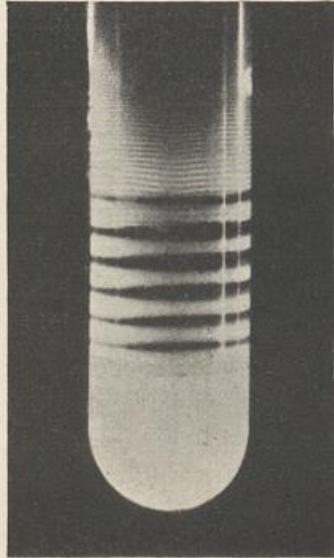


Fig. 21.

Periodische Niederschlagsbildung von Bleichromat nach E. Hatschek.

häufiger bei Emulsoiden als bei suspensoiden Gallerten aufzutreten, wenschon auch in letzteren z. B. durch Zwillingsbildung und ähnliche Verfestigungen der kristallinischen Gallertelemente die mechanischen Bedingungen für das Auftreten hoher Elastizitätswerte durchaus gegeben sind.

Ich verlasse diese vielleicht etwas lang geratenen theoretischen Ausführungen und beeile mich, Ihnen nun einige weitere Eigentümlichkeiten von Gallerten gleich in Versuchen resp. Präparaten vorzuführen (Dem.). Aus der Durchlässigkeit von Gallerten für

wir es wohl stets mit emulsoiden Gallerten zu tun haben. Wohl aber sind Fälle von Entmischungen beim Abkühlen bekannt, in denen entweder sofort oder doch nach einiger Zeit unzweifelhaft festkristallinische Gallertelemente entstehen. So ist ja jedem Chemiker bekannt, daß die gallertartigen Niederschläge von Metallhydroxyden nach einiger Zeit in kristallinische übergehen, wobei allerdings die typischen Gallerteigenschaften sich meist verlieren. Ähnliches beobachten wir auch bei der Kieselsäuregallerte, die im Laufe der Zeit zu einer bröckligen, keineswegs mehr elastischen Masse zerfällt. Überhaupt scheint im allgemeinen eine große Elastizität

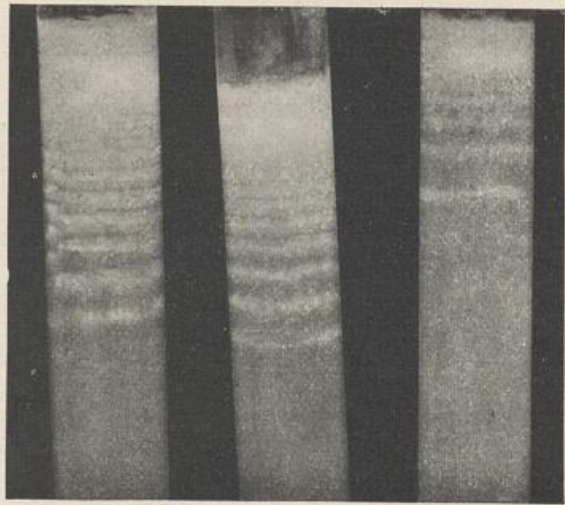


Fig. 22.

Periodische Niederschlagsbildung von Kalziumkarbonat nach E. Hatschek.



molekulare Lösungen folgt, daß man in ihnen chemische Reaktionen dadurch anstellen kann, daß man zwei molekular gelöste Stoffe in einer Gallerte gegeneinander diffundieren läßt. Gieße ich in die untere Hälfte eines Reagenzrohres eine Gelatinelösung, die z. B. etwas Kaliumbichromat enthält, lasse die Gelatine erstarren und schichte sodann eine Silbernitratlösung darauf, so werden beide Substanzen ineinander diffundieren. Speziell wird die Silbernitrat-

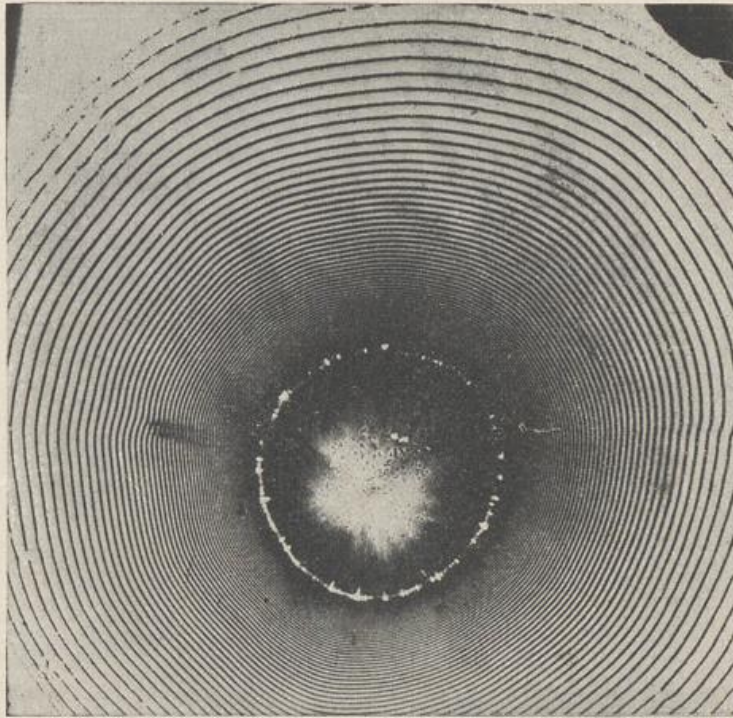


Fig. 23.

Periodische Niederschlagsbildung von Silberchromat in Gelatine  
nach R. E. Liesegang.

lösung zunächst genau so in die Gallerte wandern, wie bei den Ihnen schon gezeigten Diffusionsversuchen, also auch wie in eine reine Bichromatlösung. Ebenso wie bei freier Diffusion wird sodann ein Niederschlag von Silberchromat entstehen, dessen Menge zunehmen wird, je weiter die Diffusion fortschreitet. Hier passiert nun aber bei einer solchen Reaktion innerhalb einer Gallerte etwas, was nicht genau so ist wie bei freier Diffusion. Wäre keine Gallerte vorhanden, so müßte die Menge des Niederschlags stetig zunehmen, entsprechend



dem Fortschreiten der Reaktion. In Gegenwart der Gallerte findet aber unter bestimmten Versuchsbedingungen eine unstetige oder periodische Niederschlagsbildung statt. Sie sehen in den Reagenstrohren, die ich herumreiche, statt einer kontinuierlichen Säule von Silberchromat eine ganze Reihe von Ringen oder vielmehr Schichten, in denen das Silberchromat angesammelt ist, während dazwischen Schichten auftreten, deren helle Färbung die Abwesenheit des Niederschlags in ihnen demonstriert. Auch bei anderen Niederschlags-

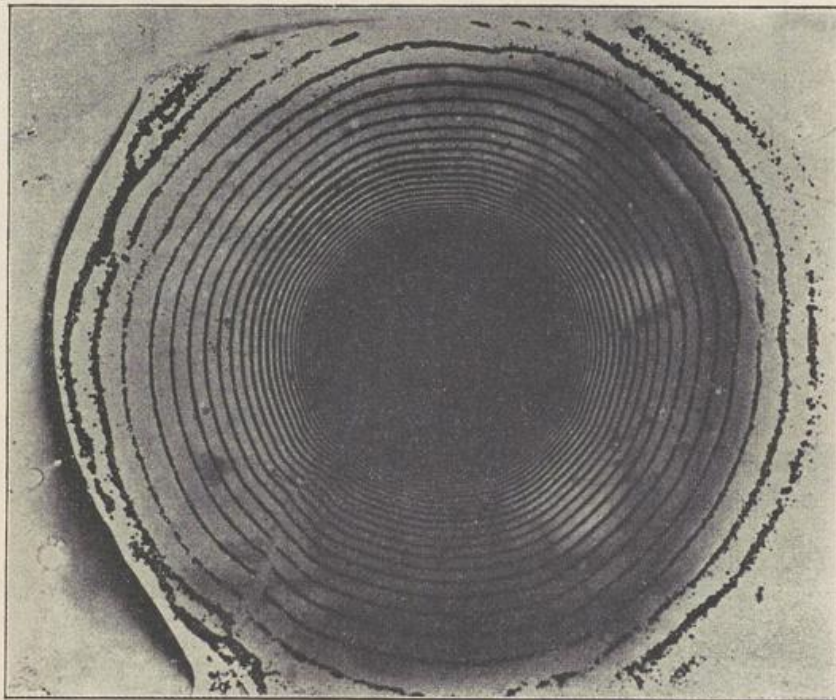


Fig. 24.

Silberchromatringe in Gelatine.

reaktionen in Gallerten erhalten Sie analoge periodische Niederschläge, wie das hier vorliegende schöne Präparat einer Bleichromatfällung nach E. Hatschek zeigt (Fig. 21, 22)<sup>60</sup>. Noch besser kann ich Ihnen diese Erscheinung mit der Projektionslampe an Plattenpräparaten zeigen, bei denen die Gallerte auf eine Glasplatte ausgegossen wurde und die zweite reagierende Lösung als Tropfen oder als Flüssigkeitsring darauf gesetzt wurde (Fig. 23 ff.). Sie sehen, wie der Fleck des ursprünglichen Tropfens umgeben ist von einer außerordentlich großen Anzahl dunkler Ringe, welche den Silberchromat-



niederschlag in periodischer Anordnung enthalten. Die folgenden Bilder zeigen Ihnen einige weitere derartige Präparate mit verschiedenen Versuchsanordnungen (Fig. 24, 25).

Man nennt diese periodischen Fällungserscheinungen in Gallerten nach ihrem Entdecker Liesegang'sche Ringe. Die Theorie ihres

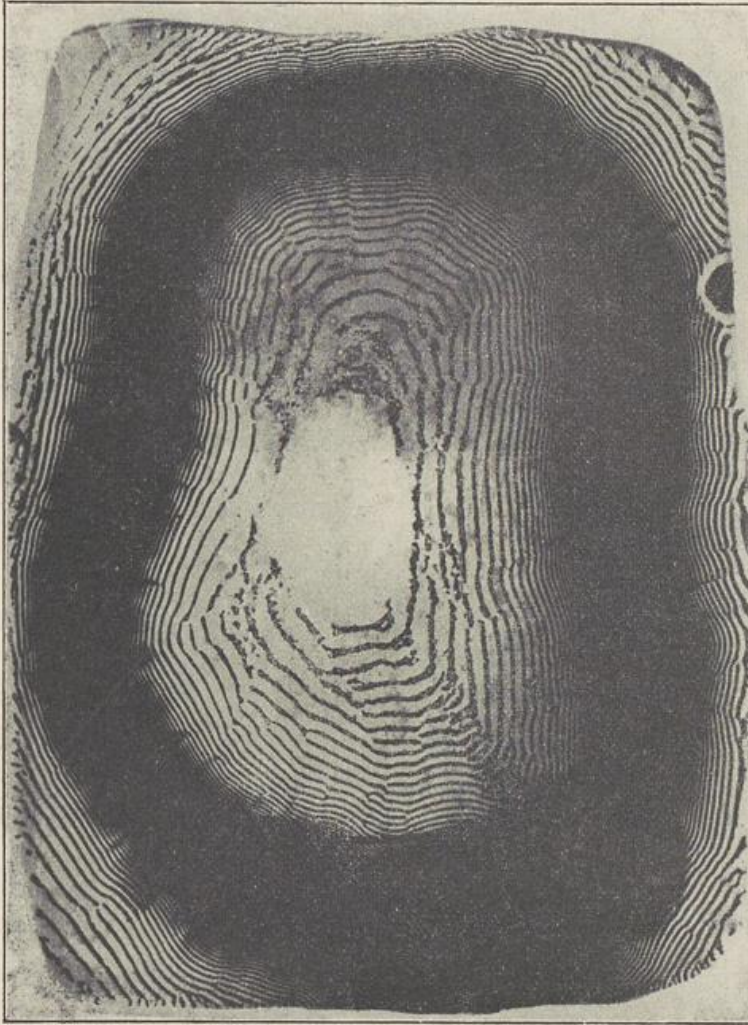


Fig. 25.  
Silberchromatringe in Gelatine.

Entstehens ist allerdings noch ziemlich unklar, und auch eine sehr hübsche Erklärung von Wilhelm Ostwald, die lange Zeit als zutreffend angesehen wurde, scheint nach neueren Untersuchungen nicht zu stimmen <sup>61)</sup>. Für diejenigen von Ihnen, welche derartige interessante Präparate etwa selbst nachmachen wollen, möchte ich bemerken, daß zu einer schönen Ausbildung dieser Erscheinung





Fig. 26.

Künstliche Eisblumen in Gelatine.



bestimmte Konzentrationsverhältnisse der beteiligten Komponenten eingehalten werden müssen <sup>62)</sup>.

Die folgenden Präparate (Figur 26) zeigen Ihnen eine weitere sehr anmutige Eigentümlichkeit von Gallerten. Wenn man dünne Gelatineschichten auf Glasplatten gefrieren läßt, so kristallisiert bei geeigneten Versuchsbedingungen <sup>63)</sup> das Wasser in Gestalt der bekannten Eisblumen aus, indem es sich dabei natürlich von der



Fig. 27.

Sprung-Figuren auf einer Glasplatte, hervorgerufen durch eintrocknende Gelatine.

Gelatine trennt, resp. die letztere beiseite schiebt. Taut man dann solche Präparate vorsichtig wieder auf, so behält die Gelatine die ihr von den Eisblumen gegebene Gestalt bei. Es entstehen negative Abdrücke der Eiskristalle, die dauerhafte und zuweilen außerordentlich hübsche Bilder ergeben. Die Ihnen hier vorgeführten Präparate stammen ebenfalls wie das ganze Verfahren von R. E. Liesegang.

Endlich möchte ich Ihnen noch eine dritte Art von Präparaten zeigen, welche Ihnen gleichzeitig veranschaulicht, wie groß die Energiebeträge sind, welche durch die Wirkung von Gallerten um-



gesetzt werden. Trocknen Sie eine Gelatinelösung auf einer Glasplatte ein, z. B. in einem Trockenschrank von ca. 100 °, so kontrahiert sich natürlich die Gallerte. Gleichzeitig aber haftet sie so fest an der Glasunterlage, daß große muschelförmige Brocken aus der Glasschicht einfach herausgerissen werden, wie die folgenden Präparate Ihnen zeigen (Fig. 27). Ich habe gehört, daß ein solches Verfahren, bei dem als Kolloid Hausenblase angewendet wird, zur technischen Herstellung gewisser undurchsichtiger Fensterscheiben benutzt wird. —

Ich beeile mich nun, Ihnen noch etwas über weitere Zustandsänderungen in kolloiden Systemen zu berichten. Schon seit den frühesten kolloidchemischen Untersuchungen hat man sich besonders eingehend mit den Koagulationsprozessen kolloider Lösungen beschäftigt, d. h. mit solchen Dispersitätsvergrößerungen, die zu mikro- und makroskopischen Dispersoiden führen. Man kann beinahe sagen, daß alle die verschiedenen sogenannten Kolloidtheorien, wie sie im Laufe der Zeit aufgestellt wurden, in der verschiedenen Deutung der Koagulationsvorgänge ihren Mittelpunkt hatten. Man stellte elektrische, chemische und mechanische Theorien des kolloiden Zustandes auf und meinte in der Regel dabei die entsprechenden Theorien der Koagulationsprozesse. Jede dieser Theorien versuchte eins der genannten Prinzipien entweder als das einzige oder doch als das wichtigste Koagulationsprinzip zu erklären. Ich bitte Sie nun, meine Herren, sich bei der Frage nach den Kräften, welche die Vernichtung des kolloiden Zustandes durch Koagulation hervorrufen, an das zu erinnern, was ich Ihnen in der ersten Besprechung über den umgekehrten Vorgang, die Entstehung kolloider Systeme, gesagt habe. Wir fanden, daß es außerordentlich viele Wege und insbesondere viele Energiearten gibt, welche man zur Veränderung des Dispersitätsgrades benutzen konnte. In ganz analoger Weise kann man nun aber folgern, daß auch die Koagulationsvorgänge von verschiedenen Kräften bewirkt werden können, und daß es somit nicht, wie man früher dachte, nur ein Koagulationsprinzip, sondern eine ganze Reihe verschiedener einander koordinierter Koagulationsprinzipien gibt. In der Tat zeigt auch eine objektive Sortierung der verschiedenen Koagulationsphänomene das Vorhandensein von mechanischen, elektrischen und chemischen Methoden, die alle zu der radikalen Dispersitätsverringering führen können, die wir Koagulation nennen.

Im speziellen hat sich ergeben, daß z. B. die Elektrolytkoagulation der suspensoiden Kolloide ganz vorwiegend eine elektrische



Koagulation ist. Es fällen sich besonders entgegengesetzt geladene disperse Teilchen. So werden die negativ geladenen Metallsole schon in außerordentlich kleinen Konzentrationen von Säuren, also vom positiv geladenen H-Ion gefällt, und ähnlich erweisen sich die anderen Kationen z. B. von Neutralsalzen besonders wirksam. Umgekehrt wird das positiv geladene Eisenhydroxydsol besonders leicht durch Basen, insbesondere also durch das negative OH-Ion gefällt, und entsprechend erweisen sich bei der Salzfällung die Anionen von besonderer Wirksamkeit. Der große Einfluß der elektrischen Faktoren bei diesen Koagulationsvorgängen zeigt sich am treffendsten in der Rolle der Wertigkeit der fallenden Ionen. So steigt die Koagulationskraft z. B. für Goldsol rapid in der Reihenfolge: NaCl, MgCl<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub>, und in entsprechender Weise bei der Koagulation von Eisenhydroxyd in der Reihenfolge NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>). Man braucht also von den Salzen mit höherwertigen Ionen sehr viel kleinere Konzentrationen, um eine radikale Dispersitätsverringerung herbeizuführen. Ebenso fällen sich auch entgegengesetzt geladene Kolloide untereinander aus, z. B. Goldsol und Eisenhydroxydsol oder Kongorot und Aluminiumhydroxyd usw. (Dem.). Die fallende Wirkung kommt hier vermutlich durch elektrostatische Anziehung, Neutralisation und Vereinigung der Teilchen zustande, wobei das ausfallende Koagulum allerdings selbst noch eine Ladung im einen oder anderen Sinne aufweisen kann. Bemerkenswert ist in äußerer Beziehung noch der Umstand, daß vielfach sehr kleine Konzentrationen von Elektrolyten zur Fällung suspensoider Kolloide genügen. So darf man bekanntlich die suspensoiden chinesische Tusche nicht mit Wasserleitungswasser verdünnen, da die hier vorhandenen minimalen Salzmengen schon genügen, um die Tusche auszufällen.

Wesentlich komplizierter liegen die Verhältnisse bei der Elektrolytkoagulation von hydratisierten Emulsoiden, wie bei näherer Überlegung eigentlich schon zu erwarten ist. Denn wir wissen ja, daß bei der Fällung etwa einer Eiweißlösung durch Neutralsalze zwei Prozesse nebeneinander verlaufen müssen. Einmal die Dehydratisierung, die zu einer Dispersitätserhöhung führen würde, und andererseits die gleichzeitige oder auch nachträgliche Vereinigung der Teilchen zu grobdispersen Aggregaten. Die Rolle der Dehydratation wird schon äußerlich treffend gekennzeichnet durch den Umstand, daß zur Fällung dieser Kolloide in der Regel große Salzmengen nötig sind. Man pflegt aus diesem Grunde hydratisierte Emulsoide als stabiler zu bezeichnen als die infolge ihrer Elektrolyt-



empfindlichkeit relativ instabilen Suspensioide. Die dehydratisierenden Wirkungen von Neutralsalzen, wie auch von Alkohol usw., sind aber jedenfalls von vornherein nicht elektrischer Natur, wenn schon sie unzweifelhaft auch von der elektrischen Ladung beeinflußt werden können<sup>64</sup>), sondern haben ihre eigenen, bisher allerdings noch wenig verstandenen physikalisch-chemischen Gesetzmäßigkeiten. Es lagern sich daher elektrische und nichtelektrische Prozesse bei der Neutralsalzfällung von hydratisierten Emulsoiden übereinander, wie vielleicht am besten daraus hervorgeht, daß besonders nach den Untersuchungen von W. Pauli das ganze Salz resp. beide Ionen wesentlich an der Fällung beteiligt sind und so ein additiver, ev. sogar antagonistischer Gesamteffekt entsteht. Dies gilt besonders für schwach geladene oder elektrisch neutrale Emulsioide, während bei merklich geladenen, z. B. sauren oder alkalischen Eiweißolen, die elektrischen Effekte wie bei der Suspensoidfällung wieder etwas mehr in den Vordergrund treten. Für die Fällung ausgesäuerter, d. h. also positiver Eiweißlösungen wächst die koagulierende Kraft der Neutralsalze in der viel zitierten sogenannten Hofmeisterschen Ionenreihe: Chlorat, Nitrat, Chlorid, Azetat, Sulfat, Tartrat, und: Magnesium, Ammonium, Natrium, Kalium, Lithium. Diese Reihenfolgen drehen sich gerade um, wenn man statt in saurer in alkalischer Lösung arbeitet. Der Einfluß der Wertigkeit der Ionen tritt aber, wie die Ionenreihen zeigen, fast ganz zurück, und ebenso verliert nach den Befunden von W. Pauli elektrisch neutrales Eiweiß keineswegs seine Fähigkeit, durch Neutralsalze gefällt zu werden. Es sind dies sichere Kennzeichen dafür, daß hier die elektrischen Beziehungen nur eine sekundäre Rolle spielen, und daß man diese Art der Koagulation vielleicht am besten als „Koagulation durch Lösungsmittelentziehung“ bezeichnet.

Sehr interessante Erscheinungen ergeben sich, wenn man Gemische von Suspensoiden und hydratisierten Emulsoiden in bezug auf ihre Koagulationserscheinungen untersucht. Es zeigt sich dann, daß die größere Stabilität des emulsoiden Anteils gleichsam übertragen wird auf das Suspensoid, indem nun auch dieses z. B. gegen Salzzusätze sehr viel weniger empfindlich ist. Man bezeichnet diese Erscheinung als *Schutzwirkung* emulsoider Kolloide und erklärt sie durch die Annahme, daß das flüssige Emulsoidtröpfchen das Suspensoidteilchen umfließt oder sich in ähnlicher Weise mit ihm vereinigt, eine Annahme, die z. B. durch ultramikroskopische Beobachtung gut gestützt ist. Diese Schutzwirkung wird schon von



sehr kleinen Mengen emulsoider Kolloide ausgeübt, was ebenfalls mit der gegebenen Erklärung übereinstimmt, da zur Umschließung eines Suspensoidteilchens ja nur ein Emulsoidteilchen nötig ist. Solche Schutzwirkungen emulsoider Kolloide werden vielfach in der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie angewandt und spielen eine große Rolle. So kann man z. B. in Gegenwart kleiner Mengen von Gelatine viel konzentriertere und auch viel höherdisperse Suspensoidsole herstellen als in einem reinen Medium. Die überaus günstige Wirkung des Tannins bei der Herstellung der hochdispersen roten Goldsole, die ich Ihnen in der ersten Stunde zeigte, beruht auf einem solchen Schutzeffekt. Das Tannin wirkt hier nicht nur als Reduktionsmittel, sondern gleichzeitig als Schutzkolloid. Ein weiterer Vorteil bei der Verwendung von Schutzkolloid liegt in der Möglichkeit, solche Suspensoidsole zu einem Trockenrückstand eindampfen zu können, der wegen der spontanen Löslichkeit des Schutzkolloids insgesamt wieder in kolloide Lösung übergeht, wobei der suspensoider Anteil seinen ursprünglichen hohen Dispersitätsgrad beibehält. Solche „feste Hydrosole“, wie sie z. B. nach dem Paalschen Verfahren mit Eiweißspaltprodukten als Schutzkolloid in technischem Maßstabe hergestellt werden, kann ich Ihnen hier in mehreren Proben zeigen (Dem.). Es sind verschiedenartig meist dunkelgefärbte Schüppchen und muschelförmige Bröckchen, die sich zum Teil außerordentlich leicht wieder in Wasser auflösen, wie Sie hier z. B. beim kolloiden Silber sehen (Dem.).

Neben diesen zwei bisher am meisten untersuchten Gruppen von Koagulationsvorgängen infolge von Zusätzen verschiedener Art gibt es nun noch Fällungserscheinungen durch Zufuhr strahlender Energie, wie z. B. von Radiumstrahlen, ferner durch Belichtung, endlich aber durch Schütteln mit verschiedenen Pulvern, wie mit Kohle oder Fullers Erde, aber auch mit nichtmischbaren Flüssigkeiten. So kann man manche Kolloide, z. B. auch Eiweiß, aus ihrem Dispersionsmittel fast vollständig in grobdispenser Form entfernen, indem man sie mit Benzol oder Petroleum andauernd schüttelt, und auch bei der Herstellung z. B. eines Eiweißschaums koaguliert regelmäßig ein Teil des in den Schaumwänden befindlichen Kolloids. Endlich kann man auch durch intensives Zentrifugieren usw. eine bis zur Koagulation führende Dispersitätsverringering in Kolloiden herbeiführen. Diese letzteren Verfahren gehören also zu den mechanischen Koagulationsmethoden. Über



die Einzelheiten ihrer Wirkungsweise werden Sie, wenigstens zum Teil, in den folgenden Ausführungen einige Auskunft finden.

Auch die Umkehrungen der Koagulationsprozesse, die sogenannten Peptisationserscheinungen, können mit den verschiedenartigsten chemischen, elektrischen und mechanischen Mitteln herbeigeführt werden. Man kann z. B. Gele durch Behandlung mit schwachen Säuren und Basen durch „Anätzung“ wieder in den kolloiddispersen Zustand zurückführen, wie wir an einem technisch recht interessanten Beispiel in einer unserer nächsten Besprechungen noch sehen werden. Von besonderer Wichtigkeit erscheinen fernerhin solche Peptisationserscheinungen, bei denen durch Zusatz kleiner Elektrolytmengen zu einem Gel wieder eine Zerteilung erfolgt. So kann man frisch gefällte Sulfide durch Behandeln mit verdünntem Schwefelwasserstoffwasser wieder in kolloide Lösung überführen, ein ähnliches Beispiel habe ich (nach den Untersuchungen von A. Lottermoser) Ihnen hier vorgeführt (Dem.). In diesen drei Flaschen habe ich überall die gleiche Menge von frisch gefälltem Jodsilbergel in Wasser resp. in Jodkalilösungen verschiedener Konzentration. Die Konzentration des Jodkalis nimmt in der Reihenfolge der Flaschen zu und beträgt im äußersten Falle ca.  $\frac{n}{4}$  <sup>65</sup>).

Sie sehen, wie sowohl im destillierten Wasser wie in der konzentriertesten Jodkalilösung der Niederschlag grobdispers geblieben ist; die überstehende Flüssigkeit ist praktisch klar. In den drei anderen Jodkalilösungen haben Sie eine milchiggetrübte Flüssigkeit, und besonders in der mittleren, die etwa 0,03 normal ist, hat sich das Gel wieder zu einem typischen Jodsilberkolloid verwandelt. Derartige dispergierende Wirkungen kleiner Elektrolytmengen beobachtet man sehr häufig, und man nennt die dispergierenden oder stabilisierenden Ionen solbildende Ionen. Ihre Wirkung tritt nur dann auf, wenn das Gel frisch ist und eine bestimmte „mechanische“ Beschaffenheit besitzt. Diese letztere besteht vermutlich darin, daß in frischen Gelen die kolloiden Teilchen nur agglutiniert, aber nicht fester miteinander verschmolzen sind, ähnlich wie wir es ja auch bei Gallerten finden. In solchen Fällen erteilen die Ionen den „primären“ Gelteilchen vermutlich eine elektrische Ladung, die dann zu einer elektrostatischen Abstoßung und damit zu einer Wiederauflösung des Gels führt.

Übrigens sei bemerkt, daß in vielen Fällen, sowohl bei Emulsoiden als auch bei Suspensoiden, einfach die Herstellung der früheren



Bedingungen genügt, um eine Koagulation rückgängig zu machen. Man spricht dann von „reversiblen“ Koagulationen. Im allgemeinen sind reversible Koagulationen häufiger bei Emulsoiden als bei Suspensoiden. Doch ist es falsch, wenn man die Irreversibilität der Fällung direkt als ein Charakteristikum der Koagulation suspensoider Kolloide ansieht, wie das gelegentlich noch heute in der Literatur geschieht. Um nur ein Beispiel zu nennen, sei erwähnt, daß z. B. kolloides Silber durch Ammoniumzitrat oder -nitrat reversibel gefällt werden kann <sup>66)</sup>. —

Wir kommen nun zu der letzten Gruppe von kolloiden Zustandsänderungen, zu den Adsorptions- oder einfacher Sorptionserscheinungen. Entsprechend unseren Ausführungen am Anfang dieses Vortrags verstehen wir unter Sorption die Konzentrationsänderungen, die Kolloide und allgemein disperse Systeme an ihren Grenzflächen zu anderen Gebilden erleiden. Diese Konzentrationsänderung an Grenzflächen ist das einzig konstante Phänomen innerhalb der überwältigenden Fülle von Erscheinungen, die man mit dem Namen Adsorption oder Sorption bezeichnet hat, und wir wollen daher in den Begriff der Sorption nicht mehr als das Gesagte hineinlegen: eine Konzentrationsverschiedenheit zwischen Grenzflächenschicht und Hauptmasse des dispersen Systems. Nachher, nach der Einstellung dieser Konzentrationsdifferenz kann nun eine große Reihe sekundärer Vorgänge eintreten. So kann bei der weitaus häufigsten positiven Sorption oder Konzentrationserhöhung eine Fixierung des Kolloids oder überhaupt des dispersen Teils an der festen, flüssigen oder gasförmigen Sorptionsfläche stattfinden, so daß z. B. der übrigbleibende Teil des dispersen Systems abgegossen werden kann, ohne daß das in der Grenzfläche befindliche Dispersoid mit entfernt wird. Dies kann z. B. dadurch bewerkstelligt werden, daß das Kolloid hier zu einer zusammenhängenden Schicht koaguliert wird. In der Tat beruhen die oben genannten mechanischen Koagulationen zum Teil auf derartigen primären Sorptionsphänomenen. Es kann diese Konzentrationserhöhung sogar so weit gehen, daß der sorbierte Stoff in fester Form, ja sogar in Kristallen auf der Oberfläche des Sorbens ausgeschieden wird, wie man z. B. bei der Sorption von organischen Farbstoffen an Kohle gelegentlich beobachtet. Oder aber der sorbierte Stoff wandert in das Sorbens hinein und bildet dort eine flüssige oder feste Lösung. Dies gilt natürlich nur für diffusionsfähige, also molekulardisperse Sorbenda, z. B.



für die Sorption von Jod durch Kohle. Endlich aber können im Gefolge einer solchen Anreicherung des dispersen Teils in einer Oberfläche chemische Reaktionen aller Art eintreten, zunächst Polymerisationen, wie sie tatsächlich, z. B. bei der Sorption von Amylen<sup>67</sup>), beobachtet wurden, ferner aber auch tiefer eingreifende chemische Reaktionen wie Hydrolyse, Oxydation usw. Alles dies sind aber sekundäre Vorgänge, die für jeden speziellen Sorptionsfall ganz verschieden sein können; der primäre und konstante Vorgang ist wie gesagt nur die Konzentrationsänderung in der Grenzfläche.

Bevor ich Ihnen einige Sorptionsversuche zeige, möchte ich noch kurz darauf hinweisen, daß die Intensität eines Sorptionsvorganges offenbar in erster Linie abhängig sein muß von der Größe der sorbierenden Oberfläche. In bekannter Weise benutzt man ja auch für praktische Sorptionszwecke möglichst hochdisperse Pulver wie Kohle, Fullers Erde usw. Man macht sich nun im allgemeinen nicht klar, wie enorm groß die sorbierenden Oberflächen in derartigen dispersen Systemen sind und wie enorm schnell diese Oberfläche wächst mit zunehmender Zerteilung. Um Ihnen eine Anschauung von diesem Oberflächenwachstum zu geben, habe ich auf der bestehenden Tabelle das Oberflächenwachstum eines Kubikzentimeters bei dezimaler Zerteilung dargestellt.

Oberflächenwachstum eines Würfels bei zunehmender dezimaler Zerteilung.

Seitenlänge	Anzahl der Würfel	Gesamte Oberfläche
1 cm	1	6 qcm
1 mm	$10^3$	60 „
0,1 mm	$10^6$	600 „
0,01 mm	$10^9$	6 000 „
1 $\mu$	$10^{12}$	6 qm
0,1 $\mu$	$10^{15}$	60 „
0,01 $\mu$	$10^{18}$	600 „
1 $\mu\mu$	$10^{21}$	6 000 „
0,1 $\mu\mu$	$10^{24}$	60 000 „
0,01 $\mu\mu$	$10^{27}$	600 000 „
0,001 $\mu\mu$	$10^{30}$	6 qkm

Ein kleiner massiver Kohlenwürfel von einem Zentimeter Seitenlänge, den Sie etwa bis zur mikroskopischen Sichtbarkeitsgrenze (0,1  $\mu$ ) zerteilen würden, hätte also bereits eine Gesamtoberfläche von ca. 60 qm, bei kolloider Zerteilung eine solche zwischen



60 und 600 qm. Ein Zuckerfabrikant, der zum Klären die gar nicht übertrieben große Menge von einem Kubikmeter Kohle kauft, würde bei einer Korngröße von einem Millimeter 600 qm, bei einer Korngröße von 1  $\mu$  dagegen 6 Millionen Quadratmeter d. h. 6 Quadratkilometer sorbierende Oberfläche für sein Geld erhalten. Diese Zahlen mögen Ihnen veranschaulichen, in wie außerordentlich großem Maße sich solche Oberflächenwirkungen summieren können, wenn wir es mit hochdispersen Sorbentien zu tun haben.

Ich möchte Ihnen nun die überaus große Verbreitung solcher Sorptionserscheinungen in der folgenden Weise zeigen (Dem.). Ich habe hier Flaschen mit den verschiedenartigsten gefärbten kolloiden und molekulardispersen Flüssigkeiten: Pikrinsäure, Eisenchlorid, Fuchsin, Berlinerblau, Kongorot, kolloides Silber, kolloides Gold, kolloiden Graphit usw. Daneben stehen Flaschen, in die ich ein bis zwei Löffel trockene Knochenkohle hineingegeben habe. Über diese Knochenkohle gieße ich nun die genannten Flüssigkeiten und schüttle sie kurz um. Nachdem ich hiermit fertig geworden bin, entleere ich diese Flaschen samt der Kohle eine nach der andern in diesen großen Trichter resp. in das Filter von gewöhnlichem Filtrierpapier, das sich in ihm befindet. Sie sehen, daß das Filtrat, trotz der von mir angestrebten möglichst großen Schnelligkeit meiner Manipulationen, farblos abläuft. Die Sorption verläuft also in diesen Fällen außerordentlich schnell und praktisch vollständig. Um Ihnen zu zeigen, daß nicht etwa nur gefärbte Dispersoide und nicht nur Kohle derartig prompte Sorptionen geben, möchte ich Ihnen hier einen Versuch zeigen mit einem farblosen Alkaloid — Chininsulfat — und mit einem besonderen Präparat von Fullers Erde, das Prof. John Uri Lloyd in Cincinnati hergestellt hat <sup>68</sup>). Ich gieße etwa 100 ccm der klaren Lösung über etwa 0,5 g des trockenen Sorbens, schüttle um und lasse das Präparat einen Augenblick stehen. Um Ihnen nun zu zeigen, daß die Lösung Chininsulfat in beträchtlicher Menge enthält — sie ist in der Tat ca. 0,25 % stark —, säuere ich eine Probe von ihr schwach an und gieße das bekannte Alkaloidreagens von Mayer hinein (Dem.). Sie sehen einen gewaltigen weißen Niederschlag. Nun filtriere ich mein Sorptionsgemisch und mache mit dem Filtrat genau denselben Versuch. Natürlich kann man nicht von vornherein erwarten, daß auch hier eine vollständige Sorption stattgefunden hat und daß der Testversuch gar keine Trübung mehr ergibt. Wie Sie indessen sehen, bleibt das Filtrat vollkommen klar, wieviel Reagens oder Säure ich auch hinzugeben mag <sup>69</sup>).



Untersucht man die Sorptionsverhältnisse genauer, so findet man natürlich auch beträchtliche Unterschiede in bezug auf die Stärke der Sorbierbarkeit. So werden z. B. Säuren in der Regel immer besser sorbiert als ihre Salze, ferner organische Salze wesentlich besser als anorganische. Besonders gut pflegen hochmolekulare Stoffe und speziell Kolloide sorbiert zu werden, so daß die leichte Sorbierbarkeit von manchen Autoren geradezu als ein Spezifikum des kolloiden Zustandes bezeichnet worden ist. Freilich gibt es auch hier Unterschiede, und wenn ich ein konzentriertes Arsentrisulfidol vorhin mit Kohle geschüttelt und in das Filter gegossen hätte, so wäre mir das Filtrat vielleicht doch nicht farblos abgelaufen.

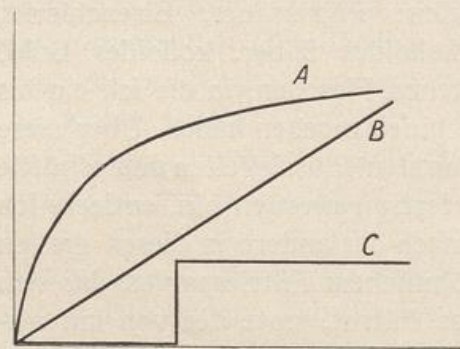


Fig. 28

Schema der Konzentrationsfunktionen bei Sorption, Lösung und chemischer Verbindung.

aus keine weitere Anreicherung in der Oberfläche des Sorbens stattfindet. Die „Konzentrationsfunktion“<sup>70)</sup> der Sorption hat also bei graphischer Darstellung eine ungefähr hyperbolische Gestalt, die konkav zu der Ordinate verläuft, welche die Konzentration des nichtsorbierten übriggebliebenen Anteils darstellt. Von der Verteilung eines Stoffes im Volum z. B. zweier nichtmischbarer Flüssigkeiten unterscheidet sich diese Konzentrationsfunktion der Sorption sehr deutlich, insofern als die Verteilung z. B. eines Salzes zwischen Wasser und Chloroform durch eine gerade Linie dargestellt wird (Fig. 28). Endlich kann man hier zum Vergleich auch die Bildung stöchiometrischer chemischer Verbindungen heranziehen, wenn man als Sorbens und Sorbendum die beiden reagierenden Molekülarten bei verschiedenen Konzentrationen, als die sorbierte Menge aber die pro Molekül des Reaktionsproduktes gebundene Molekülzahl des anderen Stoffes, d. h. also die stöchiometrische Verbin-

Von großer Wichtigkeit sind ferner gewisse quantitative Verhältnisse bei den Sorptionserscheinungen, die wir bei der Sorption aus verschiedenen konzentrierten Lösungen beobachten. Man kann sie kurz dahin charakterisieren, daß aus verdünnten Lösungen relativ viel, aus konzentrierten dagegen ein relativ kleinerer Bruchteil aufgenommen wird, und daß es in den meisten Fällen ein Sorptionsmaximum zu geben scheint, über welches hin-



dungszahl des Reaktionsproduktes auffaßt. In diesem Falle würde erst bei einer bestimmten, nämlich der stöchiometrischen Konzentration eine Absättigung aller als Sorbens gedachter Moleküle stattfinden, dann nämlich, wenn für die benutzte Menge der Sorbensmoleküle gerade so viel Moleküle der anderen vorhanden sind, um die resultierende chemische Verbindung zu ergeben. Bei dieser Konzentration aber würden alle Moleküle des Sorbendums verbraucht werden und die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes sich auch bei Überschuß der Moleküle des Sorbendums nicht mehr ändern. Wir würden also bei graphischer Darstellung die folgende rechtwinklig gebrochene Kurve erhalten (siehe Fig. 28 Kurve C). Zwischen diesen drei Kurven gibt es nun mannigfaltige und zum Teil sehr interessante Übergänge, deren Erörterung hier aber zu weit führen würde.

Fragen wir uns nun, welche Kräfte diese Konzentrationsänderungen in Grenzflächen hervorrufen, so kann ich nur wieder mit dem Hinweis antworten, daß ganz genau so wie bei der Herstellung und der Vernichtung des kolloiden Zustandes auch für diese lokale Konzentrationsänderung eine ganze Reihe verschiedenartiger Prinzipien verantwortlich gemacht werden muß. Das Gemeinsame bei allen diesen verschiedenen Sorptionsprinzipien kann durch ein Theorem ausgedrückt werden, das die Verallgemeinerung eines spezielleren Theorems von Willard Gibbs darstellt, und das folgendermaßen lautet: Besteht in einer Grenzfläche irgendein Energiepotential, das durch eine Konzentrationsänderung des angrenzenden Dispersoids verringert werden kann, so wird eine solche, d. h. also eine Sorption, eintreten<sup>71)</sup>. Denken Sie sich zur Erläuterung z. B. einen festen Körper in eine Flüssigkeit getaucht, der gegenüber er eine elektrische Ladung, also eine elektrische Potentialdifferenz besitzt. Befindet sich nun in dieser Flüssigkeit eine disperse Phase, die eine entgegengesetzte Ladung zu dem festen Körper trägt, so würde die genannte Potentialdifferenz offenbar abnehmen können dadurch, daß sich die dispersen Teilchen an der Grenzfläche ansammeln und die dort vorhandene Potentialdifferenz teilweise neutralisieren. Dies wären also die Bedingungen für eine elektrische Sorption. Denken Sie sich ferner zwei Stoffe, z. B. zwei nichtmischbare Flüssigkeiten, in deren Grenzfläche die gewöhnliche mechanische Oberflächenspannung herrscht. Wenn nun die eine Flüssigkeit aus einem Dispersoid besteht, dessen Grenzflächenspannung gegen die zweite Flüssigkeit abnimmt bei Kon-



zentrationserhöhung, so wird ebenfalls die Tendenz zu einer positiven Sorption — und diesmal zu einer mechanischen — vorhanden sein. Der eben genannte Fall der Sorption infolge von „Oberflächenentspannung“ ist bereits von W. Gibbs und J. J. Thomsen erkannt und in neuerer Zeit vielfach untersucht worden. Seine Wichtigkeit scheint sogar schon überschätzt worden zu sein, insofern als manche neuere Autoren ihn als den einzig möglichen oder doch einzig maßgeblichen Fall ansehen. Denken Sie sich aber nun weiter, daß zwischen zwei Phasen, z. B. zwischen einem Sorbens und einem Dispersoid, ein chemischer Potentialunterschied besteht, d. h. daß an dieser Grenzfläche eine chemische Reaktion vor sich geht, die wie die meisten Reaktionen um so schneller verläuft, je größer die Konzentration der beteiligten Stoffe ist. Auch in diesem Falle würde natürlich die Tendenz zu einer Ansammlung der dispersen Phase in dieser Grenzfläche bestehen, und Sie hätten eine Sorption, deren treibende Kraft die chemische Energie wäre. Ähnliches gilt für thermische und photische Potentiale in Grenzflächen usw. Es gibt also zweifellos eine ganze Reihe von verschiedenen Adsorptionsprinzipien, die nicht nur einander koordiniert sind, sondern die sich sogar gelegentlich gegenseitig hindern können<sup>72)</sup>. Es muß also von Fall zu Fall unterschieden werden, welche Energieart die für den Sorptionsvorgang nötige Energie liefert.

Gestatten Sie mir, zum Schluß noch kurz auf einige ganz besonders merkwürdige, aber auch ganz besonders interessante Sorptionsfälle einzugehen, die sich ergeben, wenn man z. B. die gegenseitige Sorption zweier Kolloide oder auch eines Kolloids und eines Molekulardispersoids in Betracht zieht. Welche der zwei genannten Anteile sind dann Sorbens und welche Sorbendum? Offenbar verschwinden bei der gegenseitigen Sorption höherdisperser Systeme die Unterschiede zwischen Sorbens und Sorbendum, ganz genau so wie bei dem oben herangezogenen Fall der chemischen Vereinigung von Molekülen. Letztere Analogie geht aber noch viel weiter. Zunächst findet natürlich durch die gegenseitige Sorption zweier disperser Phasen eine Dispersitätsverringering des gesamten Systems statt. Es kann also nur durch die gegenseitige Sorption zweier disperser Systeme eine Niederschlagsbildung erfolgen, wie wir sie z. B. bei der gegenseitigen Fällung zweier entgegengesetzt geladener Kolloide gesehen haben. Sodann ist aber durch das Experiment gezeigt worden, daß diese Niederschlagsbildung nur bei gewissen ganz bestimmten Konzentrationen ein-



tritt, resp. vollständig ist <sup>73)</sup>, wobei dieses Mengenverhältnis gelegentlich noch stöchiometrische Zahlen ergeben kann <sup>74)</sup>. Dies sind weitere Analogien zu der chemischen Vereinigung von Molekülen, die es unter Umständen ganz außerordentlich schwer machen, zu unterscheiden, ob wir es mit rein chemischen Niederschlagsbildungen oder mit den physikalischen Konsequenzen gegenseitiger Sorptionen zu tun haben. Erwägen wir schließlich noch, daß auf Grund der obigen Ausführungen Sorptionserscheinungen auch auf Grund einer chemischen Verwandtschaft zustande kommen und natürlich auch in den vorliegenden Sorptionsfällen auftreten können, — so ergibt sich ein Übergang oder besser eine Verwandtschaft zwischen diesen kolloidchemischen und rein chemischen Reaktionen, deren Enge dem betrachtenden Forscher wegen ihrer Konsequenzen geradezu unheimlich erscheinen kann. —

Meine Herren, ich kann hier die Schilderungen der wichtigsten Phänomene und Ideen der reinen Kolloidchemie in ihrer neueren Entwicklung zwar nicht abschließen, wohl aber abbrechen. Ich hoffe, daß Sie selbst gemerkt haben, daß der Reichtum dieser neuen Wissenschaft so überaus groß ist, daß ich auch in der doppelten Zeit Ihnen nur eine Skizze dieses Gebietes hätte vorlegen können. — In den nächsten zwei Besprechungen werde ich nun versuchen, Ihnen über einige wissenschaftliche und technische Anwendungen der Kolloidchemie zu berichten.



## Die wissenschaftlichen Anwendungen der Kolloidchemie.

Meine Herren, wir wollen in den letzten zwei uns zur Verfügung stehenden Stunden über die Anwendungen der Kolloidchemie sprechen. In zweierlei Sinne können wir eine Wissenschaft anwenden. Es ist uns allen geläufig, daß wir etwa in Biologie und Mineralogie Physik und Chemie nicht nur anwenden können, sondern sogar sollen. Eine Wissenschaft kann also auf andere Wissenschaften angewandt werden, wenschon eine solche Verknüpfung nicht mit jedem beliebigen Paar von Wissenschaften und nicht in jedem beliebigen Verhältnis derselben möglich ist. So können wir gewiß Chemie auf die biologische Lehre von der Vererbung, aber nicht umgekehrt Vererbungslehre auf Chemie anwenden, wobei wir aber auf die philosophischen Gründe dieser Sachlage hier nicht eingehen wollen <sup>75)</sup>. Auf der anderen Seite kann man aber eine Wissenschaft anwenden auf technische, praktische, industrielle Erscheinungen und Probleme, wie Ihnen ja allen geläufig ist.

Auch die Kolloidchemie ist einer solchen zweifachen Anwendung fähig. Ja ich kann nicht anders, als meine Ausführungen über die wissenschaftlichen und technischen Anwendungen der Kolloidchemie mit dem „großen Wort“ beginnen, daß seit den letzten dreißig Jahren, d. h. seit der Begründung der sogenannten klassischen physikalischen Chemie der molekularen Lösungen kein einziger Zweig der Physik und Chemie entstanden ist, der sich in bezug auf wissenschaftliche und technische Anwendbarkeit mit der Kolloidchemie auch nur annähernd vergleichen könnte. Ich versichere Sie, daß ich mir der Größe dieses Anspruches voll bewußt bin, aber ich bilde mir ein, durchaus bereit zu sein zur Verteidigung dieser These, und die heutige sowie unsere nächste Besprechung sollen den



Versuch darstellen, Sie von der Angemessenheit dieser Behauptung zu überzeugen. Ich weiß sehr wohl, daß z. B. die Radiochemie, die man in bezug auf ihr Alter eine Schwesterwissenschaft der Kolloidchemie nennen könnte, Resultate gezeitigt hat, die unser Wissen von der Natur auf das einschneidendste modifiziert und auf das überraschendste erweitert haben. Aber in bezug auf Anwendungen, in bezug auf die Zahl und die Mannigfaltigkeit wissenschaftlicher und technischer Probleme, die durch eine neue Wissenschaft angegriffen und vielleicht gelöst werden können, kann sich selbst eine Radiochemie nicht im entferntesten mit der Kolloidchemie messen.

Habe ich Ihnen bereits geklagt, daß der Reichtum der Erscheinungen und Ideen in der reinen Kolloidchemie eine angemessene Darstellung ihrer Hauptergebnisse schwer macht, so muß ich das selbe Klage lied nur noch viel lauter anstimmen, wenn ich jetzt versuchen will, der angewandten Kolloidchemie gerecht zu werden. Ich glaube nicht, daß jemand sich z. B. getrauen würde, alle Abhandlungen durchzulesen, in denen etwas über die Anwendung der Kolloidchemie auf biologische und medizinische Probleme steht. Und analog wären eigentlich schon jetzt ganze Bücher nötig, um allein über die Geschichte kolloidchemischer Anschauungen auf relativ so speziellen technischen Gebieten wie auf denen der Färberei und Gerberei zu orientieren. Ich bin mir nicht bewußt zu übertreiben mit der Konstatierung, daß in den letzten Jahren (und natürlich auch noch heute) alle paar Wochen ein größerer wissenschaftlicher oder technischer Erscheinungskomplex bezeichnet worden ist, dessen Probleme durch die Anwendung der Kolloidchemie geklärt oder wenigstens einer zukünftigen Klärung durch kolloidchemische begriffliche und experimentelle Hilfsmittel zugänglich gemacht werden. Natürlich kann man auch gelegentlich beobachten, daß im Schwunge dieser neuen Erkenntnis Probleme als kolloidchemisch bezeichnet werden, die in ein anderes Wissenschaftsgebiet gehören. Aber trotz solcher gelegentlichen Fehlgriffe wird jeder, der ein wenig eingehender die Entwicklung der angewandten Kolloidchemie beobachtet hat, ohne weiteres mit mir übereinstimmen, daß nicht nur Zahl und Art der bereits sicher erkannten Anwendungsgebiete verwirrend groß und verschiedenartig sind, sondern daß auch die zukünftigen Grenzen dieser Anwendbarkeit heute noch gar nicht abzuschätzen sind. Es erscheint immer noch als ein gutes Geschäft, auf die zukünftige Leistungsfähigkeit der Kolloidchemie zu spekulieren.



Angesichts dieser Sachlage kann ich Ihnen in diesen zwei Vorträgen nichts mehr darbieten als eine bescheidene Auswahl aus dem Reichtum der angewandten Kolloidchemie. Es bestehen dabei die zwei Möglichkeiten, daß ich Ihnen entweder über ein paar Anwendungsgebiete verhältnismäßig eingehend berichte, oder aber, daß ich versuche, durch eine möglichst umfassende Darstellung Ihnen einen Überblick über das ganze Anwendungsgebiet zu geben. Ich muß, wenn ich das letztere zu tun versuche, oberflächlich sein und muß darauf verzichten, Einzelheiten zu erwähnen und insbesondere in jedem Falle genau abzugrenzen, was an ihm kolloidchemisch ist und was nicht. Aber ich glaube doch, Ihren Wünschen besser zu entsprechen, wenn ich die zweite Möglichkeit wähle und das Moment der Mannigfaltigkeit oder Verschiedenartigkeit der angewandten Kolloidchemie nicht unterdrücke, sondern hervorhebe. Denn das letztere Moment gehört meiner Meinung nach zu den bemerkenswertesten und charakteristischsten Kennzeichen der modernen Kolloidchemie, von der ich Ihnen hier ein Bild entwerfen soll.

Wir wollen uns heute mit den wissenschaftlichen Anwendungen der Kolloidchemie beschäftigen. Schon im Rahmen der Chemie in ihrem allgemeineren Sinne selbst finden wir zahlreiche Anwendungen. Beginnen wir mit dem Spezialzweig der Chemie, in dem wir in der Regel zuerst unterrichtet werden, mit der analytischen Chemie. Schon in unserer ersten Besprechung zeigte ich Ihnen ein kolloidchemisches Phänomen aus diesem Gebiete, das Durchlaufen von Niederschlägen, z. B. von Sulfiden, durch Filtrierpapier. Die verschiedenen Maßregeln, welche die analytische Chemie zur Vermeidung dieses Phänomens gibt, sind z. B. Arbeiten in nicht zu verdünnten Lösungen, Stehenlassen der Niederschläge ev. bei höherer Temperatur, Zusatz von Salzlösungen usw. Nach dem, was ich Ihnen inzwischen über den Einfluß der Konzentration auf den Dispersitätsgrad von Reaktionsprodukten, über Alterungs- und Koagulationserscheinungen von Kolloiden gesagt habe, erhalten diese Vorschriften sofort eine rationale, nämlich kolloidchemische Grundlage. Weitere sehr interessante analytische Anwendungen der Kolloidchemie finden wir unter den Methoden zum Nachweis minimaler Mengen von Edelmetallen. Bei Besprechung der Farbenercheinungen in Kolloiden machte ich Sie auf die außerordentliche Intensität der Farben kolloider Edelmetalle aufmerksam, eine Intensität, die gelegentlich sogar größer war als die Farbkraft der Anilinfarbstoffe. Es ist ganz natürlich, daß man diese



Eigenschaft zum analytischen Nachweis von Spuren dieser Metalle benutzt hat, und so besteht denn auch schon eine der ältesten und bekanntesten Methoden zum Nachweis von Gold in der Erzeugung der betreffenden Kolloidfärbung. Ich meine hiermit die Bildung des Cassiusschen Goldpurpurs, die einen typischen Fall eines Niederschlags darstellt, der durch die gegenseitige Fällung zweier Kolloide in Form einer Sorptionsverbindung entsteht. Die Probe beruht zunächst auf der Reduktionswirkung von Zinnchlorür auf Goldsalze, wobei kolloides Gold und kolloide Zinnsäure entsteht, die sich dann in Gestalt des bekannten rot-violetten Niederschlags vereinigen. Es gibt aber noch viel empfindlichere, auf demselben Prinzip beruhende Methoden zum Nachweis kleinster Mengen von Edelmetallen, und eine derselben möchte ich Ihnen hier zeigen (Dem.). Nach den hübschen, viel zu wenig bekannten Untersuchungen von J. Donau werden verdünnte Lösungen von Edelmetallsalzen auch in der Borax- oder Phosphorsalzperle zu festen kolloiden Lösungen reduziert, indem sie der sonst farblosen Schmelze je nach ihrem Dispersitätsgrad und nach der Art des Metalls verschiedene Färbungen erteilen. Ich bereite nun in der Platinöse über dem Bunsenbrenner auf ganz normale Art eine Boraxperle vor, indem ich das Salz zum „Schäumen“ bringe, befeuchte das letztere dann vorsichtig mit sehr verdünnter Goldchloridlösung und schmelze das Gemisch dann endgültig zur Perle. Wie Sie bei näherer Betrachtung sehen werden, hat die Perle eine ausgesprochen rosenrote Färbung angenommen, die Farbe des hochkolloiden Goldes. Würde ich konzentriertere Goldlösungen nehmen, so würde ich violette und blaue Perlen erhalten, entsprechend dem geringeren Dispersitätsgrad des reduzierten Goldes, und ebenfalls schlägt die Farbe bei längerem Erhitzen meist nach Violett um, da nämlich bei längerem Verweilen des kolloiden Goldes in der flüssigen Schmelze Dispersitätsverringern und schließlich Koagulation eintritt. Mit Silber erhält man meist braune und gelbe, mit Platin auch violette Perlen. Von besonderem Interesse ist nun aber die Empfindlichkeit dieser Methoden. Wie Sie wissen, ist das Verfahren der Spektralanalyse geradezu berühmt durch seine überaus große Empfindlichkeit. Da ist es nun gewiß sehr bemerkenswert, feststellen zu können, daß in bezug auf den Nachweis von Edelmetallen die kolloidchemische Methode der spektralanalytischen nicht nur gleichkommt, sondern sie in einigen Fällen ganz wesentlich übertrifft. Die kleinsten Mengen von Gold, die man spektralanalytisch nachweisen kann,



betragen 130 Milliontel Milligramm. Auf kolloidchemischem Wege können wir aber noch 2 Milliontel Milligramm erkennen. Die entsprechenden Zahlen sind bei Platin 130 und 50, während beim Silber wiederum die spektralanalytische Methode etwas empfindlicher ist (50 zu 180)<sup>76</sup>). Sie sehen also, daß die kolloidchemischen Methoden nicht nur anderen gleichwertig sein können, sondern sogar die Grenzen der uns experimentell zugänglichen Stoffmengen verschieben und erweitern können.

Ich sagte Ihnen bei der Herstellung von kolloidem Gold in unserer ersten Vorlesung, daß sehr verschiedene Stoffe speziell organischer Natur als Reduktionsmittel benutzt werden können. Unter den vielen organischen Reduktionsmitteln gibt es einige, die ganz besonders energisch z. B. auf Goldsalze wirken, so daß man umgekehrt die Bildung von kolloidem Gold für den Nachweis derartiger organischer Reduktionsmittel verwenden kann. Ein solcher Stoff ist z. B. die sogenannte Humussäure, jene intensiv gefärbte, ebenfalls meist in kolloidem Zustande auftretende kohlenstoffreiche Substanz, die der Ackererde ihre schwarze Färbung verleiht. Humussäuren reduzieren in so kleinen Konzentrationen Goldsalzlösungen zu kolloidem Gold, daß diese Reaktion schon frühzeitig zum Nachweis kleiner Mengen von Humussäuren selbst benutzt worden ist<sup>77</sup>). Ein analoges Beispiel haben Sie in der sog. Leyschen Probe zur Unterscheidung von natürlichem und künstlichem Honig. Reduziert man nämlich eine ammoniakalische Silbernitratlösung mit einigen Tropfen der stark verdünnten Honigproben, so entsteht in beiden Fällen kolloides Silber, das bei sonst gleichen Versuchsbedingungen bei der natürlichen Honigprobe jedoch anders, meist mehr rotgelb, gefärbt ist als in der künstlichen Honiglösung, die einen dunkleren, mehr grünlichen Ton aufweist. Hier sind es jedenfalls minimale Mengen von Eiweiß oder vielleicht ätherischen Ölen besonderer Art im natürlichen Produkt, durch deren „Schutzwirkung“ der Farbunterschied, das heißt der höhere Dispersitätsgrad des kolloiden Silbers im Naturprodukte entsteht, Stoffe, die man dem Kunstprodukt einzuverleiben noch nicht verstanden hat. Obgleich ich eine solche Untersuchung natürlich nicht empfehlen würde, sollte es dem Kolloidchemiker eigentlich nicht schwer fallen, auch diesen Unterschied zwischen Natur- und Kunstprodukt durch einen Zusatz entsprechender, als Schutzkolloid wirkender Stoffe zu beseitigen. Das praktische Resultat einer solchen Untersuchung würde dann vielleicht in einer Umkehrung der Ley-



schen Probe bestehen, insofern als die Fabrikanten vermutlich auch hier, wie meist, zuviel von diesem Schutzkolloid zusetzen würden.

Gehen wir zu anderen Zweigen der Chemie, in denen die Kolloidchemie Anwendung gefunden hat. Gestatten Sie, daß ich ein Beispiel anführe, das in gleicher Weise die anorganische Chemie und die Photochemie interessiert. Es ist Ihnen vielleicht bekannt, daß zu den interessantesten und meistdiskutierten Problemen in der photographischen Chemie die Frage nach der chemischen Natur der Substanz des latenten Bildes gehört. Experimentell weiß man, daß es sich um irgendein Reduktionsprodukt des Silberhaloids handeln muß, d. h. also um eine Verbindung, die mehr Silber und weniger Haloid enthält als z. B. durch die Formel  $\text{AgCl}$  dargestellt wird. Fernerhin ist dieses Reduktionsprodukt oder das „Photohaloid“ ausgezeichnet durch lebhafte und insbesondere sehr verschiedenartige Farben (Gelb, Rot, Violett, Blau usw.), die Sie wahrnehmen, wenn Sie photographische Platten lange belichten, ohne nachher zu entwickeln. Die bis vor kurzem herrschende und auch noch jetzt von einigen Forschern vertretene ältere Theorie bestand nun in der Annahme der Existenz eines sog. Subhaloids, d. h. einer Verbindung etwa von der Formel  $\text{Ag}_2\text{Cl}$ . Die Hauptschwierigkeit für diese Theorie liegt nun darin, daß man erstens dieses Subhaloid nie hat analytisch isolieren oder darstellen können und daß man zweitens zu der Annahme einer ganzen Anzahl verschieden gefärbter Subhaloide ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -usw. Haloide) gezwungen war, die noch dazu stetig ineinander übergehen mußten. Vielleicht erinnern Sie sich nun schon selbst an die verschiedenen Farben des kolloiden Silbers, die ich Ihnen früher zeigte und kommen selbst auf einen Gedanken, der durch zahlreiche und eingehende Untersuchungen besonders von Lüppo-Cramer<sup>78)</sup> heute praktisch zur Gewißheit erhoben worden ist. Es handelt sich bei den Photohaloiden nicht um irgendwelche chemische Verbindungen, die Silber und Halogen in stöchiometrischen Verhältnissen enthalten, sondern um Sorptionskomplexe von kolloidem Silber wechselnden Dispersitätsgrades und normalem unreduziertem Silberhaloid. In besonders demonstrativer Weise ist die Richtigkeit dieser kolloidchemischen Theorie durch die Versuche von W. Reinders<sup>79)</sup> dargestellt worden, dem es gelang, diese Photohaloide in verschieden gefärbten Kristallen synthetisch darzustellen. Er erzielte aber die verschiedenen Farben dadurch, daß er die Kristallisation des Silberhaloids in Gegenwart von hinzugegebenen verschieden ge-



färbten Silbersolen vor sich gehen ließ. Die Kristalle nahmen dann das kolloide Silber auf und erschienen mit denselben resp. ähnlichen Farben. Dies ist gewiß ein sehr eleganter Beweis für die kolloidchemische Auffassung der Photohaloide. Nebenbei möchte ich noch bemerken, daß auch zahlreiche andere Kolloide, z. B. organische Farbstoffe, aber auch Gelatine bei der Kristallisation aufgenommen wurden, eine sehr nachdenkliche Tatsache, insofern sie zeigt, daß Kristallisieren in Gegenwart von Kolloiden keineswegs immer eine Reinigung des betreffenden Stoffes bedeutet. Es sind auch noch andere Fälle in der anorganischen Chemie bekannt, in denen kolloide Verunreinigungen und ihre Konsequenzen in bezug auf Farbe usw. irrtümlicherweise zur Aufstellung von verschiedenen chemischen Verbindungen, sog. Chromoisomeren usw., geführt haben <sup>80)</sup>.

Ich kann nur ganz cursorisch darauf hinweisen, daß noch zahlreiche andere anorganische Verbindungen, z. B. solche mit Wasser (Hydrate), sich im Laufe der Zeit als Kolloid- oder Sorptionsverbindungen erwiesen haben, wie z. B. manche der verschiedenen wasserhaltigen Kieselsäuren <sup>81)</sup>, daß sich wiederum andere Verbindungen, wie etwa die verschiedenen Zinnsäuren, im wesentlichen als ein und dieselbe chemische Substanz, aber in verschiedenem Dispersitätsgrade, ergeben haben <sup>82)</sup>, daß die merkwürdigen Lösungen speziell der Alkalimetalle oder des Schwefels in flüssigem Ammoniak sehr wahrscheinlich Lösungen von kolloidem Dispersitätsgrade sind usw. <sup>83)</sup>.

Auch in der organischen Chemie sind die Anwendungen der Kolloidchemie nicht nur schon jetzt überaus zahlreich, sondern eine noch viel größere Ernte steht hier bevor. Alle jene schmierigen, schleimigen, klebrigen, harzigen, pechartigen usw. Massen, die nicht kristallisieren wollen und die der Abscheu des normalen Organikers sind, die er sorgfältigst zu hinterst in sein Regal stellt mit der Aufschrift: „Zu weiterer Bearbeitung nicht geeignet“ — gerade diese Dinge sind umgekehrt das Entzücken des Kolloidchemikers. Denn in den meisten Fällen sind die genannten Eigenschaften ja gerade die Eigentümlichkeiten von Kolloiden, insbesondere von solvatisierten Emulsoiden und schließlich einer Sorte von Kolloiden, über die ich bisher noch gar nicht gesprochen habe, den sogenannten Isokolloiden <sup>84)</sup>. Erinnern Sie sich bitte daran, daß wir unter einem Kolloid weiter nichts als ein disperses System von einem bestimmten Dispersitätsgrade verstanden haben. Nun sind aber Fälle nicht nur denkbar, sondern tatsächlich auch realisiert, in denen



disperse Phase und Dispersionsmittel dieselbe chemische (analytische) Zusammensetzung haben und doch nicht zu einem homogenen, resp. molekulardispersen Gebilde verschmelzen. So ist z. B. eine polymere Verbindung sehr häufig nicht molekular löslich in ihrer monomeren Form, und das gleiche gilt für manche Paare von isomeren Stoffen. Um ein besonders modernes Beispiel zu nennen, möchte ich Sie an die künstliche Synthese des Kautschuks durch Polymerisation von Isopren erinnern. Hier findet z. B. bei mehrstündigem Erhitzen allmählich eine Polymerisation zu einem kolloiden Produkt statt, das zunächst in dem monomeren Isopren kolloid gelöst ist, dessen Viskosität erheblich vermehrt, durch Alkohol ausgefällt werden kann usw. Ja es gibt Kolloide, die aus einem einzigen Element bestehen, insofern als natürlich auch zwei Elemente in verschiedenen sog. allotropen Zuständen ineinander kolloid verteilt sein können<sup>85</sup>). Es ist Ihnen ja bekannt, daß z. B. Schwefel oder Phosphor in einer ganzen Anzahl von verschiedenen physikalischen Zuständen oder allotropen Modifikationen auftreten können, und es gibt eine ganze Reihe von Gemischen solcher allotroper Modifikationen, die z. T. nachweislich, z. T. mit größter Wahrscheinlichkeit kolloide Gemische darstellen. So verwandelt sich bekanntlich weißer Phosphor im Lichte allmählich in die rote Modifikation. Unter einem lichtstarken Ultramikroskop kann man aber direkt sehen, wie diese allotrope Umwandlung diskontinuierlich oder punktwise in der weißen Schmelze vor sich geht, indem sich unter dem Einflusse des Lichtes typische kolloide Teilchen bilden, die sich — ganz ähnlich wie bei der Gelatinierung — allmählich zu größeren Aggregaten, zu Netzstrukturen, Gelgerüsten usw. zusammenlagern<sup>86</sup>). Auch in der Schmelze des Schwefels zwischen 160 und 200° haben wir mit großer Wahrscheinlichkeit ein kolloides Emulsoid zweier Schwefelmodifikationen, wie aus der völligen Übereinstimmung der bekannten Viskositätsanomalie mit dem Verhalten der Viskosität bei einer kolloiden Entmischung und noch aus manchen anderen Gründen hervorgeht<sup>87</sup>). Zu solchen Isodispersoiden und speziell Isokolloiden gehören nun sehr wahrscheinlich die meisten Harze, viele Öle und insbesondere auch wohl die Mehrzahl jener „peinlichen Reste“, die sich der normalen chemischen Verarbeitung durch Kristallisieren usw. entziehen.

Aber auch auf anderen Gebieten der organischen Chemie, z. B. auf dem der Farbstoffchemie, stehen der kolloidchemischen Betrachtungsweise vermutlich noch sehr große Erfolge bevor. Man



kann sagen: mit Notwendigkeit. Denn es ist bekannt, daß eine ganz außerordentlich große Anzahl organischer Farbstoffe in Wasser typische kolloide Lösungen ergeben, und es erscheint selbstverständlich nach all dem, was ich Ihnen über die grundsätzliche Abhängigkeit aller physikalisch-chemischen Eigenschaften vom Dispersitätsgrade gesagt habe, daß z. B. die Änderungen des kolloiden Zustandes solcher Farbstoffe auch nicht ohne Einfluß auf die Farbe der letzteren bleiben werden. In der Tat liegen auch schon einige Versuche vor, auf diesem Wege in das Dunkel namentlich solcher Farbstoffprobleme einzudringen, in denen die konstitutionschemische Auffassung bisher versagt oder doch nur willkürliche Erklärungen zu geben vermag. So gilt für die Farbänderungen einer großen Anzahl kolloider organischer Farbstoffe die bei kolloiden Metallen gefundene Regel, daß sich die Farbe bei abnehmendem Dispersitätsgrade von Gelb nach Rot über Blau verschiebt, ganz genau so wie wir bei kolloidem Gold oder Silber gesehen haben<sup>88</sup>). Eigentlich könnten solche Beziehungen von vornherein erwartet werden, da die speziellen optischen Eigenschaften organischer Farbstoffe den entsprechenden Eigenschaften der Metalle so ähnlich sind, daß in jedem größeren physikalischen Lehrbuch die Optik der Metalle und der organischen Farbstoffe gemeinsam behandelt wird.

Auch in den unmittelbaren Schwesterwissenschaften der Kolloidchemie, den einzelnen Zweigen der physikalischen Chemie, finden wir zahlreiche Anwendungen. Zunächst bestehen natürlich die allerengsten Beziehungen zwischen der Kolloidchemie und der eigentlichen Kapillarchemie, das heißt der physikalischen Chemie der Oberflächen. Die Kolloidchemie ist ja eigentlich nichts anderes als ein Spezialgebiet dieses allgemeinen Zweiges, indem sie sich auf Systeme bezieht, die praktisch nur „aus physikalischer Oberfläche bestehen“. Während auf der einen Seite die Erscheinungen der Oberflächenspannung, der Sorption an nichtdispersen Oberflächen oder die Phänomene der Kapillarelekttrizität unmittelbare Anwendungen auf die Eigentümlichkeiten kolloider Systeme gestatten, wird natürlich auch das Studium der eigentlichen kapillarchemischen Phänomene umgekehrt befruchtet und bereichert durch die Erscheinungen der Kolloidchemie. Die wechselseitigen Beziehungen zwischen diesen zwei Wissenschaften sind so offenkundig, daß ich hier nicht näher darauf einzugehen brauche.

Aber auch zu ganz anderen scheinbar weitliegenden Gebieten der physikalischen Chemie ergeben sich Beziehungen zur Kolloid-



chemie. Betrachten wir z. B. das klassische Gebiet der echten oder molekularen Lösungen, so möchte ich Sie daran erinnern, daß die bekannten Lösungsgesetze von van't Hoff usw. um so weniger gelten, je konzentrierter die molekulardispersen Systeme sind. Auf der anderen Seite sagte oder zeigte ich Ihnen sogar, daß solche konzentrierte Lösungen vielfach schon Kennzeichen des kolloiden Zustandes aufweisen, wie z. B. das intensive Tyndallphänomen in Rohrzuckerlösungen usw. Ferner ist in neuerer Zeit — besonders übrigens von amerikanischen Forschern — zur Erklärung des Verhaltens konzentrierter molekularer Lösungen die Verbindung mit dem Lösungsmittel oder die Solvatation herangezogen worden, indem man annimmt, daß Ionen und Moleküle sich unter Umständen mit sehr zahlreichen, hundert und mehr Molekülen des Dispersionsmittels locker vereinigen. Es scheint bisher noch nicht einmal darauf hingewiesen worden zu sein, daß sich aus der Vereinigung etwa von 1000 Molekülen schon räumlich notwendigerweise ein kolloides Teilchen ergibt. Ferner weiß man, daß die Menge dieses von den Molekülen gebundenen Dispersionsmittels stetig variiert und nicht durch einfache stöchiometrische Zahlenverhältnisse ausgedrückt werden kann. Eine eingehendere Betrachtung zeigt aber, daß zwischen den Gesetzmäßigkeiten dieser Solvatation eine ganze Reihe, darunter sogar quantitativer Analogien und Übereinstimmungen besteht mit den Kennzeichen solcher lockerer Verbindungen, die wir oben als Sorptionsverbindungen bezeichnet haben <sup>89)</sup>. — Andererseits ist ja die Solvatation geradezu charakteristisch für eine große Reihe von Kolloiden, wie wir früher besprochen haben, und tritt hier sogar in exzessiver Form auf. In einem Teilchen einer Eiweiß- oder Gelatine-lösung ist das Verhältnis zwischen trockner Substanz und Wasser zuweilen sicher noch größer als 1 zu 1000. Es ergibt sich aus diesen Befunden und Überlegungen, die noch viel weiter ausgesponnen werden könnten, daß Lösungsgesetze gefunden werden müssen, die beide Dispersoidklassen, kolloide und molekulardispersoide, umfassen sollten, wobei sich dann grobe Kolloide (oder gar grobe Dispersionen) auf der einen Seite, verdünnte Molekulardispersoide auf der anderen Seite als extreme Fälle ergeben würden. Wir haben einstweilen solche Gesetze noch nicht. Ich glaube aber, daß ein solcher Gesichtspunkt fruchtbarer sein wird als der Versuch, durch immer weitergehende Korrekturen die Gesetze verdünnter molekularer Lösungen den nicht mehr so hochdispersen Systemen anzupassen. Da die Erscheinungsreihe zwischen molekulardispersen



und kolloiden Systemen eine kontinuierliche ist, so würden solche allgemeinere Gesetze natürlich von vornherein die Korrekturen für die Anomalie der konzentrierten molekularen Lösungen enthalten.

Es ist nicht nur Zufall, wenn neben diesem alten klassischen Problem auch die drei modernsten Zweige der physikalischen Chemie, die Lehre von der Katalyse, von den kristallinen Flüssigkeiten und von den radioaktiven Stoffen, interessante Beziehungen zur Kolloidchemie ergeben haben. Was die Lehre von der Katalyse anbetrifft, die Wissenschaft von den Reaktionsbeschleunigungen und -verlangsamungen durch die Gegenwart von Stoffen, welche nicht im Reaktionsprodukt erscheinen, so machte ich schon in der zweiten Vorlesung darauf aufmerksam, daß gerade kolloide Stoffe, wie etwa die kolloiden Metalle, überaus wirksame Katalysatoren sind. Neben dieser eigentlichen Kolloidkatalyse gibt es nun aber zahlreiche weitere katalytische Prozesse, in denen ebenfalls sehr oberflächenreiche, wenschon nicht kolloiddisperse Substanzen den katalytischen Effekt hervorbringen. Ich brauche nur an den Kontakteffekt von Platinmohr und anderen Metallpulvern bei der Schwefelsäureherstellung, an die Methoden von J. Sabatier mit feinverteilten Metallhydroxyden usw. zu erinnern. Schließlich aber hat sich auch herausgestellt, daß der katalytische Einfluß der Gefäßwände etwa bei Gasreaktionen in hervorragendem Maße z. B. von ihrer Rauigkeit abhängt, und daß somit ganz allgemein die Fälle von Katalysen durch Oberflächenwirkung sehr häufig sind. Versucht man sich eine Theorie dieser auch „heterogene Katalyse“ genannten Erscheinungen zu machen, so liegt es unmittelbar nahe, an die Sorptionserscheinungen zu denken, für deren Ausgiebigkeit ja ebenfalls die Größe der absoluten und speziell spezifischen Oberfläche (des Quotienten aus Oberfläche und Volum oder Gewicht) maßgebend ist. Durch diese Konzentrationserhöhung in den Grenzflächen, vielleicht auch durch die lokale Wärmeentwicklung, die bei solchen Sorptionen stattfindet, kann zum mindesten ein großer Teil der beobachteten Reaktionsbeschleunigungen erklärt werden. Für eine andere Gruppe solcher Katalysen könnten weiterhin die sekundären chemischen Reaktionen verantwortlich gemacht werden, die, wie ich bereits früher zu schildern versuchte, im Gefolge von Sorptionsvorgängen möglich sind, z. B. dann, wenn durch die besonders starke oder spezifische Sorption eines Bestandteils des Reaktionsgemisches das chemische Gleichgewicht in dem



letzteren gestört wird. Die Erscheinungen der Kolloid- und Sorptionskatalyse stellen überaus wichtige Beziehungen zwischen diesem Zweige der physikalischen Chemie und der Kolloidchemie dar. Daß schließlich auch die sog. „Fermente“ der Organismen sich in der Mehrzahl in kolloidem Zustande befinden, und daß dementsprechend ihre Reaktionen vom Standpunkt der Kolloid- und Sorptionskatalyse betrachtet werden müssen, sei hier nur angedeutet.

Das zweite Anwendungsgebiet der Kolloidchemie in der neueren physikalischen Chemie haben wir in dem der flüssigen Kristalle resp. genauer der kristallinen Flüssigkeiten, jenen eigentümlichen Substanzen, deren Brechungserscheinungen sie in engster Verwandtschaft zu den festen Kristallen setzen. Diejenigen unter Ihnen, welche sich für die Frage nach der Natur dieser „Schmelzen“ etwas näher interessiert haben, werden wissen, daß lange Zeit diskutiert worden ist über eine Frage, die in fast verblüffender Weise identisch ist mit einem Problem, das die Kolloidchemie lange Zeit beschäftigt hat. Es handelt sich um die Frage, ob diese zuweilen deutlich trüb erscheinenden oder schöne Brechungsfarben<sup>90)</sup> aufweisenden, häufig auch stark viskosen Flüssigkeiten homogene, d. h. molekularisperse oder aber heterogene Systeme sind von der Art etwa der Emulsionen, eine Frage, die wir, wie Sie sich erinnern, in Anwendung auf kolloide Systeme ausführlich in unserer ersten Vorlesung besprochen haben. Wie bei den Kolloiden sprachen auch hier manche Umstände für die eine und manche wieder für die andere Ansicht, und ebenfalls wie bei den Kolloiden hat strenggenommen auch hier die Diskussion keine Entscheidung im einen oder anderen Sinne gebracht. Die vielleicht am meisten anerkannte Theorie der klassischen Physikochemiker ist die von M. Bose, nach welcher in den kristallinen Flüssigkeiten Molekülschwärme, d. h. lose Vereinigungen einer ganzen Anzahl von Molekülen herumschwimmen. Nun ist aber der theoretische Begriff eines „Molekülschwarms“ phänomenologisch offenkundig gar nichts anderes als eine Bezeichnung submolekularer, d. h. zunächst kolloider Aggregate, und obschon das Wort „Kolloid“ relativ spät in der Diskussion aufgetaucht ist<sup>91)</sup>, so häufen sich immer mehr Befunde, die mit größter Deutlichkeit darauf hinweisen, daß zum mindesten in zahlreichen Fällen kristallinische Flüssigkeiten typische emulsoide Kolloide sind. Neben den erwähnten Trübungs- und Opaleszenzerscheinungen sei nur genannt die Viskositätsanomalie bei der Entstehung dieser Schmelzen durch Ab-



kühlung, deren Form wiederum vollkommen identisch ist mit der Viskositätskurve der kolloiden Entmischung von kritischen Flüssigkeiten, der Hitzeoagulation des Eiweiß, der Entmischung der Schwefelschmelzen usw.<sup>92)</sup>. Ferner ist in vielen Fällen direkt auf ultramikroskopischem Wege der kolloide Dispersitätsgrad solcher Systeme erwiesen worden, der große Einfluß von chemisch indifferenten Zusätzen auf die Ausbildung der optischen Anisotropie spricht für die Rolle des kolloiden Zustandes, desgleichen die Tatsache, daß man nach D. Vorländer einfach durch Vermischen zweier isotroper Flüssigkeiten ein anisotropes Gemisch erhält, ohne daß eine chemische Wechselwirkung wahrscheinlich wäre — kurz, wir finden eine immer größer werdende Zahl von Übereinstimmungen von kristallinen Flüssigkeiten und kolloiden Systemen. Mit der Einreihung von kristallinen Flüssigkeiten unter vielfach kolloide Dispersoide ist natürlich noch nicht eine Erklärung ihrer optischen Merkwürdigkeiten gegeben. Vielleicht hilft aber auch hier die Weiterverfolgung einer überaus interessanten, anscheinend fast vergessenen mikroskopischen Kapillarerscheinung: ganz normale isotrope Flüssigkeiten, z. B. selbst Wasser, zeigen deutliche Polarisationserscheinungen, wenn man sie in dispersem Zustande, d. h. in Tröpfchenform, beobachtet<sup>93)</sup>. Man hat diese Erscheinung als „Oberflächenpolarisation“ bezeichnet und sie zurückgeführt auf die Wirkung der Oberflächenspannung, welche in kleinen Tröpfchen durch den Kapillardruck ganz erhebliche Beträge erreichen kann. Nun ist aber anzunehmen, daß der Betrag dieser Oberflächenpolarisation zunächst zunehmen wird mit steigendem Dispersitätsgrade parallel mit der Oberflächenspannung, und daß andererseits je nach der chemischen Natur oder vielleicht je nach der Gestalt der Moleküle Art, Vorzeichen und Größe der Polarisation verschieden sein wird. Vielleicht — ich mache diese Bemerkung mit allem Vorbehalt — findet sich also hier eine Brücke zwischen den Oberflächenerscheinungen mikroskopischer Flüssigkeitströpfchen und den optischen Eigenschaften solcher Systeme, die wie die Kolloide praktisch ganz aus Oberfläche bestehen.

Der dritte moderne, ja vielleicht modernste Zweig der physikalischen Chemie, in den plötzlich die Kolloidchemie eingedrungen ist, ist die Radiochemie. Vor Jahren hatte der Vortragende es als ein ganz besonderes reizvolles Problem der synthetischen Kolloidchemie bezeichnet, radioaktive Stoffe in den kolloiden Zustand überzuführen<sup>94)</sup>. Im vergangenen Jahre ist nun gezeigt worden,



daß die Natur dieses Experiment schon selbst gemacht hat, insofern es sich herausstellt, daß eine ganze Anzahl wäßriger Lösungen radioaktiver Substanzen an und für sich schon kolloide Lösungen sind <sup>95</sup>). Sie zeigen die Erscheinungen der Elektrophorese, der Koagulation durch Elektrolyte, sie diffundieren und dialysieren nicht, werden leicht durch andere Kolloide sorbiert usw. Es befinden sich nicht alle, wohl aber vielleicht die größere Anzahl radioaktiver Lösungen in kolloidem Zustand, und die kolloidchemischen Methoden z. B. der Dialyse, der Sorption usw. gestatten demgemäß eine Trennung und Konzentrierung der einzelnen Zerfallsprodukte je nach ihrem Dispersitätsgrade. Das ist gewiß eine sehr überraschende und interessante Anwendung der Kolloidchemie in der neueren physikalischen Chemie.

Aber noch für eine Reihe anderer Untersuchungen, die in gleicher Weise Chemie und Physik interessieren, haben Beobachtungen an dispersen und speziell auch kolloiden Systemen ein Material von entscheidender Vorzüglichkeit geliefert. Ich meine hier die experimentelle Bestimmung der sog. Avogadro'schen Konstante, der berühmten Zahl  $N$ , welche angibt, wieviel Moleküle in einem Grammmolekül irgendeines Stoffes enthalten sind. Es gibt verschiedene Wege, diese fundamentale Zahl zu bestimmen, von denen ich nur den folgenden erwähnen will: Es ist Ihnen allen bekannt, daß unsere Erdatmosphäre um so verdünnter wird, je höher wir uns von der Erdoberfläche hinaufbegeben. Es besteht dabei das Gesetz, daß bei arithmetischer Progression der Höhe die Dichte der Atmosphäre in geometrischer Progression abnimmt. In der kinetischen Gastheorie kann nun dieses Gesetz benutzt werden zur Ableitung der Avogadro'schen Konstante, insofern, als die Größe der Niveauänderung, die eine bestimmte Dichteabnahme zur Folge hat, dem Grammmolekül des Gases umgekehrt proportional ist <sup>96</sup>). Dieselbe Erscheinung dieser Konzentrationsänderung unter dem Einfluß der Schwere zeigen nach den Versuchen von J. Perrin nun auch Dispersionen und Kolloide, falls die Teilchen so klein sind, daß sie sich in Brownscher Bewegung befinden. In einem Kolloidvolum ist also die Konzentration am Boden des Gefäßes immer größer als in den oberen Partien, und zwar wird bei gegebener Höhe des Gefäßes der Unterschied natürlich um so größer, je größer die Dispersion ist. Bei Suspensionen z. B. von Gummigutt oder Mastix, die etwa  $0,3 \mu$  groß sind, ist die Konzentration schon in der Höhe von etwa  $50 \mu$  nur halb so groß wie



auf dem Boden, während die Dichte der Erdatmosphäre erst etwa in 6 km Höhe halb so groß ist wie auf der Oberfläche. Perrin konnte nun aber noch zeigen, daß nicht nur dasselbe formale Gesetz die Verteilung von Gasen und groben Dispersionen kontrolliert, sondern daß man auch die Avogadro'sche Konstante selbst erhält, unter der Voraussetzung, daß jedes disperse Teilchen sich wie ein Molekül verhält. Ein „Grammolekül“ dieser groben Teilchen würde also gleich sein dem Gewicht ihrer  $N$ -fachen Zahl. Die auf diese Weise erhaltenen Zahlen stimmen nun in frappierender Weise überein mit den auf ganz anderen Wegen gefundenen Werten und ergeben eine Anzahl von  $6-7 \cdot 10^{23}$  Molekülen im Grammolekül.

Ich kann nur kurz erwähnen, daß auch aus der Geschwindigkeit der Brownschen Bewegung die Avogadro'sche Konstante abgeleitet werden kann und daß sich aus diesen Untersuchungen ebenfalls derselbe Wert für diese wichtige Größe ergeben hat. Es ist gewiß überaus bemerkenswert, daß aus der Beobachtung eines einzigen in Brownscher Bewegung befindlichen Öl- oder Quecksilbertröpfchens, ja selbst aus einem Tropfen verdünnter Milch (Deckhuyzen) eine so fundamentale Zahl wie die Avogadro'sche Konstante berechnet werden kann. —

Ich bitte um die Erlaubnis, Sie gleich in noch höhere Regionen spazieren führen zu dürfen. Vielleicht halten Sie es zunächst für einen Scherz, wenn ich Ihnen sage, daß die Kolloidchemie einiger interessanter Anwendungen auch auf dem Gebiete der kosmischen Physik fähig gewesen ist und in Zukunft sich jedenfalls als noch fähiger erweisen wird. Eine nähere Betrachtung zeigt aber ohne weiteres, daß wir in der kosmischen Physik nicht nur Körper in großen Massen oder nur in Molekülen, sondern auch Dispersoide von sehr verschiedenen dazwischenliegenden Dispersitätsgraden haben. Insbesondere sind hier die „Himmeldispersoide“ zu nennen, wie wir sie im atmosphärischen Staub, im Wasser in seinen verschiedenartigsten Dispersionszuständen als Dampf, in kondensierter und gröberdispenser Form als Wolken und Nebel, schließlich als Regen und Schnee vor uns haben. Ich machte Sie schon an früherer Stelle darauf aufmerksam, daß die blauen und gelbroten Himmelfarben durchaus auf diese selben Ursachen zurückzuführen sind wie die Opaleszenzerscheinungen typischer Kolloide. In beiden Fällen ist die selektive Abbeugung an Teilchen, die kleiner als Lichtwellenlänge sind, für den Farbeffekt verantwortlich. Die Übereinstimmung zwischen der Opaleszenz des Himmels und der eines Mastix-



sols geht sogar so weit, daß dieselbe Formel die Erscheinungen quantitativ beherrscht und daß auch die spezielleren Verhältnisse wie die Polarisierungseffekte in beiden Fällen ganz gleichartig sind <sup>97</sup>). Ich möchte noch kurz auf einen anderen optischen Effekt hindeuten, bei dem die Anwesenheit kleiner lichtabbeugender Teilchen die Hauptrolle spielt, das ist die Helligkeit des Himmels. Würde das Licht der Sonne nicht durch die Dispersoide der Erdatmosphäre diffus zerstreut, so hätten wir keine Tageshelligkeit in dem uns geläufigen Sinne. Die Sonne würde, wie etwa der Mond, als eine grell leuchtende Scheibe auf einem vollständig dunklen Hintergrund stehen. Überall wo das Sonnenlicht nicht direkt hinträte, hätten wir einen tiefschwarzen Schatten, überall würde ein greller Kontrast zwischen beleuchteten und unbeleuchteten Stellen auftreten, kurz, die Erde sähe ganz anders aus. Die diffuse Himmels-helligkeit verdanken wir nur dem Vorhandensein der atmosphärischen Dispersoide.

Aber auch die Wolken, Dispersoide meist von der Zusammensetzung  $G + Fl$ , zeigen eine Reihe von Übereinstimmungen mit dem Verhalten kolloider Systeme. Es ist schwierig, die Größe der Wassertropfchen zu bestimmen, welche die Wolken aufbauen. Jedenfalls handelt es sich aber um Teilchen, die den kolloiden Dimensionen sehr nahe stehen, wie nicht nur aus der Tatsache ihres Schwebens in der Luft, sondern auch z. B. aus dem Polarisationsgrad des von ihnen ausgesandten Lichtes hervorgeht <sup>98</sup>). Insbesondere zeigen aber diese Himmelsdispersoide die typischen Koagulationserscheinungen emulsoider Systeme: Das Koagulationsprodukt ist der Regen. Auch dies ist nicht nur ein Scherz oder nur eine äußerliche Analogie. Wir wissen sogar ziemlich genau, welches Koagulationsprinzip vorwiegend für die Koagulation dieser Himmelsdispersoide verantwortlich zu machen ist. Es sind hauptsächlich elektrische Koagulationen, die zur Verschmelzung der hochdispersen Wassertropfchen und zur Niederschlagsbildung im wahrsten Sinne des Wortes führen.

Aber noch höher und noch weiter hinaus erstreckt sich die Anwendbarkeit der Kolloidchemie. Ich vermute, daß eine ganze Anzahl von Ihnen das interessante Buch von S. Arrhenius über „Das Werden der Welten“ gelesen hat. Vielleicht werden Sie sich erinnern, daß in den geistreichen Theorien dieses Forschers über die Entstehung der Welt zwei Faktoren eine besonders große Rolle spielen, der Lichtdruck und der überall im Weltenraum vorhandene kosmische Staub. In der Bewegung dieses letzteren kosmischen



Staubes durch den Lichtdruck sieht S. Arrhenius eines der wichtigsten Momente für verschiedene kosmische Erscheinungen, und auch bei der Entstehung neuer Himmelskörper könnte eine durch den Lichtdruck bewirkte Verschiebung und Anhäufung des kosmischen Staubes eine große Rolle spielen. Nun haben K. Schwarzschild und einige andere Physiker berechnet, daß es für die Geschwindigkeit der Fortbewegung solcher kosmischer Teilchen nicht gleichgültig ist, wie groß die letzteren sind. Zu kleine und zu große Teilchen werden langsamer fortbewegt als mittelgroße, und die Rechnung ergibt ein Optimum der Teilchenbeweglichkeit bei einer Größe von etwa  $0,16 \mu$ . Nun, Sie werden sich wohl erinnern — daß dies ja grade die kolloiden Dimensionen sind, so daß sich also ergibt, daß kolloider kosmischer Staub die günstigsten Bedingungen für die genannten kosmischen Substanzverschiebungen besitzt. Sie haben also auch hier wieder eine Beziehung zwischen Dispersitätsgrad und Eigenschaften, welche, wie so viele andere, ein Maximum gerade im kolloiden Dispersitätsgebiete aufweist. Daß sie auch bei der Entstehung neuer Welten hilft — mehr kann man von der Kolloidchemie eigentlich nicht verlangen!

Kehren wir nun aus diesen hohen Regionen zurück und wenden wir unseren Blick gerade in die entgegengesetzte Richtung. Mineralogie, Geologie, Bodenkunde und Agrikulturchemie sind Wissenschaften, in denen die Kolloidchemie in ganz hervorragendem Maße angewendet wurde, ja in denen sie eigentlich schon lange zu Hause ist. Beginnen wir mit der Mineralogie, so spielen hier natürlich feste kolloide Lösungen die Hauptrolle. Um Ihnen gleich ein besonders hübsches Beispiel eines Minerals zu zeigen, das eine feste kolloide Lösung darstellt, reiche ich Ihnen hier einige Proben des bekannten blauen Steinsalzes herum (Dem.). Man hat lange geschwankt, auf welche Ursachen diese blaue Färbung zurückgeführt werden kann, da die chemische Analyse keinen konstanten Unterschied zwischen farblosem und blauem Salz ergeben hat. Neben organischen Verunreinigungen dachte man ähnlich wie bei den Silberhaloiden an ein blaugefärbtes Natriumsubhaloid usw. Durch neuere, besonders ultramikroskopische und synthetische Versuche können wir aber mit großer Bestimmtheit schließen, daß wir es hier mit einer kolloiden Lösung von Natriummetall in festem NaCl zu tun haben. Zunächst zeigt die ultramikroskopische Untersuchung in allen blauen Proben zahlreiche intensiv gefärbte und mit gewisser Regelmäßigkeit angeordnete kolloide Teilchen, die im farblosen Mineral fehlen.



Sodann aber kann man ein blaues Steinsalz mit einem sehr ähnlichen ultramikroskopischen Bilde künstlich nach H. Siedentopf darstellen auf die folgende Weise: Man schließt in eine Glasröhre gleichzeitig ein Stück farbloses Steinsalz und ein Stückchen Natriummetall ein, evakuiert die Röhre und erhitzt das Ganze bis über den Verdampfungspunkt des Natriums. Das Steinsalz färbt sich dabei gelblich und die ultramikroskopische Untersuchung zeigt, daß wir es hier mit einer molekulardispersen Lösung des Natriummetalls zu tun haben. Dieses gelbgefärbte Präparat erhitzt man nun zum zweiten Male vorsichtig auf bestimmte Temperaturen, kühlt ev. ab und erhitzt wieder usw. — bis man ein rotviolettes und schließlich ein blaues Steinsalz erhält. Dieses „Anlassen“ des gelben Präparates bezweckt natürlich eine Kondensation des zuerst molekulardispersen Metalls zu größeren und speziell kolloiden Komplexen. Es handelt sich also um eine typische Kondensationsmethode. Ich will nur nebenbei erwähnen, daß man genau dieselben Prozeduren — primäre Herstellung einer hoch- ev. molekulardispersen Lösung, Abkühlen und sekundäre Erwärmung zur Herstellung größerer, speziell kolloider Teilchen — anwendet bei der Herstellung des Goldrubinglases, des Ultramarins, vieler organischer Schwefelfarbstoffe, der sog. Leuchtsteine, mancher Stahlorten usw. Kurz erwähnen will ich noch, daß die Farbe des blauen Steinsalzes ganz übereinstimmt mit der Farbe des durch elektrische Zerstäubung erzeugten kolloiden Natriums in organischen Lösungsmitteln<sup>99)</sup>, daß durch Bestrahlung mit den verschiedenartigsten Strahlen, z. B. auch durch Radiumstrahlen, analoge Färbungen erzeugt werden können, daß das Vorkommen der blauen Präparate in der Natur vielleicht auf die schwache Radioaktivität der gemeinschaftlich auftretenden Kaliumsalze zurückgeführt werden kann, daß vermutlich noch viele andere Färbungen von Mineralien, wie diejenigen mancher Edelsteine auf kolloide Färbemittel, z. B. kolloide Hydroxyde, zurückzuführen sind<sup>100)</sup> usw.

Neben solchen bekannteren Musterbeispielen kolloider Systeme in der Mineralogie gibt es aber auch eine überraschend große Anzahl von Fällen, deren kolloide Natur erst in neuerer Zeit beachtet worden ist. Ja es hat sich ergeben, daß solche verschieden dispersen Zustandsformen von Mineralien so häufig sind, daß man ein systematisches Prinzip auf die Verschiedenheit des Dispersitätsgrades von Mineralien begründen kann. Von dem zu früh verstorbenen österreichischen Mineralogen F. Cornu ist zuerst darauf hingewiesen worden, daß wir eine große Reihe von „Mineralgelen“ in den alten Klassen



der sog. „hyalinen“ und „porodinen“ Mineralien vor uns haben<sup>101)</sup>. Diese hochdispersen Formen sind so zahlreich, daß F. Cornu zur Aufstellung des sog. „Theorems der Isochemite“ geführt wurde, welches besagt, daß für jedes kristallisierte Mineral ein hochdisperser z. B. auch kolloider Doppelgänger existiert. So kennen wir neben der kristallisierten Kieselsäure, dem Quarz, den Opal, der ein Kieselsäuregel ist und abgesehen vom Wassergehalt und ev. Verunreinigungen die gleiche Zusammensetzung hat. Für das wasserhaltige kristallisierte Eisenoxyd, für den Göthit oder das Brauneisenerz haben wir als hochdispersen Doppelgänger die sog. Stilpnosiderite resp. den gelben Ocker, für das wasserfreie kristallisierte Roteisenerz den Rötel oder roten Ocker, den kristallisierten Sulfiden der Schwermetalle entsprechen die hochdispersen „Schwärzen“ oder „Indigo“, wie Eisenschwärze, Kupferindigo usw.

Aber noch in anderer Hinsicht, in bezug auf die analytische Unterscheidung der einzelnen Mineralien, kann man aus der Dispersoidchemie einige sehr beachtenswerte Lehren ziehen. Ich habe Ihnen hier eine ganze Serie von Mineralien aufgestellt, die alle nur aus Kieselsäure resp. aus Kieselsäure und Wasser bestehen (Dem.). Zunächst haben Sie einige der großen bekannten Quarzkristalle, denen Präparate zur Seite gestellt sind, die aus immer kleineren Kriställchen zusammengesetzt sind. Hier haben Sie z. B. den sog. Chalzedon, der vielleicht nicht einmal mehr mikrokristallinisch ist, hier den sog. Kascholong, für den dasselbe gilt, hier den völlig amorphen glasklaren Hyalith, der schon einige Procente Wasser enthält, den Kieselsinter, den Opal, der als sog. Weichopal mit 30–40 % Wasser vorkommt, und schließlich das im Laboratorium hergestellte normale Kieselsäuregel. Ich habe Ihnen also hier eine Serie von Kieselsäuremineralien vorgeführt, welche die verschiedensten Dispersitätswerte besitzen, von makroskopischen Kristallen bis zu typisch kolloiden Teilchen. Es ist dies genau eine solche Dispersoidserie, wie ich sie Ihnen z. B. beim Schwefel oder Kochsalz zeigte, und ebenso — und das ist das hier Wichtige — variieren auch bei den Quarzmineralien verschiedenen Dispersitätsgrades die physikalisch-chemischen Eigenschaften in durchaus kontinuierlicher Weise je nach dem Dispersitätsgrad des betreffenden Spezimens. So finden sich Mineralien, von denen man nicht recht weiß, ob man sie noch zu dem kristallinen Quarz oder zu dem mikro- und kryptokristallinen Chalzedon zählen soll, und auch chemische Methoden,



wie etwa die Löslichkeit in Kalilauge, ergeben unscharfe Resultate. Der Kolloidchemiker zeigt nun aber, warum diese analytischen Methoden gelegentlich versagen müssen, und warum derartige dem Systematiker zunächst höchst unerwünschte Übergangsformen zwischen den einzelnen Spezies einer solchen Mineralgruppe auftreten. So geht z. B. aus den Erörterungen unserer zweiten Vorlesung unmittelbar hervor, daß die Löslichkeit von Kieselsäure in Alkalien verschieden sein wird bei verschiedenem Dispersitätsgrade, aber auch stetig variieren wird, wenn sich letzterer stetig ändert. In der vorgeführten Reihe wird also die Alkalilöslichkeit stetig zunehmen vom kristallisierten Quarz bis zum Opal resp. bis zur kolloiden Kieselsäure, und dieser Forderung entspricht auch der tatsächliche Befund der Mineralanalyse. Zum Überfluß kann dieser Schluß auch direkt erhärtet werden durch Experimente, welche W. Michaelis über die Löslichkeit von Quarz in Kalkwasser ausgeführt hat, und in denen er Präparate untersuchte, welchen er in willkürlicher Weise einen verschiedenen Dispersitätsgrad erteilt hatte. So betrug unter bestimmten Versuchsbedingungen die Löslichkeit eines blank polierten Quarzkristalls ca. 1 ‰, die des mattgeschliffenen Kristalls 25 ‰, die von geschmolzenem Quarzglas 1,6 ‰, während bei einem Quarzpulver (hergestellt aus reinstem Bergkristall) von sehr kleiner, aber immer noch mikroskopischer Teilchengröße 12,4 % in Lösung ging, und bei dem höchstdispersen, durch sorgfältiges Schlämmen erhaltenen Quarzpulver (Teilchengröße kleiner als 1  $\mu$ ) praktisch beliebige Mengen in Lösung und in chemische Verbindung übergeführt werden konnten<sup>102</sup>). Ähnliche Erwägungen gelten für den Wassergehalt der Quarzminerale, der ebenfalls in stetiger Weise zunimmt vom Chalzedon bis zum Opal. Es ist kolloidchemisch einfach notwendig, daß die gebundene Wassermenge zunimmt mit steigendem Dispersitätsgrade, aber andererseits außerordentlich leicht variiert, falls z. B. durch Beimengungen der Dispersitäts- und Hydrationsgrad des Minerals geändert wird. Zusammenfassend können wir also sagen, daß die dispersoidchemische Betrachtungsweise gewisse Mineralgruppen zu „Dispersoidfamilien“ zusammenfaßt, deren Einzelglieder in bezug auf ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften kontinuierlich ineinander übergehen.

Gestatten Sie mir, Ihnen schließlich noch ein besonders interessantes Beispiel für die Anwendung der Kolloidchemie auf ein mineralogisches Problem vorzuführen. Ich denke, daß bei der gestrigen Vorführung der periodischen Niederschlagsbildung in Kolloiden,



den sog. Liesegangschen Ringen, gewiß viele von Ihnen an die Ähnlichkeit dieser Strukturen mit den bekannten Bändern und Streifen gedacht haben, welche wir in so schöner Ausbildung bei den Achaten, dem Bänderjaspis usw. finden. Auch bei manchen Erzen, z. B. bei Golderzen, treten gelegentlich solche Bänderstrukturen auf. In der Tat ist nun diese Analogie nicht nur eine äußerliche, sondern zahlreiche eingehende Untersuchungen der neueren Zeit, insbesondere auch von R. E. Liesegang selbst, haben gezeigt, daß die genannten Laboratoriumspräparate auch in den Einzelheiten durchaus mit den entsprechenden Mineralien übereinstimmen, und daß weiterhin dieselbe Entstehungsweise bei den letzteren höchstwahrscheinlich ist. Es handelt sich also um geologische oder mineralogische Diffusionsprozesse molekular gelöster Stoffe innerhalb von Mineralgelen, speziell wohl innerhalb von Kieselsäure- oder Silikatgelen, wobei z. B. eine periodische Niederschlagsbildung mit einer in dem Gel schon gelösten Substanz eintrat. In anderen Fällen, bei denen die Achatbildung etwa um einen im Innern des Gels gelegenen festen Kern beobachtet wird, kann der Diffusionsprozeß und die periodische Niederschlagsbildung auch in zentrifugaler Richtung erfolgt sein usw. Einzelheiten finden Sie in dem vorliegenden Buche von R. E. Liesegang<sup>103</sup>). Um Ihnen nun zu zeigen, wie täuschend ähnlich solche Achatbildungen im Laboratorium nachgeahmt werden können, habe ich den folgenden Versuch vorbereitet (Dem.): Sie erinnern sich der periodischen Silberchromatniederschläge, die man erhält, wenn man Silbernitrat in eine mit Kaliumbichromat versetzte Gelatinegallerte entweder auf einer Glasplatte oder in einem Reagenrohr hinein diffundieren läßt. Statt solcher ein- oder zweidimensionaler Diffusionen kann man aber auch dreidimensionale in der folgenden Weise anstellen. Man bereitet sich in einem Becherglase eine größere Menge, hier z. B. 500 ccm, der mit Kaliumbichromat versetzten Gallerte, löst die Gallerte nach ihrem vollständigen Erstarren vorsichtig aus dem Becherglas heraus<sup>104</sup>) und bringt sie dann in ein etwas größeres Becherglas mit Silbernitratlösung. Die letztere umspült den Gallertklumpen von allen Seiten und diffundiert dementsprechend konzentrisch in ihn hinein. Nach etwa 24 Stunden gießt und spült man das Silbernitrat ab, bringt die Gallerte auf eine Schale und zerschneidet dieselbe vorsichtig mit einem großen und möglichst scharfen Messer (Dem.). Wenn der Versuch gut gelungen ist — es ist dies immer eine etwas aufregende Sache, da man in den Gallertklumpen während des Versuches nicht hineinsehen kann —,



so erscheint die Gallerte wie hier durchzogen von zahlreichen konzentrischen Schichten, die sich bei jedem neuen Schnitt in verschiedener Anordnung zeigen und manchen Achaten frappierend ähnlich aussehen.

Nebenbei und vorgreifend möchte ich bemerken, daß wir derartige periodische Strukturen ja auch zahlreich bei Tieren und Pflanzen vorfinden und daß eine analoge Erklärung ihrer Entstehung nahe liegt. Ich kann Ihnen in der Tat ein zweites Buch von E. Küster vorlegen, welches sich nur mit den biologischen Anwendungen dieser periodischen Niederschlagsbildungen beschäftigt. Wennschon ich nicht gerade sagen will, daß man auf diese Weise die Zeichnung eines Zebras oder eines Tigers gleich kolloidchemisch erklären kann, so besteht doch gar kein Zweifel, daß hier wichtige und weitgehende Analogien zwischen kolloidchemischen und biologischen Phänomenen vorliegen.

Gehen wir über zu geologischen Erscheinungen, so bieten gleich die überaus wichtigen Verwitterungsvorgänge Anlaß zu kolloidchemischen Betrachtungen. Wiederum von F. Cornu wurde darauf hingewiesen, daß die Produkte der Verwitterung kristallisierter Mineralien fast immer Gele oder Gelgemische sind. Aus den Feldspaten entsteht das hochdisperse Kaolin, aus dem Serpentin der Talk, das Brauneisenerz gibt den Raseneisenstein oder gelben Ocker, welcher die Gelbfärbung des Lehms und des Bodens bewirkt usw. Ein besonders scharf umrissenes Beispiel für die Mitwirkung kolloidchemischer Faktoren bei geologischen Prozessen ist die Deltabildung der Flüsse. Sie beruht auf der Koagulation der grobdispersen und insbesondere kolloiden Schwebestoffe, die im Süßwasser des Flusses enthalten sind, durch die Elektrolyte des Meerwassers. Es ist auch ersichtlich, daß diese Koagulation um so schneller und intensiver sein wird, je konzentrierter das Seewasser ist, das mit dem Flußwasser zusammentrifft. In diesem Sinne entspricht dem bekanntlich ungewöhnlich hohen Salzgehalt des Mittelmeers auch die berühmteste Deltabildung, diejenige des Nils.

Auch die Bodenkunde arbeitet wie die Mineralogie mit einer ganzen Reihe verschiedener Dispersoide, wobei aber die höherdispersen Formen und speziell die kolloiden besonders in den Vordergrund treten. Die sog. mechanische Bodenanalyse ist ja nichts anderes als eine Dispersoidanalyse; die grobdispersen Anteile werden durch Sieben, Schlämmen, Sedimentieren und Filtrieren, die kolloiddispersen durch Dialyse und die molekulardispersen Anteile schließ-



lich durch Diffusion voneinander getrennt. Von typischen Kolloiden resp. ihren Gelen im Ackerboden können wir insbesondere vier Arten nennen: die Kieselsäure resp. die kiesel-sauren Salze, das Aluminiumhydroxyd und seine Verbindungen mit der Kieselsäure, das heißt die Tone usw., das Eisenhydroxyd und schließlich die gewöhnlich unter dem Namen Humussäuren zusammengefaßten kohlenstoffreichen Substanzen unbekannter chemischer Zusammensetzung, von denen wenigstens ein Teil sich in unzweifelhaftem kolloiden Zustande befindet<sup>105</sup>). Hinzukommen Mikroorganismen wie die Bodenbakterien, die bereits vielfach so klein sind, daß ihre Aufschwemmungen Koagulationsphänomene zeigen<sup>106</sup>); ferner die von ihnen und anderen Organismen ausgeschiedenen Schleims-substanzen. Als Bestimmungsmethode des Kolloidgehalts verschiedener Bodenproben ist in neuerer Zeit neben dem dialytischen Verfahren auch die Sorption von Farbstoffen wie Malachitgrün usw. verwendet worden. Im Laufe der Zeit ist nun die Rolle der kolloiden Bodensubstanzen immer stärker betont, ja gelegentlich sogar übertrieben worden, indem man den Ausspruch hörte, „daß die Fruchtbarkeit eines Bodens im direkten Verhältnis stünde zu seinem Kolloidgehalt“. Daß diese extreme Folgerung irrtümlich ist, geht am besten daraus hervor, daß eine ganze Reihe von Meliorationsmethoden von Böden darin besteht, daß man die Bodenkolloide zur Koagulation bringt, um die optimale „Krümelstruktur“ zu erreichen. Auf eine solche Koagulationswirkung ist jedenfalls der bekannte günstige Einfluß des Frostes auf den Ackerboden zurückzuführen, bei dem, wie der Laboratoriumsversuch zeigt, Gele gebildet werden, die dem Boden einen Teil seiner „Speckigkeit“ nehmen. In gleicher Weise wirkt das namentlich früher vielfach angewendete „Brennen“ des Bodens, ferner aber insbesondere die Behandlung mit den schon in kleinen Konzentrationen stark koagulierenden Salzen wie mit Kalziumsulfat. Alle diese Methoden wirken nicht nur dispersitätsvergrößernd auf die Bodenkolloide, sondern sie reduzieren gleichzeitig das zu hohe Quellungsvermögen mancher Böden, das in der Tat das Charakteristikum „speckiger“ Proben ist. Aus allem diesen geht hervor, daß ein übertrieben großer Kolloidgehalt jedenfalls nicht die optimale Bedingung für das Pflanzenwachstum darstellt.

Auf der anderen Seite steht es aber außer Zweifel, daß die Kolloide nicht nur eine wichtige, sondern direkt eine integrierende Rolle für die Fruchtbarkeit eines Bodens spielen. Dies war schon den alten Agrikulturchemikern wohlbekannt und geht ja unmittelbar aus



der Tatsache hervor, daß sandige oder körnige Böden beliebiger chemischer Zusammensetzung ohne Kolloidgehalt unfruchtbar sind. Es lassen sich auch sofort einige Punkte anführen, welche für die Wichtigkeit eines mittleren Kolloidgehalts im Ackerboden sprechen. Zunächst ist es klar, daß der Wassergehalt eines Bodens weitgehend reguliert wird durch das Vorhandensein hydrationsfähiger Bodenkolloide. Durch Sand oder überhaupt grobdispersen Boden läuft das Regenwasser leichter ab und wird das Grundwasser schwieriger und zu geringeren Höhen hinaufgezogen als durch einen kolloidreichen Ackerboden. Durch diese beiderseitige Fixierung des Wassers in der Erdoberfläche wird eine der wichtigsten Bedingungen für das Pflanzenwachstum geschaffen. Sodann aber ist die Sorptionsfähigkeit der Bodenkolloide für gelöste Substanzen von ganz besonderer Bedeutung für das Pflanzenwachstum. Wir können insbesondere zwei Gruppen von agrikulturchemisch wichtigen Sorptionsprozessen unterscheiden: einmal die Sorptionen der von den Pflanzen benötigten Nahrungsstoffe, andererseits die Sorptionen der den Pflanzen schädlichen, von vornherein im Boden befindlichen Stoffe oder aber von ihnen selbst ausgeschiedenen Stoffwechselprodukte. Die günstige Wirkung der sorptiven Entfernung und Bindung letzterer Stoffe ist einleuchtend; in der Tat gedeihen Wasserkulturen besser, wenn man ihnen irgendwelche hochdisperse Pulver oder Kolloide, wie Kohle, Eisenhydroxyd, Kieselsäure usw. zusetzt. Auf der anderen Seite ergibt sich aber, daß die Sorptionswirkung der Bodenkolloide auf die Nährstoffe der Pflanzen sowohl günstig als auch ungünstig wirken kann, entsprechend nämlich der Konzentration der vorhandenen Nährstoffe als auch der Intensität der Sorption, welche letztere in erster Annäherung gleichsinnig mit der sorbierenden Oberfläche, d. h. gleichsinnig mit dem Kolloidgehalt steigen wird. Günstig kann eine Sorption der Bodenkolloide dann wirken, wenn die betreffenden Nährstoffe nur in relativ kleinen Konzentrationen vorhanden sind, durch die Bodenkolloide dann gesammelt und der Pflanze auf diese Weise in größerer Menge zur Verfügung gestellt werden. Ungünstig kann aber diese Sorptionswirkung werden einmal dadurch, daß die Anreicherung der Nährstoffe bis zu einer superoptimalen Konzentrierung führt — das gilt speziell für die Salze — oder aber dadurch, daß die Nährstoffe zu fest in der sorbierenden Oberfläche festgehalten werden, als daß sie von den Pflanzenwurzeln in optimaler Menge und Geschwindigkeit aufgenommen werden könnten. So beruht die günstige



Wirkung eines Zusatzes von Kalksalzen bei der Verabfolgung von Düngerphosphaten wohl zum größeren Teile auf der koagulierenden Wirkung der ersteren, die einer sorptiven Bindung der Phosphorsäure durch die Bodenkolloide entgegenarbeitet. Diese ungünstigen Wirkungen treten jedenfalls ein, wenn der Boden zuviel Kolloidsubstanzen enthält, und so ergibt sich aus diesen allgemeinen Gleichgewichtsbetrachtungen in der Tat dasselbe Resultat, was die Praxis gefunden hat: Unter analogen Bedingungen ergibt ein mittlerer Kolloidgehalt die maximale Fruchtbarkeit eines Bodens; dieser mittlere Kolloidgehalt kann verschiedene Werte haben, je nach der verschiedenen Konzentration der vorhandenen Nährstoffe, d. h. je nach der chemischen Zusammensetzung des Bodens und natürlich je nach den individuellen Bedürfnissen verschiedener Pflanzen. Ich glaube, daß diese Konstatierung den überaus zahlreichen und sich anscheinend vielfach widersprechenden Untersuchungen über die Beziehung zwischen Bodenkolloiden und Fruchtbarkeit am besten Rechnung trägt.

Nur andeutungsweise möchte ich kurz auf die interessanten chemischen Folgereaktionen von Sorptionsprozessen hinweisen, wie wir sie in den sog. Sorptionszersetzungen vielfach bei den Bodenkolloiden finden. Schon J. M. van Bemmelen zeigte, daß Gele aus Kaliumsulfatlösungen nur die Kaliumionen, nicht jedoch die Sulfationen sorbierten, so daß in der Sorptionsflüssigkeit freie Schwefelsäure nachgewiesen werden konnte. Solche spezifische Sorptionserscheinungen, die erhebliche sekundäre chemische Änderungen zur Folge haben können, spielen zweifellos eine große Rolle in der Dynamik des Bodens. —

Meine Herren, ich habe schon den größten Teil der mir zur Verfügung stehenden Zeit verbraucht und komme jetzt erst zu einem wissenschaftlichen Anwendungsgebiet der Kolloidchemie, das vielleicht das größte und interessanteste von allen ist: die Anwendungen der Kolloidchemie in Biologie und Medizin<sup>107)</sup>. Die Kolloidchemie ist das gelobte Land der biologischen Wissenschaften, und es ist für einen begeisterten Kolloidforscher beinahe schwierig, nicht Poesie zu reden, wenn er auf dieses Anwendungsgebiet zu sprechen kommt. Sie wissen, daß die chemischen Elementarbedingungen der organisierten Substanz gekennzeichnet werden durch die Begriffe: Eiweiß, Lipoide, Salze und Wasser. Die physikalischen und physikalisch-chemischen Grundbedingungen der lebenden Sub-



stanz können aber nach dem heutigen Stande der Wissenschaft nicht genauer und konziser zusammengefaßt werden als durch den Satz: alle Lebenserscheinungen spielen sich ab in einem kolloiden System. Der kolloide Zustand ist eine integrierende Vorbedingung für das Auftreten biologischer Erscheinungen, oder vielleicht richtiger: Wir bezeichnen nur solche Gebilde als Organismen, an denen wir den kolloiden Zustand unter allen Umständen nachweisen können.

Es ist selbstverständlich, daß bei einer derartig engen Verknüpfung von Kolloidchemie und Biologie die Menge von biologischen Einzelanwendungen kolloidchemischer Gesetzmäßigkeiten ganz unermesslich groß ist. Denn da Organismen spezielle Fälle kolloider Systeme sind, kann es logischerweise ja gar kein biologisches Problem geben, in dem die Kolloidchemie nicht in irgendeiner Weise beteiligt ist. Die kolloidchemische Betrachtungsweise durchdringt die Biologie von der kausalen Morphologie oder Formbildungslehre bis zur chemischen Physiologie. Der Bakteriologe wie der praktische Arzt, der Entwicklungsmechaniker wie der Pflanzenphysiologe — alle sind interessiert an der Kolloidchemie und ihrer weiteren Entwicklung. Die Kolloidchemie wird wie kaum eine andere Wissenschaft gebraucht von den biologischen Disziplinen, sie ist ihnen keine unerwartet gekommene Gabe, sondern von alters her haben die Biologen selbst versucht, die reine Kolloidchemie zu fördern eben um ihrer Anwendungen willen. Nichts kann vielleicht besser die engen Beziehungen zwischen diesen beiden Wissenschaften demonstrieren als die Tatsache, daß eine große Anzahl von Kolloidchemikern aus der Biologie oder durch die Biologie hindurch in die reine Kolloidchemie eingetreten ist. Ich brauche nur an die Namen A. Fick, C. Ludwig, F. Hofmeister, Wo. Pauli, F. Bottazzi usw. zu erinnern. Und auch die neuere Kolloidchemie verdankt ihre rapide und großartige Entwicklung nicht zum wenigsten dem großen Interesse und der eifrigen Mitarbeit biologischer Kolloidchemiker.

Ich muß mit großer Willkür vorgehen, wenn ich Ihnen aus dem Reichtum biologischer Anwendungen der Kolloidchemie einige Proben hier vorführe. Fragen wir uns zunächst, auf welche Weise man den kolloiden Zustand der lebenden Substanz nachweisen oder erkennen kann. Zunächst ergibt die vorsichtige chemische Analyse als die unmittelbaren Bausteine der organisierten Substanz Eiweißstoffe und Lipide. Es ist Ihnen aber in den früheren Vorlesungen



wohl genügend oft berichtet und gezeigt worden, daß speziell die Eiweißkörper zu den typischen kolloiden Substanzen, im besonderen zu den hydratisierten Emulsoiden gehören. Die Tatsache, daß unzählige Kolloidversuche mit frischem Eieralbumin, Blutserum oder Muskelpreßsaft angestellt worden sind, zeigt, daß der kolloide Zustand dieser Lösungen auch im lebenden Organismus vorhanden ist und nicht etwa erst bei der chemischen Analyse entsteht. Außerdem können Sie aber Koagulationsversuche mit genau den gleichen Versuchsbedingungen und Resultaten an lebenden Zellen oder Organen, z. B. an den Geißeln der Bakterien, anstellen, die grundsätzliche Übereinstimmung mit dem entsprechenden Verhalten von Eiweißlösungen im Reagensglas abgeben. Schließlich können Sie aber auch — und dies erscheint beinahe als der einfachste Weg — lebende Substanz unter dem Ultramikroskop untersuchen, wobei allerdings meist nur kurze Beobachtungszeiten erlaubt sind, da das intensive Licht den Organismus meist unter Koagulationserscheinungen bald abtötet. Betrachtet man nun z. B. das farblose Plasma einer Algenzelle<sup>108</sup>), so erkennt man auf dem dunklen Hintergrunde ein Gemisch zahlreicher und verschieden großer Teilchen, von denen ein großer Anteil die für kolloide Teilchen typischen Bilder gibt. Von besonderem Interesse ist aber, daß zahlreiche dieser Teilchen in lebhaftester Bewegung, ja in Form- resp. Größenwechsel begriffen sind: Es nähern sich Teilchen, stoßen sich wieder ab, vereinigen sich zu größeren, verschwinden völlig, kurz, derjenige, der zum ersten Male das Ultrabild einer solchen lebenden Zelle sieht, kommt vielleicht zu der Meinung, daß das „eigentliche“ Leben einer solchen Zelle sich erst im ultramikroskopischen d. h. kolloiden Dimensionsgebiet abspielt. Hierin ist er allerdings teilweise im Irrtum; die Bewegung der kolloiden Teilchen ist tatsächlich nichts anderes als die schon besprochene Brownsche Bewegung in Solen, und das Plasma solcher Zellen ergibt sich ultramikroskopisch als ein Gemisch von Hydrosolen und Dispersionen des verschiedenartigsten Dispersitätsgrades. Dieser Befund stimmt offenbar völlig überein mit dem Resultat der chemischen Analyse, und ebenfalls besteht kein Widerspruch zwischen diesem Schluß und dem schon früher erwähnten Befund, daß die ultramikroskopische Analyse wegen zu starker Hydratation der Biokolloide gelegentlich versagt.

Man kann nun fragen, ob dieses Hydrosolgemisch in der Form vorliegt, daß in einem wäßrigen Dispersionsmittel unmittelbar nebeneinander z. B. Albumin- und Lipoidteilchen herumschwimmen, oder



ob vielleicht noch irgendeine sekundäre Anordnung und Verknüpfung etwa von gleichartigen Kolloidteilchen zum Beispiel zu mikroskopischen Strukturen möglich ist. Es ist den Biologen unter Ihnen ja wohl bekannt, daß man vielfach derartig höhere Verbände von Teilchen, Netz- oder Wabenstrukturen usw., im lebenden Plasma sieht, ja daß einige Autoren, wie z. B. O. Bütschli, solche subkolloide Strukturen für ein ganz regelmäßiges Charakteristikum der lebenden Substanz ansehen. Gibt es für das Auftreten solcher mikroskopischer Strukturen — wohl gemerkt im lebenden Plasma! — eine kolloidchemische Erklärung oder Laboratoriumsanalogie? Das ist in der Tat so. Von M. Beijerinck ist die hochinteressante Tatsache gefunden worden, daß sich z. B. Gelatine- und Stärkelösungen in bestimmten Konzentrationen nicht zu einem kolloiddispersen Hydrosolegemisch mit unveränderter Teilchengröße vermischen, sondern daß sich das eine Kolloid in Form mikroskopischer Tröpfchen im anderen beim Zusammengießen verteilt, und daß das Gemisch auf diese Weise die verschiedenartigsten Netz- und Wabenstrukturen annehmen kann. Dieser Versuch ist offenbar eine weitgehende Analogie zu dem Verhalten des lebenden Plasmas, wie es durch die mikro- und ultramikroskopische Untersuchung festgestellt wird.

Eine der meistdiskutierten Fragen der allgemeinen Biologie, welche durch die sinngemäße Anwendung der Kolloidchemie eine, man möchte fast sagen, außerordentlich einfache Klärung gefunden hat, ist die Frage nach dem Aggregatzustand der lebenden Substanz. Ist das Plasma fest oder flüssig? Auch hier hat es sich, wie schon so oft in der Wissenschaftsgeschichte, gezeigt, daß die Fragestellung falsch war. Das Plasma ist weder fest noch flüssig, falls man es mit typischen festen oder flüssigen Körpern vergleicht. Seine physikalischen Besonderheiten sind vie mehr diejenigen eines hydratisierten Emulsoids von allen Stadien der Viskosität, zwischen dem Werte einer normalen tropfbaren Flüssigkeit und dem eines starren Gels mit den Eigenschaften fester Körper. Genau so wie eine Gelatinelösung je nach der Konzentration und Temperatur alle Übergänge zwischen fest und flüssig zeigen kann, finden wir auch das Plasma in entsprechenden Zwischenstadien. Genau so wie etwa eine verdünnte Gelatinegallerte — und das eigentliche lebende Plasma ist ein solches verdünntes Kolloid, wie wir noch sehen werden —, genau wie eine solche Gallerte in der merkwürdigsten Weise die Eigenschaften flüssiger und fester Körper in sich vereinigt, ge-



nau so zeigt auch die lebende Substanz Erscheinungen, die bald mit den Eigentümlichkeiten von Flüssigkeiten und bald mit denen fester Körper übereinstimmen. Wir finden z. B. Plasmaströmungen, die Bildung kugelförmiger Vakuolen, Pseudopodienbildung, ein abgetrennter Plasmotropfen nimmt Tropfenform an und zeigt auch in anderer Hinsicht Kapillaritätsphänomene<sup>109</sup>). Dies sind Eigenschaften, die man als charakteristisch für Flüssigkeiten ansieht. Auf der anderen Seite finden wir eine gewisse Plastizität und Formbeständigkeit, wie wir sie ähnlich nur an festen Körpern kennen. Eine z. B. durch Druck deformierte Amöbe pflegt zwar allmählich ihre ursprüngliche mehr oder weniger tropfenartige Form wieder anzunehmen, doch braucht sie hierzu häufig ganz beträchtlich viel Zeit. Oder man kann durch schwache, aber langanhaltende Druck- und Zugwirkungen z. B. den Furchungszellen eines Froschies eine fremde nichtkugelförmige Gestalt geben, die sie nachher noch stundenlang behalten. Hinzu kommt noch, daß der Zustand der lebenden Substanz anscheinend unaufhörlich variiert zwischen den Extremen des festen Gels und des flüssigen Sols. Solche in beiderseitigem Sinne verlaufende Umwandlungen treten sehr wahrscheinlich auf bei der amöboiden Bewegung, sie bilden das Grundphänomen für das Auftreten und Verschwinden der zahllosen Strukturen während des Lebens einer Zelle usw. Der deutsche Forscher L. Rhumbler, der in mustergültiger Weise die physikalischen Besonderheiten der lebenden Substanz studiert hat, kommt zu dem Schlusse, daß nur eine besondere disperse Struktur, die er die „Spumoidstruktur“ nennt, diese merkwürdige Kombination physikalischer Eigenschaften erklären kann. Er hebt aber dabei selbst hervor, daß diese Struktur durchaus von derselben Art sein muß wie diejenige der hydratisierten Emulsoide. Die Physik des Protoplasmas ist in der Tat eine Physik hydratisierter Emulsoide.

Im engsten Zusammenhange mit den physikalischen Besonderheiten der lebenden Substanz steht ihr großer Wassergehalt. Es ist keineswegs allgemein bekannt, wie außerordentlich hoch die Beträge des Wassers in der funktionsfähigen organisierten Substanz zu sein pflegen. So bestehen wir selbst zu mehr als der Hälfte unseres Körpergewichts aus Wasser, und es gibt z. B. Meeresalgen oder Quallen, die mehr als 96 % Wasser enthalten. Es ist gewiß überaus bemerkenswert, daß solche Organismen nicht nur ihre Form erhalten können, sondern dazu noch sich bewegen, schwimmen, fressen, lieben können — und das alles mit 96 % Wasser im Leibe!



Alles dieses ist nur möglich durch die Kolloidchemie! Denn nur kolloide Systeme, nämlich nur die Gallerten, besitzen die Eigentümlichkeiten der Formbeständigkeit usw. gleichzeitig mit einem Wassergehalt von 96 und mehr Prozent. Und es erscheint eigentlich fast selbstverständlich, daß auch die Frage nach den Ursachen dieser Wasserbindung, die Frage nach den Kräften, welche den Wassergehalt eines Organismus bestimmen und regulieren, ein Problem der Kolloidchemie ist. Es ist Ihnen wohl bekannt, daß man namentlich in der Blütezeit der klassischen physikalischen Chemie der Lösungen andere nichtkolloidchemische Kräfte für die Erklärung der Wasserbindung und Wasserbewegung im Organismus herangezogen hat, nämlich die osmotischen. Man nahm an, daß die Zellmembranen, wie wir sie in den Geweben höherer Organismen finden, als osmotische Membranen wirkten, indem sie z. B. manchen Salzen nur schwierig den Durchtritt gestatteten und auf diese Weise eine osmotische Wasserbewegung in die Zelle und damit einen Zellturgor hervorriefen. Die neuere Entwicklung der Zellphysiologie hat nun immer deutlicher gezeigt, daß die Rolle dieser osmotischen Effekte jedenfalls früher erheblich überschätzt worden ist, und daß es beinahe seltene Fälle sind, in denen eine vollständige Übereinstimmung zwischen den Gesetzen des osmotischen Druckes und denen der Wasserbewegung in Zellen beobachtet werden kann. Wenschon ich nicht die etwas extreme Meinung vertreten möchte, daß osmotische Vorgänge überhaupt keine Rolle bei der Wasserabsorption der Organismen spielen, so muß doch eine vorurteilsfreie Betrachtung der Tatsachen zu dem Schluß gelangen, daß neben oder richtiger über dem osmotischen Druck ganz andere Kräfte den Wassergehalt eines Organismus bestimmen. Es sind nicht die osmotisch wirksamen molekulardispersen Bestandteile einer Zelle, also speziell die Salze, sondern vielmehr die Plasmakolloide, die für den Wassergehalt eines Organismus und seine Änderungen in erster Linie verantwortlich erscheinen.

Wie gesagt, erscheint diese Schlußfolgerung, die in besonders ausgeprägter Form zuerst von dem Deutschamerikaner Martin H. Fischer gezogen und diskutiert worden ist<sup>110)</sup>, hinterher als fast selbstverständlich. Denn wir wissen ja aus Laboratoriumsversuchen mit dem Organismus entnommenen Emulsoiden nicht nur, daß diese letzteren die abnorm großen Mengen von Wasser ebenso zu binden vermögen, wie wir es im Organismus selbst sehen, sondern



wir wissen auch, daß dieses Wasserbindungsvermögen, gemessen z. B. durch die Viskosität, von den allerverschiedenartigsten und scheinbar geringfügigsten Ursachen modifiziert werden kann. Speziell der Einfluß von Elektrolyten, von Säuren, Basen und Salzen ist ein derartig großer, daß durch Variationen dieser Zusätze innerhalb der im biologischen Geschehen normalen Konzentrationsgrenzen ganz erhebliche Schwankungen im Wassergehalt entstehen können. Ich möchte diesen Satz durch ein Beispiel erhärten: Wie ich Ihnen bereits zeigte, erhöhen Säuren in mässigen Konzentrationen sehr wesentlich das Wasserbindungsvermögen von Gelatine, Fibrin, Eiweiß usw. Dieser Einfluß des H-Ions ist aber so enorm groß, daß bereits die schwache Kohlensäure einen deutlich quellungsfördernden Einfluß auf Gelatineplatten ausübt, wie Wo. Pauli und R. Chiari gezeigt haben. Bestimmt man die Wasseraufnahme zweier Gelatineplatten, von denen die eine in frisch destilliertem Wasser, die andere in destilliertem Wasser gequollen ist, das durch Stehen in der Luft etwas Kohlensäure aufgenommen hat, so erhält man im letzteren Falle höhere Quellungswerte. Derartige Quellungserscheinungen können also direkt als Indikatoren für H-Ion benutzt werden, und es ist ersichtlich, wie außerordentlich leicht durch den Chemismus der biologischen Vorgänge Veränderungen in den Bedingungen für die Wasserabsorption der Biokolloide entstehen können. Wir kommen hierauf noch zurück.

Neben diesen allgemeinen strukturellen und physikalischen Besonderheiten der lebenden Substanz, welche durch die kolloidchemische Betrachtungsweise erklärt oder neu beleuchtet werden, ergeben sich aber auch weiterhin enge Beziehungen zwischen den chemischen und physikalisch-chemischen biologischen Grundphänomenen und der Kolloidchemie. Es ist z. B. oft die Frage aufgeworfen worden, wie es möglich ist, daß in einem vorwiegend aus Flüssigkeit bestehenden Gebilde so vielerlei Stoffe nebeneinander bestehen, so viele Reaktionen nebeneinander verlaufen können, ohne daß völlige Vermischung und Unordnung entsteht. Nun zeigen aber die oben erwähnten Versuche mit Kolloidgemischen, daß zwei kolloide Stoffe, obschon sie in demselben Dispersionsmittel zerteilt sind, sich keineswegs völlig vermischen müssen, sondern in mikroskopischer Tröpfchenform nebeneinander bestehen können. Die große Mannigfaltigkeit der mikroskopischen und ultramikroskopischen Strukturen in der organisierten Substanz legt die Folgerung nahe, daß auch die verschiedenen chemischen Bestandteile des Plasmas, speziell



solche in kolloidem Zustande, sich in analoger Weise unvermischt erhalten können. Wie F. Hofmeister in ansprechender Weise ausgeführt hat, kann man sich geradezu vorstellen, daß die einzelnen Tröpfchen und Wabenräume, oder vielleicht richtiger: die verschiedenen Arten solcher Tröpfchen jede für sich eine Art von kleinen Speziallaboratorien darstellen, in denen ungehindert von der Umgebung nur eine oder einige Reaktionen ausgeführt werden. Eine derartige Lokalisation chemischer Vorgänge innerhalb eines solchen Gemisches verschiedener Zerteilungen würde auch noch begünstigt werden dadurch, daß ein großer Teil der reagierenden Stoffe und der Reaktionsprodukte selbst kolloid ist, mit anderen Worten, sich nicht selbsttätig vermischt oder diffundiert.

Aber noch in anderer Hinsicht spielt der kolloide Zustand eine große Rolle in der Chemie der lebenden Substanz. Ich habe wiederholt hervorgehoben, daß Sorptionsprozesse in kolloiden Systemen eine besonders große Rolle spielen müssen und daß speziell viele Erscheinungen der Katalyse Folgeerscheinungen solcher Konzentrationserhöhungen in Grenzflächen sind. In diesem Sinne bietet natürlich ein Kolloidgemisch von der Art des Plasmas ganz hervorragend günstige Bedingungen für das Auftreten von durch Sorptionskatalyse beschleunigten oder eingeleiteten chemischen Reaktionen. So ist es denn auch nicht verwunderlich, daß jene Substanzen, die man neben Wasser, Salzen, Lipoiden und Eiweiß zu den integrierenden Bestandteilen der organisierten Substanz zählen kann, die Fermente, in überwiegender Mehrzahl selbst im kolloiden Zustand auftreten. Die lebende Substanz ist geradezu ein Tummelplatz für Sorptions- und Kolloidkatalysen.

Gestatten Sie, daß ich nach diesem kolloidchemischen Überblick über die allgemeinsten physikalischen und physikalisch-chemischen Kennzeichen der organisierten Substanz noch über eine Reihe speziellerer biologischer Probleme kurz Revue passieren lasse, bei denen die kolloidchemische Betrachtungsweise aufklärend oder befruchtend gewirkt hat. Die Auswahl muß notwendigerweise willkürlich sein, und ebenfalls kann ich nur in oberflächlichster Weise die einzelnen Gegenstände berühren. Für nähere Auskunft muß ich Sie auf die Spezialliteratur verweisen<sup>111)</sup>.

Bereits bei den ersten biologischen Prozessen, die zur Entstehung eines neuen Organismus führen, bei den Befruchtungs- und Entwicklungserscheinungen z. B. tierischer Eier, finden wir Fälle, in denen die Kolloidchemie auch bei relativ speziellen Fragen



aufklärend wirkt. Es ist Ihnen vielleicht bekannt, daß z. B. in einem Seeigeli, gleichgültig ob es sich um sexuelle Befruchtung oder um die sog. künstliche Entwicklungserregung handelt, der Anstoß der Entwicklung morphologisch durch die Bildung sog. Astrosphären gekennzeichnet wird. Es entstehen Strahlungen von verdichtetem Plasma, entweder um den Kern der befruchteten Zelle herum oder aber an den verschiedensten Stellen des Plasmas, wobei im späteren Verlauf diese Strahlungen als Zentren für den Zerfall der Eizelle in Tochterzellen erscheinen. Einzelheiten muß ich hier übergehen; bei aller Variabilität von Einzelheiten ist diese Astrosphärenbildung eine der durchaus konstanten Begleiterscheinungen der Befruchtung und Zellteilung des Eies. Nun ergibt die nähere Betrachtung unzweifelhaft, daß diese Astrosphärenbildung eine spezielle Form der Koagulation der Plasmakolloide darstellt. Die einfache mikroskopische Betrachtung zeigt schon, daß es sich um eine lokalisierte Ansammlung von wasserärmerem und gröber strukturiertem Plasma handelt und die Tatsache einer solchen Sol-Gelumwandlung wird über jeden Zweifel erhoben durch den Befund, daß sich bei der Mikrotomie solcher Zellen, d. h. bei ihrer Zerlegung z. B. mit feinen Glasnadeln, diese Astrosphären als kleine Klümpchen von relativ fester Konsistenz aus dem viel flüssigeren Eiplasma heraussondern lassen (G. L. Kite). Die hieraus sich ergebende Schlußfolgerung, daß dieser wichtige Teilvorgang der Befruchtung ein Koagulationsprozeß ist, wird aber noch auf ganz anderen Wegen bestätigt. Diejenigen unter Ihnen, welche den berühmten Untersuchungen des Deutschamerikaners Jacques Loeb und anderer Forscher über die künstliche Entwicklungserregung gefolgt sind, werden wissen, daß unbefruchtete Eier z. B. von Seeigeln oder Seesternen auf die aller-verschiedenartigste Weise zur Entwicklung angeregt werden können. Neben Behandlung mit Säuren und Basen, mit spezifischen Ionen oder aber auch einfach mit wasserentziehenden Neutralsalzlösungen, finden wir Entwicklungsmethoden durch kurze Behandlung mit hohen oder aber auch tiefen Temperaturen, durch Behandlung mit anderen Kolloiden, wie mit dem Serum höherer Organismen, durch Behandlung mit organischen Flüssigkeiten wie mit Benzol und Toluol, ja nur durch mechanische Behandlung wie Schütteln, Reiben, Bürsten usw., gelangen die unbefruchteten Eier mancher Organismen zur Entwicklung. Was ist nun das gemeinsame Agens dieser so überaus heterogenen Methoden? Wenn Sie sich an das erinnern, was ich Ihnen in der gestrigen Vorlesung über die Variabilität des kollo-



iden Zustandes unter dem Einfluß schon der geringfügigsten Faktoren gesagt habe, so erscheint es klar, daß alle diese Behandlungsmethoden zu kolloiden Zustandsänderungen, speziell zu Koagulationen der Biokolloide führen können. In der Tat kann man aber auch im einzelnen nachweisen, daß sämtliche aufgezählte und noch weitere nicht genannte Methoden zur Entwicklungserregung auch zur Koagulation von Eiweißsolen im Reagensglas benutzt werden können, und daß umgekehrt kaum eine Art von Eiweißfällungsmethoden bekannt ist, die bei geeigneter Anwendung nicht auch zur Entwicklungserregung führt<sup>112)</sup>. Schließlich aber wird diese Koagulationstheorie der Befruchtungsvorgänge noch besonders

schön unterstützt durch die Tatsache, daß es auch möglich ist, experimentell in Kolloiden und Kolloidgemischen durch lokale orientierte Koagulationsprozesse Strukturen hervorzubringen, die auf das verblüffendste mit den in der Eizelle beobachteten übereinstimmt. Ich zeige Ihnen hier ein paar Bilder solcher künstlicher Astrosphären, wie sie insbesondere von O. Bütschli in Kolloidgemischen hergestellt wurden, lange bevor die

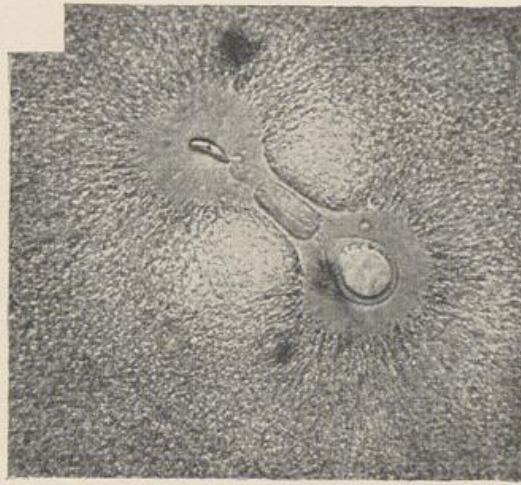


Fig. 29.

skizzierte kolloidchemische Befruchtungstheorie aufgestellt worden ist (Fig. 29). Die Biologen unter Ihnen werden gewiß die außerordentliche Ähnlichkeit zwischen diesen künstlichen und den natürlichen Strukturen anerkennen. Der die Entwicklung einleitende primäre Vorgang ergibt sich also als ein kolloidchemischer Prozeß der Sol-Gelumwandlung. Natürlich bitte ich Sie, mich nicht insofern mißzuverstehen, als ich keineswegs die Meinung vertrete, daß dieses Kolloidphänomen den Vorgang der Entwicklungserregung erschöpfend erklärt. Selbstverständlich begleiten sehr verschiedene chemische Prozesse, z. B. eine gesteigerte Oxydation, diesen Vorgang. Letztere treten jedoch erst sekundär in Erscheinung, nachdem die beschriebene kolloide Zustandsänderung den Anfang gemacht hat; der Anstoß der Entwicklung ist ein kolloidchemischer.



Bei den Wachstumserscheinungen sprechen andererseits Quellungsphänomene sehr wahrscheinlich eine wichtige Rolle. Analysiert man z. B. sich entwickelnde Kaulquappen, so findet man die Gewichtsvermehrung bis zur Metamorphose der Kaulquappen zu Landtieren in ganz überwiegender Weise bestritten durch eine

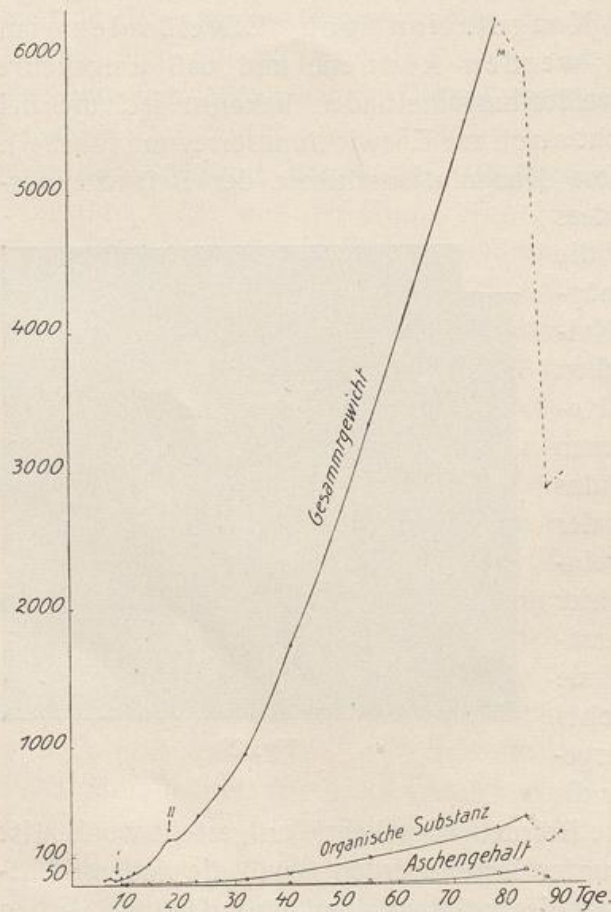


Fig. 30.

Gewichtsvermehrung wachsender Kaulquappen nach C. Schaper.

exzessive Wasseraufnahme; wie beistehende Kurvenzeichnung zeigt, ist die gleichzeitige Vermehrung fester Substanzen so gering, daß eine Kaulquappe vor dem Anlandkriechen aus ca. 93 % Wasser besteht (Fig. 30) <sup>113</sup>). Ähnliches gilt für wachsende Pflanzenteile. Eine Differenz in den osmotisch wirksamen Bestandteilen der Larven, welche diese größere Wasserabsorption erklären könnte, ist nicht bekannt. Wohl aber weiß man, daß manche wachsende Pflanzenteile eine saure Reaktion zeigen. Wie erwähnt, steigern aber Säuren schon in kleinsten Konzentrationen das Wasserbindungsvermögen vieler Kolloide, ein deutlicher Hinweis auf die

Rolle der Quellungsvorgänge bei diesen Prozessen. Wird der Frosch zum Landtier, so verliert er beträchtlich Wasser. Auch dies ist kolloidchemisch erklärlich, da ich Ihnen schon früher mitteilte, daß ein Gel z. B. gegenüber Wasserdampf ein anderes, niedrigeres Quellungs-gleichgewicht besitzt als gegenüber flüssigem Wasser. Ebenfalls sehr plausibel vom kolloidchemischen Standpunkte erscheint die Tatsache, daß



Wüstenpflanzen häufig eine saure Reaktion zeigen, ein Umstand, der nicht nur eine relativ reichlichere Wasserabsorption, sondern auch einen entsprechend stärkeren Schutz gegen Austrocknen gestattet. Auch die täglichen periodischen Reaktionsänderungen in Pflanzen wirken wohl in analogem Sinne.

Ein anderes Problem, zu dessen Lösung schon seit langer Zeit kolloidchemische Ansätze gemacht worden sind, ist das Problem der Muskelkontraktion. Ich kann nicht mehr auf Einzelheiten eingehen, sondern will nur hervorheben, daß sich die elektrischen, chemischen, mechanischen, optischen usw. Einzelvorgänge immer deutlicher zu einer kolloidchemischen Theorie haben zusammenfassen lassen<sup>114</sup>). Als das Hauptmoment erscheint hierbei eine Wasserverschiebung zwischen den Strukturelementen der kontraktiven Substanz resp. der sie aufbauenden Kolloide, die bewirkt wird durch die lokale Produktion von Säuren (vermutlich besonders von Milchsäure) an den Grenzflächen der Strukturelemente. Auch hier kommt also der so weit verbreitete und so außerordentlich mächtige Einfluß des H-Ions auf das Wasserbindungsvermögen der Biokolloide zum Vorschein. Daß auch rein äußerlich Quellungserscheinungen die Geschwindigkeiten und den Umfang zeigen können, wie wir sie für eine kolloidchemische Theorie der Muskelkontraktion brauchen, habe ich Ihnen gestern an der Quellung der Kautschukfolie und der Gelatineblättchen zu zeigen versucht. Ebenfalls berichtete ich Ihnen schon bei Besprechung der reinen Quellungsprozesse, daß durch die Quellung Beträge mechanischer Energie geliefert werden können, die derjenigen des Muskels zum mindesten gleichkommen.

Aus den zahllosen weiteren Problemen der Physiologie, die einer Anwendung der Kolloidchemie zugänglich erscheinen, möchte ich hier nur noch eins mit kurzen Worten kennzeichnen: das Problem der Sekretion oder der Flüssigkeitsabscheidung. Die Physiologen unter Ihnen werden wissen, daß bei den Sekretionserscheinungen noch ganz besonders die Erkenntnis der sog. „treibenden“ Kräfte fehlt, die es bewirken, daß unter Umständen entgegen dem hydrostatischen und osmotischen Druck aus einem Gewebe oder einer Zelle Flüssigkeiten abgeschieden werden. Mehr fast als auf einem anderen Gebiete der Physiologie spricht man hier noch von „vitalen“ Kräften, und auch die Einführung der neueren Ideen der physikalischen Chemie der Lösungen (neben Filtration, Diffusion usw.) hat, offen gestanden, nur verhältnismäßig spärliche Fortschritte ge-



zeitigt. Nun scheint aber auch hier die Kolloidchemie eine Kraft zu liefern, die, soweit ich es augenblicklich übersehen kann, durchaus imstande ist, die erwähnte prinzipielle Unabhängigkeit der Sekretion von hydrostatischen und osmotischen Druckdifferenzen sowie eine Reihe weiterer Einzelheiten wenigstens grundsätzlich verständlich zu machen. Es ist dies die Ihnen in letzter Stunde gezeigte Erscheinung der Synäresis. Ich bitte Sie, zu überlegen, daß jede Sekretion aus einem Kolloidgemisch erfolgt und daß jedes Sekretions- und Exkretionsprodukt nicht nur Wasser, sondern ebenfalls Kolloide und Salze enthält von der Art, die auch in dem betreffenden sezernierenden Gewebe enthalten sind. Auch im Harn befindet sich ja ganz normalerweise eine Reihe nichtdialysabler Substanzen, die den sog. „kolloiden Stickstoff“ enthalten. Ganz das gleiche beobachten Sie bei der Synäresis. Auch hier ist das ausgeschiedene Serum nicht nur Wasser, sondern eine Kolloidlösung mit Salzen in Verhältnissen, die keineswegs identisch zu sein brauchen mit den Konzentrationen im ausscheidenden Gel, und ebenso variiert auch hier sowohl Menge als auch Zusammensetzung des Serums je nach der Art der Gallerte, nach Art und Menge der in ihr enthaltenen Zusätze usw.<sup>115)</sup>. Insbesondere aber auch — und das ist wohl der allerwichtigste Punkt — wird auch eine solche synäretische Flüssigkeitsabscheidung nicht entscheidend bestimmt durch die osmotischen oder hydrostatischen Druckverhältnisse, sondern durch „im Innern“ der Gallerte gelegene Kräfte, die Kräfte nämlich, welche die „inneren Zustandsänderungen“ hervorrufen usw. Ich muß mich mit diesen Andeutungen hier begnügen.

Ein anderes physiologisches Problem, das grade in neuster Zeit besonders viel Beachtung gefunden hat, ist z. B. das der vitalen Färbung, d. h. der Farbstoffspeicherung von lebenden Zellen. Hier hat sich mit immer größerer Deutlichkeit herausgestellt, daß in erster Linie der Dispersitätsgrad der Farbstoffe ihre Aufnahme bestimmt<sup>116)</sup>. In der Regel werden nur molekulare oder hochdisperse Farbstoffe aufgenommen; die Plasmahaut wirkt gleichsam als Ultrafilter. Im Anschluß hieran möchte ich gleich noch einige Worte über die so vielfach gebrauchten Methoden der Färbung und Fixierung von toten Geweben vom kolloidchemischen Standpunkte sagen. Die Biologen wurden vor ca. 20 Jahren in nicht geringen Schrecken versetzt, als der Botaniker A. Fischer darauf hinwies, daß ein großer Teil durch Fixierung und Färbung erhaltener Struktur „künstlich“ wäre, insofern als durch die verwandten Re-



agenzien mannigfaltige Dehydratations- und Koagulationsprozesse, kurz kolloide Zustandsänderungen nachträglich in den Geweben hervorgerufen werden. Nun ist es zweifellos richtig, daß in vielen Fällen solche Kunstprodukte zu Täuschungen über die Strukturen der lebenden Gewebe geführt haben. Auf der anderen Seite ist es aber ebenso irrtümlich zu glauben, daß die Resultate dieser Methoden deshalb außerhalb jeden Zusammenhanges mit den lebenden Strukturen stehen und keinerlei Schlüsse auf diese gestatten. Eine rationale Fixier- und Färbetechnik kann nämlich ohne weiteres in Reagenzrohrversuchen den Sinn der Änderungen feststellen, welche die Fixier- und Färbemittel z. B. auf das stark hydratisierte Gemisch der Biokolloide ausübt, und auf Grund solcher Versuche kann man hier, ebenso wie in jeder anderen Naturwissenschaft, mit Recht extrapolieren. Gleichzeitig ergeben aber solche vergleichende Experimente, wie sie in mustergültiger Form z. B. von G. Mann angestellt wurden<sup>117)</sup>, die kolloidchemischen Bausteine für eine rationale Histologie. Denn es ist ja einleuchtend, daß auch die normalen Mikrostrukturen der lebenden Gewebe die Resultate der Zustandsänderungen der Biokolloide sind, und das Studium der Einzelheiten von Zustandsänderungen der Eiweißsole im Reagensglas oder auf den Objektträgern kann auf diese Weise zur Erklärung der Entstehung normaler Strukturen ausgiebigst benutzt werden.

Schließlich erscheinen diese und verwandte kolloidchemische Untersuchungen aber auch geeignet, Beiträge zu einer Wissenschaft zu liefern, von der ich allerdings nur mit gewissem Zögern spreche, obschon sie eigentlich die Krone aller Biologie ist. Ich meine hiermit die synthetische Biologie, die Wissenschaft von der künstlichen Darstellung der Lebewesen. Ich möchte Sie darauf aufmerksam machen, daß wir längst gewöhnt sind, seit der synthetischen Darstellung des Harnstoffs durch Liebig und Wöhler, von einer synthetischen Biochemie zu sprechen. Es ist uns ganz geläufig, daß wir auch im Laboratorium Stoffe und Reaktionen herstellen können, die wir sonst nur im lebenden Organismus antreffen. Einen sehr viel unklarereren Standpunkt aber haben wir gewöhnlich gegenüber der natürlichen Schwesterwissenschaft, gegenüber einer synthetischen Biophysik. Wenn es uns gelingt, amöboide Bewegung an Tropfen reiner Flüssigkeiten oder auch an Kolloidgemischen hervorzurufen, wenn es uns gelingt, für den Gehäusebau oder für die Nahrungsaufnahme von Protozoen usw. analoge Phänomene in unbelebten Systemen zu finden, so reden wir meist von „Nachahmungen“ der



betreffenden Vorgänge und drücken hiermit vielfach eine ganz unberechtigte Geringschätzung dieser Versuche aus. Derartige Versuche sind aber Experimente der synthetischen Biophysik und haben genau dieselbe wissenschaftliche Bedeutung, wie sie etwa die Synthese des Harnstoffs oder die Katalyse durch kolloide Metalle für die synthetische Biochemie besitzt. Ebenso wie die Chemie, so muß auch die Physik der organisierten Substanz in Einzelvorgänge zerlegt und durch allmähliches sukzessives Aufbauen wieder zu einer synthetischen Biologie vereinigt werden. Freilich kann eine solche wissenschaftliche Synthese nur durch systematische Untersuchungen zum Erfolg führen; es ist z. B. unwissenschaftlich, Niederschlagsformen als primitive synthetische Organismen anzusprechen, wenn diese Produkte nur in ihrer Form mit gewissen Organismen übereinstimmen. Ein synthetisch dargestelltes Lebewesen muß natürlich alle fundamentalen Kennzeichen der organisierten Substanz auf einmal zeigen. Wohl aber besteht kein Zweifel darüber, daß die Kombination chemischer und physikalischer Einzelvorgänge von der Art, wie wir sie bei Organismen beobachten, ein durchaus wissenschaftliches Problem darstellt und daß fernerhin besonders für die noch relativ vernachlässigte Biophysik die Kolloidchemie schon jetzt überreichliche Hilfsmittel und Anregungen bietet.

Es bleibt mir schließlich noch die Aufgabe, Ihnen einen kurzen Überblick über die Anwendungen der Kolloidchemie auf medizinischem Gebiete zu geben. Es ist einleuchtend, daß auch hier die Anwendungen ebenso zahlreich sein müssen wie in der Biologie normaler Organismen, da ja auch die pathologischen Erscheinungen sich an demselben kolloiden Grundmaterial abspielen wie die normalen Lebensprozesse. Ebenso wie einmal die normale kausale Biologie völlig durchdrungen, ja völlig neu geschrieben werden muß mit den Begriffen der Kolloidchemie, so werden auch die pathologischen Wissenschaften in allen ihren Zweigen von den Ergebnissen der Kolloidchemie beeinflußt werden. Es ist mir unmöglich, ähnlich ausführlich wie bei den vorangehenden Besprechungen über die verschiedenen kolloidchemischen Anwendungen in der Medizin zu sprechen. Nur ein paar besonders interessante Fälle seien herausgegriffen.

Im engsten Zusammenhange mit der Frage nach der Natur der Wasserbindung im normalen Organismus steht natürlich das Problem der Entstehung von exzessiven Flüssigkeitsanhäu-



fungen im Organismus, wie wir sie in den pathologischen Erscheinungen des Ödems in seinen verschiedenen klinischen Abarten vor uns haben. Wie bei der Wasserbindung im normalen Organismus, so spielen auch bei der Entstehung des Ödems die Gewebeskolloide die Hauptrolle, wie in den fundamentalen Untersuchungen von Martin H. Fischer dargetan worden ist<sup>118</sup>). Es sind die Änderungen der wasserbindenden Fähigkeiten dieser Kolloide, welche den in einem Gewebe vorhandenen Flüssigkeitsbetrag auch in pathologischen Fällen bestimmen, und zwar erscheint wiederum der mächtige quellungsfördernde Einfluß von Säuren der Hauptfaktor bei der Entstehung des Ödems zu sein, wenn schon möglicherweise auch die hydratisierenden Effekte proteolytischer Fermente im gleichen Sinne wirken können (W. Gies). Eine solche abnorme Säureproduktion oder -retention kann in den meisten Fällen von Ödem als primäre ätiologische Ursache nachgewiesen oder angenommen werden. Zum Beispiel entstehen Säuren, falls man die normalen Oxydationsvorgänge durch gewisse Gifte, durch Unterbindung der Zirkulation wie beim Stauungsödem, durch anatomische Veränderungen der Zirkulationsorgane infolge von Infektionen usw. hindert, aber es entstehen auch Ödeme, wenn wie bei einem Floh- oder Bienenstich lokal Ameisensäure in das Gewebe gebracht wird. In der Tat kann man „künstliche Flohstiche“ sehr gut herstellen, wenn man mit einer mit Säure gefüllten Injektionsnadel in eine Gelatineplatte hineinsticht und letztere dann quellen läßt (Dem.)<sup>119</sup>). Die Richtigkeit der Schlußfolgerung, daß in der Tat die wasserbindende Eigenschaft der Gewebeskolloide und ihre Variationen den normalen wie den pathologischen Flüssigkeitsgehalt bestimmt, kann man aber noch in folgender Weise demonstrieren (Dem.). Ich habe hier noch dieselben Versuche stehen, in denen ich Ihnen den Einfluß von Elektrolyten auf die Quellung von Gelatineplatten zeigte. In denselben Lösungen habe ich nun ganze Organe, Schafsaugen und Froschbeine, einige Stunden quellen lassen, und bei näherer Betrachtung werden Sie sich überzeugen, daß der Einfluß dieser Elektrolyte auf die Quellung der Organe vollkommen parallel geht mit dem Einfluß auf die Quellbarkeit der Gelatineplatten. In Säure und Alkali finden Sie, verglichen mit dem Versuch in reinem Wasser, eine mächtige Zunahme der Größe der Organe, d. h. der von ihnen aufgenommenen Wassermenge, während in Magnesiumsulfat eine ausgesprochene Schrumpfung eingetreten ist (Fig. 31). Beim Betasten z. B. der in Säure gequollenen Organe mit der Pinzette



werden Sie deutlich die charakteristischen mechanischen klinischen Kennzeichen ödematöser Organe wahrnehmen. Ich will nur kurz darauf hinweisen, daß ebenso wie bei Gelatine und Fibrin eine Kombination von Säure und Salz quellungshindernd oder entquellend wirkt, und daß dieser Effekt für die Therapie solcher Ödeme erfolgreich benutzt worden ist<sup>120</sup>). Es ist gelegentlich gegen diese kolloidchemische Ödemtheorie eingewandt worden, daß in klinischen Fällen nicht so sehr das von den Zellen selbst gehaltene Übermaß von Flüssigkeit charakteristisch ist als die Menge freier Flüssigkeit, welche sich in den Gewebspalten und Körperhöhlen ansammelt. Aber auch diese, meist in späteren Stadien auftretende Erscheinung

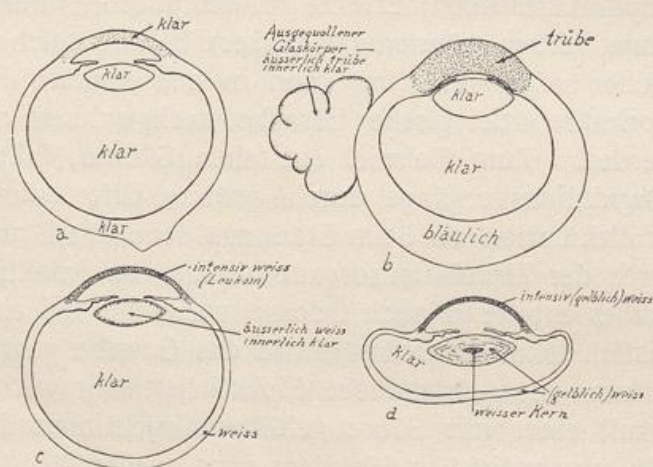


Fig. 31.

Quellung von Schafsäugen nach Martin H. Fischer.

a) norm. Auge; b) in HCl; c) in HCl + Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; d) in HCl + FeCl<sub>3</sub>.

entspricht durchaus der Kolloidtheorie. Die spontane Ausscheidung solcher Flüssigkeiten, welche bekanntlich vielfach reichlich Eiweiß enthalten, erscheint kolloidchemisch als eine verstärkte Synäresis, die direkt zu erwarten ist, falls ein Gel primär reichlichere Wassermengen aufgenommen hat als normal. Ich teilte Ihnen ja mit, daß die Menge ausgeschiedener Flüssigkeit auch bei einer Gelatinegallerte zunimmt mit der Verdünnung derselben.

Bei der Betrachtung der in Säure gequollenen Augen erhalten Sie übrigens das häufige klinische Bild eines Glaukoms mit Kornealtrübung; neben der Schwellung des Augapfels tritt auch eine intensive Trübung der Kornea auf (siehe Fig. 31). Kolloidchemisch gesprochen, handelt es sich hier um eine Säurekoagulation



von Biokolloiden, die durch die gewählten Säurekonzentrationen nicht stärker hydratisiert, sondern gerade umgekehrt dehydratisiert und koaguliert werden. Da die Gewebe aus einem Gemisch sehr verschiedenartiger Kolloide bestehen, so ist ein derartiger doppelter Effekt kolloidchemisch leicht verständlich. Wie ebenfalls Martin H. Fischer ausgeführt hat, treten solche kombinierte Quellungs- und Koagulationsprozesse auf in vielen Fällen von Nephritis<sup>121)</sup>. Auch die Art der therapeutischen Behandlung solcher Fälle durch Einführung von Salzlösungen insbesondere alkalischer Natur, wie sie seit den Fischerschen Untersuchungen vielfach mit dem größten Erfolge vorgenommen worden ist, basiert auf den kolloidchemischen Wirkungen dieser Salze. Die quellungsfördernde und koagulierende Wirkung der in den Geweben befindlichen Säuren wird ebenso wie im Reagensglasversuch durch diese Salze herabgesetzt.

Nur angedeutet sei, daß neuerdings auch die Entzündung als kolloidchemisches Problem behandelt worden ist<sup>122)</sup>, daß die unbekannt Substanz, welche den Kropf hervorbringt, sich zweifellos in kolloidem Zustande befindet<sup>123)</sup>, daß wir in den Immunitätsreaktionen ein schier unübersehbares Anwendungsgebiet haben, in dem die gegenseitigen Sorptionen und Fällungen der Immunkörper unter sich wie mit den Geweben und ihren Bestandteilen eine Hauptrolle spielen, daß verheißungsvolle Ansätze zu einer kolloidchemischen Theorie der Narkose vorliegen<sup>124)</sup> usw. usw. Kurz will ich auch darauf hinweisen, daß eine ganze Anzahl z. B. anorganischer Kolloide zu therapeutischen Zwecken verwendet werden, wie kolloider Schwefel bei Hautkrankheiten, kolloides Quecksilber und Quecksilbersalze bei Syphilis, kolloides Nickel bei Genickstarre und ganz besonders kolloides Silber in der Chirurgie zur antiseptischen Behandlung von Wunden sowie in der inneren Medizin gegen Infektionskrankheiten wie Gonorrhöe, Blennorrhöe usw. In der Augenheilkunde ist das kolloide Silber z. B. fast ganz an die Stelle des früher gebrauchten Silbernitrats getreten usw. Von einer ganz modernen Anwendung kolloider anorganischer Verbindungen will ich Ihnen zum Schluß noch ein paar Worte sagen, das ist die Anwendung von kolloidem Palladiumhydroxydul gegen Fettleibigkeit<sup>125)</sup>. Die Behandlung geschieht durch lokale hypodermale Injektion in die Körperpartien, die man etwas reduziert zu sehen wünscht und soll erfreulicherweise von äußerst angenehmen, sog. euphoristischen Empfindungen begleitet sein. —

Meine Herren, ich muß hier wohl mit der Aufzählung der An-



wendungen der Kolloidchemie auf andere Wissenschaftsgebiete abbrechen. Ich tue dies mit der Hoffnung, daß Sie durch meinen heutigen Vortrag überzeugt worden sind von der Kargheit dessen, was ich Ihnen in einer einzigen Vorlesung bieten kann gegenüber den unzähligen Anwendungen und Anwendungsmöglichkeiten, die es noch gibt und die ich noch nicht berührt habe. Ich glaube, daß jeder von Ihnen mir aus seinem Spezialgebiete sofort ein Problem nennen könnte, das einer kolloidchemischen Bearbeitung fähig ist und das ich nicht mitgenannt habe. Vermutlich ist aber schon heute ein einzelner überhaupt nicht mehr in der Lage, den Reichtum der wissenschaftlichen Anwendungen der Kolloidchemie auch nur in erster Annäherung in seinem ganzen Umfange zu überblicken.



## Die technischen und praktischen Anwendungen der Kolloidchemie. — Schluß.

Meine Herren! Es ist meine Aufgabe, in dieser letzten Vorlesung Ihnen über die Anwendungen der Kolloidchemie auf technischen, industriellen, praktischen Gebieten einen Überblick zu geben. Sie können zunächst die Frage stellen, ob es sich überhaupt lohnt, eine ganze Stunde für die Schilderung solcher technischer Anwendungen der Kolloidchemie zu verwenden. In der Praxis ist der Begriff der Kolloide eigentlich erst in den letzten Jahren ein wenig bekannter geworden. Vielleicht liegt dies aber nur daran, daß die Lehren der Kolloidchemie nur in ganz bestimmten, sehr speziellen technischen Gebieten mit Nutzen anzuwenden sind, so daß die Frage nach einer allgemeineren Bedeutung der Kolloidchemie für die technischen Gebiete also noch offenstünde. Gibt es wirklich genügend viele und genügend wichtige praktische Anwendungen der Kolloidchemie, daß es sich lohnt, einen ganzen Vortrag über dieses Thema zu halten, noch dazu mit dem Zwecke, einen allgemein gehaltenen Überblick über dieses Gebiet zu geben? Nun, meine Herren, ich bitte Sie, mich einen Augenblick bei folgender kleiner Betrachtung zu begleiten:

Die Kleider, die Sie tragen, seien sie nun aus Wolle, Baumwolle oder Seide, bestehen aus typischen tierischen oder pflanzlichen Gelen. Sie sind gefärbt mit Farbstoffen, die jedenfalls in zahlreichen Fällen, wie etwa beim Indigo oder bei den meisten schwarzen Farbstoffen, kolloide Farbstoffe sind. Bei dem Färbevorgang selbst spielen Sorptionsprozesse und andere kapillar- und kolloidchemische Vorgänge, wie sie zwischen dem kolloiden Substrat der Faser und den vielfach kolloiden Farbstofflösungen von vornherein zu erwarten sind, eine große Rolle. Das Leder Ihrer Schuhe stellt wiederum ein tierisches Gel dar, das auf



das engste mit dem Prototyp der Kolloide, der Gelatine, verwandt ist. Das Leder ist gegerbt mit Stoffen, von denen ebenfalls die meisten, wie das Tannin, die Chrombeizen usw., kolloide Lösungen darstellen, und fernerhin ist auch der Gerbprozeß ganz durchsetzt von zahllosen Kolloidvorgängen, wie Dehydratations- und Sorptionsprozessen. Der Stuhl, auf dem Sie sitzen, das Holz, besteht aus Zellulose. Auch diese erscheint in fast allen ihren Abarten im kolloiden Zustande; ich sagte Ihnen ja bereits, daß die kolloiden Quellungs Vorgänge des trockenen Holzes von den alten Ägyptern sogar zum Steinesprengen benutzt wurden. Die Holzteile Ihres Stuhles sind zusammengefügt mit Leim oder mit Metallteilen. Daß der Leim zu den Kolloiden gehört, wissen Sie; Sie werden aber vielleicht erstaunt sein zu hören, daß die Kolloidchemie ganz erhebliche Anwendungen auch auf das Gebiet der Metallurgie gestattet und daß der Stahl eine feste kolloide Lösung ist. Wir kommen darauf noch später zurück. Das Papier, auf dem Sie sich Notizen machen wollen, besteht im wesentlichen aus Zellulose, also wieder aus einem Kolloid. Es ist „geleimt“ resp. mit Wasserglas, Harzsuspensionen usw. verarbeitet worden, d. h. ebenfalls mit kolloiden oder diesen nahestehenden Lösungen. Aber auch die Tinte Ihres Füllfederhalters ist vielleicht eine kolloide Tinte wie die Eisengallustinte, und ebenso ist der Hartgummi Ihrer Füllfeder aus dem notorischen Kolloid des Kautschuks hergestellt — usw. usw.

Meine Herren, ich könnte diese Art von Betrachtungen noch stundenlang anstellen und Ihnen ununterbrochen Kolloide zeigen, denen wir in unserer nächsten Umgebung, denen wir geradezu Schritt für Schritt unter den Dingen des täglichen Lebens begegnen. Vielleicht glauben Sie nun — möglicherweise haben Sie dies schon nach meinem gestrigen Vortrage geglaubt —, daß ich an einer Art Kolloidomanie leide, weil ich anscheinend überall Kolloide sehe. Meine Herren, ich sehe in der Tat beinahe überall Kolloide — nur glaube ich nicht, daß ich darum an einer geistigen Krankheit leide. Es ist einfach eine Tatsache, mit der man sich abzufinden hat: Kolloide gehören zu den allerverbreitetsten, allergewöhnlichsten, alltäglichsten Dingen, die wir kennen. Wir brauchen nur in den Himmel, auf den Erdboden oder uns selbst anzusehen, um Kolloide oder ihnen nächst verwandte Gebilde zu finden, und Sie können den Tag mit einem überaus interessanten kolloidchemischen Prozeß beginnen, nämlich dem Waschprozeß, und können ihn mit einem Kolloid abschließen, indem Sie z. B. die letzte Tasse der kollo-



iden Kaffee- oder Teedispersion zu sich nehmen. Selbst wenn es ein Glas Bier ist, handelt es sich doch um ein Kolloid, und ich möchte mit allem Nachdruck hervorheben, daß ich diese Konstatierungen mit vollkommenem Ernst und mit dem Anerbieten mache, Ihnen in jedem Falle die angegebene kolloide Natur der genannten Gebilde zu demonstrieren.

An der Reichhaltigkeit und Mannigfaltigkeit der technischen und praktischen Anwendungen der Kolloidchemie kann man also wohl nicht zweifeln. Neben der natürlich auch hier auftretenden Schwierigkeit, bei diesem Überfluß von Material eine zweckmäßige Auswahl zu treffen, möchte ich aber noch auf zwei andere Punkte kurz hinweisen, bevor ich mich an meine eigentliche Aufgabe begeben. Die Kolloidchemie im Sinne einer systematisch betriebenen Wissenschaft ist noch sehr jung. Man kann daher nicht erwarten, daß die bewußte Anwendung der wissenschaftlichen Kolloidchemie auf technische Vorgänge schon so weit durchgeführt ist, als es an und für sich möglich wäre. Viele Techniker und Industrielle wissen heute überhaupt noch gar nicht, daß sie jeden Tag mit Kolloiden arbeiten und daher die Ergebnisse der wissenschaftlichen Kolloidchemie für ihre verschiedenen Zwecke anwenden sollten. Diese Erfahrung macht der Kolloidchemiker öfters, wenn er mit Männern aus der Praxis ins Gespräch kommt, was er wie jeder Naturforscher so oft als möglich tun sollte. Ich erinnere mich z. B. eines Gespräches mit einem Ziegelfabrikanten, der sich darüber beklagte, daß zwei Lehmproben trotz praktisch gleicher chemischer Analyse ihm Ziegel von sehr verschiedener Güte ergaben. Ich äußerte die Meinung, daß hierfür vermutlich eine Verschiedenheit des kolloiden Zustandes der Lehmbestandteile verantwortlich zu machen wäre. Seine Antwort war etwa: „Kolloid? Was ist denn das?“ — Unser Gespräch wendete sich dann natürlich den allgemeinen Kennzeichen und Eigenschaften kolloider Stoffe zu, und der betreffende Herr, der somit zum ersten Male über eine ganz fundamentale Eigenschaft seines jahrzehntelang benutzten Materials gehört hatte, gewann ein lebhaftes Interesse an der Kolloidchemie. Jedenfalls wollte er daraufhin die Kolloidzeitschrift bestellen.

Die hier geschilderte Erscheinung ist aber ganz allgemein. In vielen Gebieten der Technik und Industrie, in denen die Kolloidchemie angewandt werden könnte, ist noch der allererste Schritt zu tun: der Hinweis auf die kolloide Natur des betreffenden Materials und die Kennzeichnung der kolloidchemi-



schen Vorgänge, welche für das betreffende technische Problem in Frage kommen. Die Einzelheiten der technischen Prozesse müssen neu definiert werden mit kolloidchemischen Begriffen. Es handelt sich hierbei keineswegs nur um eine Neubenennung alter Dinge. Wenn ich sage, Kautschuk oder Zellulose ist ein festes Kolloid oder der oder jener technische Prozeß ist ein Sorptionsvorgang, so muß ich natürlich die volle Verantwortung dafür übernehmen, daß die betreffenden Stoffe alle Fundamenteigenschaften des kolloiden Zustandes zeigen und daß die vermuteten Sorptionsprozesse den allgemeinen Gesetzen gehorchen, welche die Kolloidchemie für diese Klasse von Vorgängen gefunden hat. Eine solche kolloidchemische Definitionsarbeit ist auch keineswegs immer so offenkundig oder so leicht auszuführen, wie es vielleicht zunächst den Anschein hat, und ist auch heute auf vielen technischen Gebieten noch nicht endgültig durchgeführt. Ich bitte Sie, diesen Punkt im Auge zu behalten, wenn auch ich in den folgenden Ausführungen gelegentlich nur sagen kann: Hier ist ein technisch interessantes Kolloid, wie man an diesen oder jenen Eigenschaften erkennen kann, und dies sind vermutlich die kolloidchemischen Vorgänge, die bei seiner Verarbeitung eine Rolle spielen. Eine eingehende kolloidchemische Analyse, speziell auch eine genauere Abgrenzung zwischen kolloidchemischen und andersartigen Vorgängen ist bisher vielfach nur in beschränktem Umfange in der technischen Kolloidchemie möglich gewesen. Hier liegt noch außerordentlich viel ebenso interessante wie praktisch wertvolle Arbeit für die Zukunft vor.

Sodann möchte ich noch kurz hervorheben, daß ich Ihnen nicht in streng systematischer Anordnung über technische Anwendungen der Kolloidchemie berichten kann, einerseits weil eine rationale Systematik der verschiedenen Industrien usw., soweit mir bekannt, überhaupt noch nicht aufgestellt worden ist, andererseits darum, weil die bisherigen Resultate der technischen Kolloidchemie in sehr unregelmäßiger Weise auf die verschiedenen Gebiete verteilt sind. Ich bitte also um Entschuldigung, wenn die folgenden Betrachtungen in einem etwas losen Zusammenhang untereinander stehen. —

Gestatten Sie, daß ich nach diesen etwas lang geratenen Vorbemerkungen sofort beginne mit der Besprechung von anorganischen Kolloiden in der Technik. Zunächst wird eine ganze Reihe kolloider Elemente in der Technik benutzt, und ich möchte Ihnen einige Beispiele vorführen.



Ein in vieler Hinsicht interessantes, nebenbei ausgesprochen amerikanisches technisches Präparat eines kolloiden Elementes ist der sog. Acheson-Graphit<sup>126)</sup>. Ich zeigte Ihnen dies Präparat schon bei früherer Gelegenheit, und zwar in wäßrigem Dispersionsmittel als „Aquadag“ und in Mineralöl dispergiert als „Oildag“. Diese zwei als Schmiermittel in außerordentlich großen Mengen hergestellten und benutzten Präparate erweisen sich nun bei näherer Untersuchung als typische Kolloide. So gibt z. B. eine verdünnte Lösung des Aquadag ein prächtiges Ultrabild, sie wird durch Zusatz z. B. von Säuren oder Kochsalz ausgeflockt, wie der Inhalt dieses Gefäßes zeigt, zu dem ich vor ca. einer Stunde ein paar Kubikzentimeter Salzsäure hinzugegeben habe (Dem.), die schwarze disperse Phase wandert im elektrischen Felde, worauf ich Sie schon früher aufmerksam gemacht habe usw. Auch dieses technische Kolloidpräparat stellt eine Illustration dar für meine vorhin gemachte Bemerkung, daß vielfach in der Technik mit Kolloiden gearbeitet wird, ohne daß dies den beteiligten Männern sofort bekannt wäre. Dr. Acheson war an die Herstellung seines Präparats nicht gegangen etwa mit der Absicht, kolloiden Graphit herzustellen; wie aus seinen interessanten Adressen über diesen Gegenstand hervorgeht, ist er erst hinterher auf die Ähnlichkeiten und Beziehungen seines Präparats zu den kolloiden Zustandsformen der Stoffe aufmerksam geworden.

Abgesehen davon, daß sich besonders Aquadag wegen seiner intensiven Färbung und seiner leichten Beschaffbarkeit besonders gut zur Demonstration der elementaren Kolloidphänomene (Diffusion, Dialyse, Filtration, Elektrophorese, Koagulation, Adsorption usw.) eignet, ist dies Präparat noch in folgender Hinsicht von großem kolloidchemischen Interesse. Zunächst ist seine Herstellungsweise interessant, von der Dr. Acheson berichtet, daß er sie in der Bibel gefunden hätte, resp. in den dort vorhandenen Berichten über die Methoden der alten Ägypter zur Herstellung besonders guter Ziegel. Letztere benutzten, um einen möglichst gleichmäßigen feinverteilten Ton zu erhalten, Strohinfusionen und ähnliche tanninhaltige Flüssigkeiten. In gleicher Weise verwandte nun auch Acheson technische Tanninlösungen aller Art, um z. B. beim Zermahlen des Graphits ein möglichst hochdisperses und insbesondere ein tunlichst stabiles und konzentriertes Präparat erhalten zu können. Die Wirkung dieser Tanninzusätze ist nun, ganz ähnlich wie beim Tanningold, das ich Ihnen früher zeigte, eine typische Schutzkolloidwirkung. Die



z. B. beim Zermahlen entstehenden hochdispersen und kolloiden Graphitteilchen werden sofort von dem stark hydratisierten Tannin umschlossen und dadurch vor einer Wiedervereinigung zu größeren Komplexen geschützt. Durch die größere Stabilität des Tannins gegenüber Elektrolyten ist aber auch ein Eindampfen dieses Dispersoidgemisches bis zur Form einer Paste möglich, und ebenso wird dieses Schutzkolloid auch bei der technischen Verwendung und bei der hiermit verbundenen Gefahr, mit Elektrolyten in Berührung zu kommen, vermutlich günstig wirken.

Ein zweiter Punkt von erheblichem Interesse ist die Tatsache, daß die Schmierwirkung des Graphits in ausgesprochenem Maße von seinem Dispersitätsgrad abhängt, und zwar parallel mit letzterem zunimmt. Bekanntlich wirkt schon gewöhnlicher grobdisperser Graphit als gutes Schmiermittel, dessen Wirksamkeit durch eine erste Zermahlung, wie wir sie in dem sog. „Gredag“ vor uns haben, deutlich gesteigert werden kann. Weit übertroffen aber werden diese Präparate durch den kolloiden Graphit, so daß wir also wieder eine Funktion haben, bei der eine Eigenschaft, die Schmierwirkung, stetig zunimmt mit steigendem Dispersitätsgrade, wenigstens bis zu kolloiden Größen. Es ist den Technikern unter Ihnen wahrscheinlich bekannt, daß wir über die Theorie der Schmierung, über die Ursachen, welche eine Substanz geeignet machen, die Reibung von Maschinenteilen zu vermindern, noch herzlich wenig wissen. Vielleicht ist das nähere Studium dieser Beziehung zwischen Schmiereffekt und Dispersitätsgrad in heterogenen Schmiermitteln geeignet, auch einiges Licht zu werfen auf die Ursachen, welche manche homogene Flüssigkeiten als Schmiermittel geeignet machen und andere nicht.

Weitere kolloide, technisch angewandte Elemente finden wir besonders bei Metallen. Eine sehr interessante, vom technischen Standpunkte allerdings schon beinahe historische Anwendung besteht in der Verwendung kolloider Metalle zur Herstellung von Glühlampenfäden. Bekanntlich ist es das Ziel des Leuchttechnikers, seine Beleuchtungskörper auf möglichst hohe Temperaturen zu bringen, da sich bei letzteren das Verhältnis der sichtbaren zur unsichtbaren oder Wärmestrahlung stark zugunsten der ersteren verschiebt. Man hat daher schon seit langem versucht, die relativ leicht verdampfenden Kohlenfäden durch die schwer verdampfenden Metallfäden z. B. aus Wolfram, Tantal usw., zu ersetzen. Die hierzu geeigneten Metalle besaßen aber den Übelstand einer großen Sprödig-



keit, so daß sie sich nicht in genügend feine Fäden ziehen ließen. Man ging daher von einem möglichst fein zerteilten, in der Tat typisch kolloidem Pulver dieser Metalle aus, das man ev. unter Zusatz von einem hydratisierten organischen Kolloid zu einer Paste verrieb, welche letztere man durch feine Düsen dann, ähnlich wie etwa bei der künstlichen Seidenfabrikation, zu äußerst feinen Fäden spritzte. Ich bin in der Lage, Ihnen einige solcher gespritzter haarfeiner Wolframfäden zu zeigen (Dem.)<sup>127</sup>).

Von besonderem Interesse ist nun die von Kužel erfundene kolloidchemische Methode zur Herstellung solcher kolloider Metallpulver resp. -pasten. Bei andauerndem intensiven mechanischen Zermahlen von Metallpulvern erhält man zwar bereits einige Prozente von kolloidem Pulver — ich gebe ein wenig von solchem feinst zermahlenen Wolframpulver in ein Filter und gieße destilliertes Wasser drüber, Sie sehen, es läuft eine schwarze Flüssigkeit durch (Dem.) —, immerhin aber ist dieses Verfahren der einfachen mechanischen Dispersion sehr langwierig und sehr teuer. Auf einfachere und billigere Weise erhält man einen kolloiden Metallschlamm, wenn man nach dem Vorgange von Kužel ein Metallpulver wiederholt mit sauren und alkalischen Flüssigkeiten unter Dazwischenschaltung von reichlichen Waschungen mit destilliertem Wasser behandelt. Die Theorie dieser „Anätzungsmethode“ ist die folgende: In der verdünnten Säurelösung löst sich die Oberflächenschicht eines gröberdispersen Teilchens weg und ergibt dadurch ein kleineres Korn. Durch diese Kornverkleinerung wird aber ein Teil des Pulvers auf die für Kolloide charakteristische Korngröße reduziert werden. Würde man die Säure länger einwirken lassen, so würde dieser zunächst kolloide Anteil völlig aufgelöst werden und verschwinden. Daher muß die Säure ausgewaschen und neutralisiert, der kolloid gewordene Anteil aber durch Schlämmen oder Filtrieren von dem noch grobdispersen abgetrennt werden. Durch ständige Wiederholung dieser Prozesse kann dann, wie Sie sehen, allmählich das ganze Pulver in den kolloiden Zustand übergeführt werden.

Wie ich bereits bemerkte, hat man aber inzwischen gelernt, durch Legierung mit anderen Metallen oder durch bestimmte Wärmebehandlung die fraglichen Metalle in einen duktilen Zustand zu versetzen, so daß das genannte Kolloidverfahren von diesen noch einfacheren Methoden in Zukunft wohl ersetzt werden wird.

Kolloide Metalle und ihre kolloiden Verbindungen werden weiterhin vielfach als Färbemittel verwandt. Das Rubin glas



verdankt seine rote Färbung dem kolloiden Gold. Ich kann Ihnen hier drei Proben zeigen, welche Ihnen feste Lösungen von Gold in drei sehr verschiedenen charakteristischen Dispersitätsgraden vorführen (Dem.)<sup>128</sup>). Das erste Präparat ist eine fast klare, nur schwach gelblich gefärbte Glasmasse; es ist dies die Schmelze unmittelbar nach Auflösen des festen Goldsalzes in ihr, wobei eine molekular-disperse, ultramikroskopisch also leere Goldlösung entsteht. Das zweite Präparat ist das Ihnen schon bekannte rote Rubinglas, in dem sich das Gold also in kolloidem Zustande befindet. Die dritte Probe erscheint tiefblau in der Durchsicht und orangebraun in der Aufsicht, fernerhin deutlich getrübt. Dieses Stück rührt von einem verdorbenen Guß her, insofern als hier vermutlich durch zu langes Erhitzen eine Koagulation der roten Goldteilchen zu den relativ grobdispersen blauen stattgefunden hat — ganz genau so, wie ich dies Ihnen in wäßrigem Dispersionsmittel bei der Säurekoagulation des roten Tanningoldes zeigte. Sie sehen aus dieser interessanten Farbenübereinstimmung nebenbei, wie wenig es auf die Art des Dispersionsmittels und wie viel es auf den Dispersitätsgrad bei den Farbvariationen dieser Kolloide ankommt. — Kolloides Silber gibt in Glasschmelzen gelbe und braune Farben, Selenprachtvoll rote und violette usw. Ebenfalls sehr farbkünftig sind die Schmelzen mit kolloiden Metallhydroxyden, wie sie z. B. bei der Herstellung künstlicher Edelsteine verwendet werden. Die künstlichen Rubine verdanken ihre Färbung vermutlich einer kolloiden Chromverbindung, desgleichen die künstlichen Alexandrite usw.

Auf einen besonders interessanten Fall, in dem vermutlich ein kolloides Element als färbende Substanz auftritt, möchte ich noch hinweisen, auf das Ultramarin. Es besteht schon seit langer Zeit eine überaus weitschweifige Diskussion über die Ursachen der Färbung dieses Gemisches von verschiedenen Silikaten, Boraten usw. mit Schwefel oder sehr schwefelreichen Verbindungen, und es sind bis in die neueste Zeit geradezu verzweifelte Versuche unternommen worden, eine „konstitutionschemische“ Aufklärung dieses Farbstoffes zu erbringen. Ich nenne diese Bemühungen verzweifelt, da nicht nur das quantitative Mischungsverhältnis in den Ultramarinen in überaus weiten Grenzen variieren kann, sondern da auch je nach der thermischen Behandlung ungefärbte, graue, gelbe, rote blaue und sogar grüne Ultramarine entstehen können, wie die vorliegenden Proben zeigen (Dem.), für deren Farbnuancen nach den herrschenden Konstitutionsanschauungen jedesmal eine besondere



Konstitution anzunehmen wäre. Der Fall liegt hier ganz ähnlich wie bei den früher besprochenen Photohaloiden. Hinzu kommt aber, daß man blaue und grüne Schwefellösungen erhalten kann einfach durch Einführung von Schwefel in geschmolzenes Kochsalz, in der Boraxperle, in flüssigem Ammoniak, in verschiedenen heißen organischen Flüssigkeiten wie z. B. in Glyzerin usw.<sup>129)</sup>, Tatsachen, die das Auftreten einer speziellen blaugefärbten chemischen Schwefelverbindung komplizierter Konstitution überaus unwahrscheinlich machen. Man ist daher in neuerer Zeit zu dem offenbar richtigeren Schluß gelangt, daß es sich beim Ultramarin wie in den anderen Fällen um Lösungen von hochdisperssem Schwefel handelt, wobei der Dispersitätsgrad dieser Lösungen sich jedenfalls zwischen den molekularen und kolloiden Dimensionen bewegen muß<sup>130)</sup>, und daß die verschiedenen Farben verschiedenen Dispersitätsgraden elementaren Schwefels entsprechen. Von den vielen Momenten, welche für diese Anschauung sprechen, sei noch die vollkommene Übereinstimmung der Herstellung des Ultramarins z. B. mit der Herstellung des Rubinglases oder des blauen Steinsalzes hervorgehoben. Das Salz- und Schwefelgemisch wird zunächst bei hoher Temperatur zusammengeschmolzen, wobei die weißlichgraue oder gelbliche sog. „Ultramarinmutter“ entsteht. Dann erfolgt erst das eigentliche Ultramarinbrennen, das genau wie beim Rubinglas usw. in einem nochmaligen, ev. wiederholten vorsichtigen Erhitzen besteht. Auch hier kann man die erste Schmelze als eine molekulardisperse Lösung auffassen, deren Teilchen beim Anlassen zu gröberdispersen, also zunächst zu kolloiden Teilchen kondensieren. Einen ganz besonders interessanten Hinweis auf die Richtigkeit dieser Anschauung liefert ein mineralogisches Beispiel. Es existiert ein sehr schwefelreiches, kompliziert zusammengesetztes Silikatmineral unter dem Namen Hauyn, das ebenfalls in verschiedenen Farben zwischen farblos, grün und blau auftritt. Es konnte nun gezeigt werden<sup>131)</sup>, daß man farblose Varietäten blau oder grün färben konnte, wenn man sie im abgeschlossenen Rohre zusammen mit Schwefel erhitzt, mit anderen Worten genau denselben Versuch anstellt, der mit Natriummetall zur blauen Färbung des Steinsalzes führt. Schließlich sei auch bemerkt, daß Gründe für die Annahme vorhanden sind, ähnliche feste Lösungen von hochdisperssem Schwefel verschiedenen Dispersitätsgrades als die färbende Ursache der sog. Schwefelfarbstoffe anzunehmen, Farbstoffe, die durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit den verschiedenartigsten organischen Verbindungen in Gegenwart



von Alkali entstehen<sup>132)</sup>. Auch bei diesen Farbstoffen erscheint eingeständenermaßen zurzeit wenigstens eine konstitutionschemische Erklärung hoffnungslos. Übrigens sei noch nebenbei bemerkt, daß sowohl bei den anorganischen wie bei den organischen hochdispersen Schwefelsystemen Alkali dispersitätsfördernd, d. h. peptisierend oder stabilisierend, zu wirken scheint.

Daß schließlich natürliche Gele, wie die wasserhaltigen und gebrannten Eisenhydroxydgele (Terra di Siena, Umbra, gelber und roter Ocker usw.), direkt als Farbstoffe Verwendung finden, ist ja wohl bekannt.

Ich möchte hier anschließen den Hinweis, daß auch bei den verschiedenen graphischen Reproduktionsverfahren und nicht zuletzt auch in der photographischen Industrie sich zahlreiche Anwendungen der Kolloidchemie finden. Die Druckfarben erhalten durch die Beimischung von kolloiden Bindemitteln die für jeden Fall verschiedene optimale Konsistenz, verschiedene Reproduktionsverfahren, wie Lichtdruck, Pigmentdruck, die sog. Stigmatypie usw., arbeiten mit Gelatine und anderen Kolloidgemischen. In der Photographie spielen nicht nur die schon erwähnten Photohaloide eine große Rolle, sondern auch bei der Herstellung der Platten, z. B. bei der Reifung der Emulsionen, beobachten wir kolloidchemische Vorgänge wie bestimmte Dispersitätsverringerungen, welche die optimale „Korngröße“ ergeben, ebenso natürlich bei den verschiedenen Entwicklungs-, Abschwächungs-, Verstärkungs- und Kopierverfahren usw. Diejenigen unter Ihnen, welche sich näher für diese Beziehungen zwischen Photographie, Reproduktionstechnik und Kolloidchemie interessieren, verweise ich auf die zahlreichen Arbeiten von Lüppo Cramer, R. E. Liesegang usw.<sup>133)</sup>. Daß übrigens auch viele Tinten, z. B. die alten Eisengallustinten und die chinesische Tusche, kolloide Lösungen sind, habe ich bereits angedeutet.

Von weiteren Gebieten der anorganischen Industrien, in denen Kolloide eine wichtige Rolle spielen, möchte ich insbesondere nennen die Keramik und die Industrie der hydraulischen Bindemittel. Ton und Lehm bestehen ja zu einem beträchtlichen Teile aus typischen Gelen, insbesondere aus Aluminiumsilikat- und Eisenhydroxydgel, zu denen noch organische Kolloide wie die Humus-säuren usw. hinzukommen. Die Plastizität der keramischen Massen beruht wenigstens zu einem Teil auf ihrem Kolloidgehalt und das „Faulen“ der Tone, der Zusatz von Strohinfusionen, wie



bei den alten Ägyptern, die Behandlung mit Ammoniak usw. geschieht entweder in der Absicht, den Gehalt an Kolloidstoffen zu vermehren oder die vorhandenen Gele stärker zu peptisieren oder zu hydratisieren. Namentlich der Einfluß des Alkalis auf die Eigenschaften keramischer Massen, insbesondere des Tons, spielt nach neueren Untersuchungen eine so große Rolle, daß seine passende Regulierung „geradezu eine Revolution in der keramischen Industrie hervorgerufen hat“, wie mir eine erste Autorität auf diesem Gebiete sagte. Die Wirkung von Alkalien auf Tone äußert sich in einer für die Technik besonders wichtigen Weise durch die sog. „Verflüssigung“ der Tone. Es zeigt sich nämlich, daß ein steifer Tonbrei, der mit bestimmten Mengen von Alkali, ev. mit Zusatz von anderen Salzen, verrührt wird, plötzlich seine Steifheit verliert und zu einer tropfbaren Flüssigkeit wird. Oder aber man kann trockenen Ton mit relativ sehr kleinen Wassermengen zu einer flüssigen oder gut formbaren Masse verwandeln, wenn man statt reinem Wasser eine solche Alkalilösung benutzt. Die große technische Bedeutung dieser Erscheinung liegt nun darin, daß auf diese Weise mit unverhältnismäßig kleineren Wassergehalten gearbeitet werden kann, und daß somit einerseits die Vortrocknung der Rohformen vor dem Brennen schneller vor sich gehen kann, besonders aber daß hierdurch die gefürchteten Sprünge und Deformationen beim Trocknen eingeschränkt werden können. Ferner kann man mit solchen alkalischen Tonmassen große Gegenstände wie etwa Badewannen gießen, was ebenfalls von wesentlichem technischen Vorteil gegenüber der bisherigen Modelliermethode ist usw.<sup>134</sup>).

Die kolloidchemische Erklärung dieses Alkalieinflusses ist etwas verwickelt: Es lagern sich wenigstens drei bis vier verschiedene kolloidchemische Prozesse übereinander. Zunächst wird der Ton, der ein elektronegatives Kolloid ist, durch bestimmte kleine Alkalikonzentrationen peptisiert, d. h. in einen höherdispersen Zustand versetzt und gleichzeitig stabiler gemacht. Es ist dies ein Effekt, den man in ganz analoger Weise auch an anderen negativen Kolloiden, z. B. an Metallsolen usw., beobachtet. Zweitens tritt aber durch Alkali eine Quellung der Aluminiumsilikatpartikeln ein, ein Vorgang, der sein Optimum anscheinend bei höheren Alkalikonzentrationen hat und der weiterhin Zeit braucht. Drittens wirkt das Alkali auf die in technischen Fällen stets vorhandenen organischen Kolloide wie Humussäuren, Tannin usw., Auch diese werden von kleinen Alkalikonzentrationen peptisiert, von größeren jedoch nicht nur



aus der Tonmasse ausgelaugt, sondern vermutlich sogar in einen molekulardispersen Zustand übergeführt. Damit verlieren diese Kolloide ihre günstige Wirkung, die jedenfalls den früher besprochenen „Schutzwirkungen“ hydratisierter Emulsoide sehr nahesteht. Diese drei Prozesse lagern sich übereinander und ergeben so namentlich noch bei Berücksichtigung des Zeitfaktors ein ziemlich kompliziertes Bild der Wirkung des Alkalis auf technische keramische Massen. Beschränkt man sich auf kürzere Versuchszeiten, so verlaufen Peptisation und Viskosität einander entgegengesetzt; der Tonbrei, der mit Wasser aufgeschlämmt am längsten braucht, um sich abzusetzen, der also die dauerhafteste Trübung erzeugt, ist gleichzeitig der flüssigste. Bei längerer Wirkung des Alkalis und bei entsprechender stärkerer Quellung braucht indessen diese Parallelität, die man vielfach zu analytischen Zwecken in der Praxis verwendet, nicht bestehen zu bleiben<sup>135)</sup>.

Die technisch so überaus wichtigen Abbindungsprozesse der hydraulischen Bindemittel (Zement, Mörtel usw.) lassen sich in chemischer Beziehung definieren als Reaktionen zwischen Kalk und Kieselsäure unter gleichzeitiger Bindung ansehnlicher Wassermengen. Es ist dies wenigstens die Hauptreaktion, die in allen hydraulischen Prozessen stattfindet, trotz der großen Verschiedenheit der Beimengungen, die aus mannigfaltigen praktischen Gründen in den einzelnen technischen Sorten hydraulischer Bindemittel enthalten sind. Kalk und Sand, der gewöhnliche Mörtel, zeigen bereits diese Grunderscheinung; beim Zement treten noch Aluminium- und Eisenhydroxyd hinzu. Es ist nicht unsere Aufgabe, die Berechtigung der spezielleren chemischen Annahmen zu untersuchen, die man über die Natur der hydraulischen Bindungsvorgänge gemacht hat, und die z. B. zu der Annahme verschiedenartiger zum Teil kristallisierter Verbindungen (Mono-, Di-, Trikalziumsilikat, Alit, Belit, Celit usw.) geführt haben. Nur möchte ich hervorheben, daß jede ausschließlich chemische Theorie unmöglich diese physikalisch so scharf charakterisierten Prozesse restlos erklären kann. Denn auch zwischen vielen anderen Stoffen finden analoge chemische Reaktionen mit gleichzeitigen Hydratationen statt, ohne daß diese Reaktionsgemische die charakteristischen physikalischen Eigenschaften hydraulischer Bindemittel aufzeigen. Es müssen beim Abbinden des Mörtels oder Zements a priori noch gewisse besondere Prozesse außer den chemischen stattfinden, die für die physikalischen Besonderheiten dieser Reaktionen ver-



antwortlich sind. In der Tat haben nun neuere Untersuchungen solche besondere physikalische Prozesse bei der Abbindung feststellen können, und zwar hat sich gezeigt, daß es sich wiederum um kolloidchemische Vorgänge handelt <sup>136</sup>). Aus dem mikroskopischen Studium der Abbindungsvorgänge war zunächst bekannt, daß bei der Vermischung z. B. von Zement und Wasser um jede Zementpartikel herum zahlreiche nadelförmige Kristalle entstehen, die vermutlich aus Calciumsilikat bestehen, während kleine und große hexagonale Kriställ-

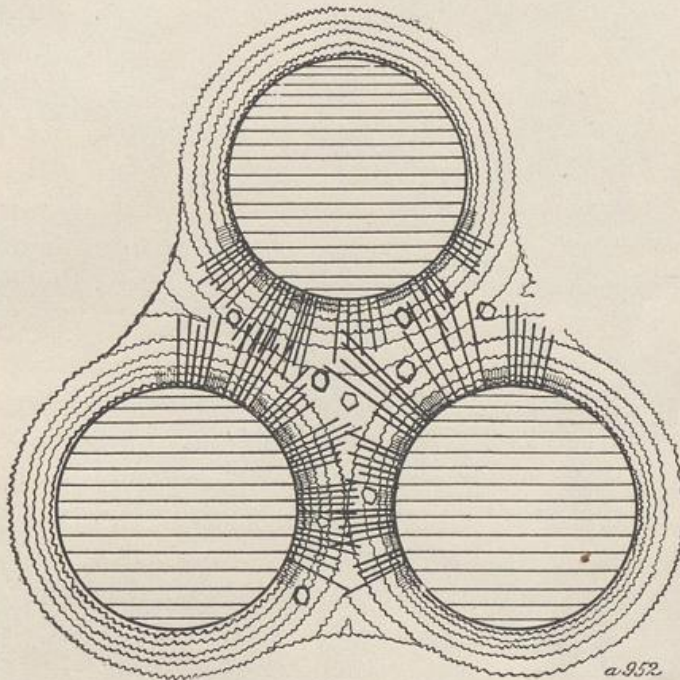


Fig. 32.

Schema der Vorgänge beim Abbinden des Zements nach W. Michaelis.  
Die gekräuselten Linien geben die Umrisse der Gallerte an.

chen (vermutlich aus Trikalziumaluminat und Kalkhydrat) in den Zwischenräumen auftreten. Weiterhin entsteht aber ein Strukturbestandteil, dessen Existenz zwar früher bemerkt worden war, dem aber erst in neuerer Zeit die ihm zukommende Bedeutung zuerteilt worden ist: Um jedes Zementkörnchen herum bildet sich eine Gallerte von Kalksilikat, deren Volum während der Abbindung immer mehr zunimmt, und die schließlich nicht nur die Zwischenräume zwischen den Kristallnadeln, sondern auch zwischen den einzelnen Zementkörnchen ausfüllt. Diese Gelbildung ist aber unzweifelhaft derjenige Prozeß, welcher für die hydraulischen Abbin-



dungsvorgänge charakteristisch ist und die speziellen physikalischen Eigentümlichkeiten dieser Prozesse verständlich macht. Das Gel wirkt wie eine Kittsubstanz nicht nur zwischen den einzelnen Kristallnadeln eines Zementkörnchens, sondern auch zwischen den Kristall-



Fig. 33.

Ultra-Mikrophotographie des abbindenden Zements nach H. Ambrönn. — Man beachte die feinen in einer Gallerthülle steckenden Kristallnadeln.

nadeln benachbarter Partikeln; die Kristalle stecken gleichsam in einer gemeinschaftlichen Scheide aus gallertartiger Substanz (Fig. 32), und diese Tatsache erklärt die bekannte abnorme Festigkeit des Zements, wie sie z. B. durch eine einfache Verfilzung von Kristallnadeln nicht verständlich gemacht werden könnte. Erhöht wird



die Festigkeit schließlich noch dadurch, daß dem Gel durch die natürlich immer noch fortschreitende Hydratisierung in den inneren Schichten der Zementkörnchen andauernd Wasser entzogen oder gleichsam abgesaugt wird. Man kann übrigens diese Gallerte sehr schön durch Anfärben z. B. mit Anthrapurpurinlösung von den übrigen Bestandteilen des Zements abheben. Vielleicht interessiert Sie auch die Photographie eines ultramikroskopischen Bildes eines solchen Abbindungsprozesses, auf der Sie die in der Gelmasse steckenden Kristallnadeln besonders schön sehen (Fig. 33).

Betrachten wir insbesondere mit W. Michaelis die Entstehung eines solchen Gels als das Hauptcharakteristikum der Abbindungsvorgänge, so erklärt sich gleichzeitig eine ganze Reihe technischer Einzelheiten. Damit diese Gelbildung möglichst vollständig erfolgt, muß natürlich genügend Wasser zur Verfügung stehen. Es ist bekannt, daß man z. B. zur Feststellung maximaler Festigkeit von Zementproben diese unter Wasser erhärten läßt. Von besonderer technischer Wichtigkeit ist ferner die Regulierung der Abbindezeit. Man verlangsamt die Abbindung durch den Zusatz organischer quellbarer Kolloide, z. B. von Leim. Die kolloidchemische Erklärung lautet sehr einfach dahin, daß bei Gegenwart von Leim ein Teil des vorhandenen Wassers von diesem gebunden und erst allmählich an das sich bildende Silikatgel abgegeben wird. Umgekehrt soll die Abbindung beschleunigt werden durch den Zusatz von organischen Säuren, wie z. B. Essigsäure; kolloidchemisch würde dies bedeuten, daß der genannte Zusatz die Gelbildung befördert usw.

Von besonderem Interesse und völlig übereinstimmend mit dieser kolloidchemischen Theorie der hydraulischen Abbindeprozesse ist die Tatsache, daß selbst bei einem so einfachen Prozeß wie bei der Hydratation des Gipses nach A. Cavazzi zunächst ein gelatinöses Hydrat des Kalziumsulfats entsteht, das erst sekundär zum Teil auskristallisiert<sup>137</sup>). Daß auch weiterhin bei der Erhärtung des Gipses analoge Verhältnisse vorliegen wie bei der des Zementes usw. geht hervor aus der Verwendung von Leim ebenfalls zur langsameren Erhärtung des Gipses usw.

Ich komme nun zu einem besonders wichtigen technischen Anwendungsgebiet der Kolloidchemie, den Anwendungen in der Metallurgie. Allerdings muß ich vorausschicken, daß die Möglichkeiten, welche die Kolloidchemie für die Erklärung zahlreicher metallurgischer Probleme bietet, heute noch ganz und gar nicht



ausgenutzt worden sind. Und wenn ich im folgenden mir erlaube, Ihnen einige eigene kolloidchemische Gesichtspunkte zur Beurteilung metallurgischer Fragen zu geben, die Sie beim Studium der einschlägigen Literatur nicht finden würden, so wage ich dies nur in der festen Überzeugung, daß die kolloidchemische resp. dispersoidchemische Betrachtungsweise eine ganz außergewöhnliche Zukunft in der Metallurgie haben wird.

Einige bekanntere Probleme kolloidchemischer Natur finden Sie schon bei der Metallgewinnung resp. der Erzaufbereitung. So ist es z. B. bekannt, daß das Gold ton- oder lehmartiger Erdschichten nur außerordentlich schwierig extrahiert werden kann. Das Metall ist in diesen Materialien jedenfalls in sehr hochdispenser Form vorhanden, insbesondere aber durch die gallertartigen Hydroxyde und Silikate des Aluminiums und Eisens so fest gebunden oder umschlossen, daß die gewöhnlichen Auslageverfahren ungenügend sind. Die genannten hydratisierten Kolloide „maskieren“ gleichsam das Gold, ähnlich wie etwa Eisen in Gegenwart resp. in sorptiver Verbindung mit manchen organischen Substanzen „maskiert“ erscheint, d. h. die gewöhnlichen analytischen Reaktionen nicht oder erst nach Zerstörung des organischen Anteils ergibt. Die Nutzbarmachung solcher Erze würde auf eine entsprechende Zerstörung der genannten anorganischen Kolloide resp. auf eine Trennung dieser Sorptionskomplexe herauskommen, ein kolloidchemisches Problem, das anscheinend noch nicht zur Zufriedenheit gelöst ist. Übrigens wird auch relativ reines kolloides Gold z. B. beim Schütteln mit Quecksilber nicht aufgenommen, eine Tatsache, die wohl ebenfalls auf die Schwierigkeiten einer innigen Berührung der kolloiden Teilchen mit der Quecksilberoberfläche zurückzuführen ist.

Andere kolloidchemische Erscheinungen in der Metallurgie finden Sie bei der elektrolytischen Metallabscheidung. Hier ist bekannt, daß die Struktur des elektrolytischen Metallniederschlags weitgehend durch den Zusatz minimaler Mengen organischer Kolloide wie Gelatine, Eiweiß, Dextrin usw., beeinflusst wird. In bestimmten Konzentrationen wirken diese Kolloide im Sinne einer starken Erhöhung des Dispersitätsgrades des elektrolytischen Niederschlags. Statt voluminöser makro- oder mikrokristallinischer Niederschläge entstehen außerordentlich dichte, fein strukturierte Schichten, die einen einheitlichen Glanz zeigen. Man nennt dieses Verfahren daher auch „Glanzgalvanisation“<sup>138</sup>), und man kann sich ein kolloidchemisches Bild von dieser Erscheinung machen, wenn man berück-



sichtigt, daß die genannten Kolloide zu den hydratisierten Emulsoiden gehören oder ihnen sehr nahe stehen. Analog wie das Tannin (oder auch die Gelatine) bei der chemischen Reduktion des Goldes eine hochdisperse Abscheidung begünstigt, können die genannten Zusätze auch bei der elektrolytischen Abscheidung wirken, welche letztere ja ebenfalls ein Kondensationsvorgang ist. Daß auch die Herstellung z. B. von Silberspiegeln ein ganz analoger dispersoidchemischer Prozeß ist, kann hier nur kurz angedeutet werden<sup>139)</sup>.

Die wichtigste Anwendung findet aber die Kolloid- und Dispersoidchemie in der Metallurgie der Legierungen, im besonderen in der Metallurgie von Eisen und Stahl. Bei der Neuheit dieser Betrachtungsweise und der Wichtigkeit des Gegenstands bitte ich hier ein wenig ausführlicher sein zu dürfen.

Es ist Ihnen allen bekannt, daß Metallegierungen, z. B. die verschiedenen Stahl- und Eisensorten, neben einer verschiedenen chemischen Zusammensetzung auch eine verschiedene Struktur besitzen. Jeder kennt den groben Bruch z. B. des gewöhnlichen Gußeisens und die mikroskopische, sogar submikroskopische Struktur z. B. der feinsten Stähle. Es ist auch bekannt, daß bei Konstanz der chemisch-analytischen Zusammensetzung ein und dieselbe Legierung sehr verschiedenartige Strukturen zeigen kann, ja daß schon variierende Temperaturbehandlung, Abschrecken, Tempern usw., ferner aber auch schon mechanische Beanspruchungen aller Art und einfaches Altern verschiedene Strukturen hervorrufen können. Sie können mit anderen Worten von ein und derselben Eisen-Kohlenstofflegierung eine Dispersoidserie von allen Dispersitätsgraden herstellen, zwischen dem Typus eines grobkristallinen Gefüges und dem einer mikroskopisch nicht oder kaum mehr differenzierbaren „festen“ Lösung. Sie können mit anderen Worten eine Dispersoidserie von Eisenkohlenstoff- und auch von anderen Legierungen zusammenstellen, die völlig analog sind den Dispersoidserien des Schwefels, des Kochsalzes und speziell der Kieselsäure-Wasser-Mineralien, wie ich sie Ihnen früher zeigte.

Nun, meine Herren, diese sehr simple, eigentlich jedem geläufige Tatsache, daß man die technischen Metallegierungen in den verschiedensten Korngrößen, nach unserer Nomenklatur: in den verschiedensten Dispersitätsgraden antrifft, gewinnt unter dem Gesichtspunkt der Lehre von den dispersen Systemen eine ganz fundamentale Bedeutung. Ebenso bekannt wie die Tatsache des



verschiedenen Dispersitätsgrades von gleich zusammengesetzten, aber verschieden behandelten Metallegierungen ist nämlich die andere, daß die technischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften eines Metalles weitgehend abhängig sind von der Korngröße der Legierungen. Grobstrukturierte Legierungen sind in der Regel brüchig und unelastisch, während, um mit dem bekannten Metallurgen W. Gürtler zu reden, „das möglichst feinkörnige Material und die Abwesenheit jeder ausgesprochenen und scharf definierten Struktur das Kennzeichen eines mechanisch wertvollen Produktes ist“<sup>140)</sup>. Obgleich nun diese Beziehungen zwischen Dispersitätsgrad und technischen Eigenschaften allgemein anerkannt sind, so ist ihnen doch in der bisherigen wissenschaftlichen Metallurgie keineswegs die Rolle zuerteilt worden, die ihnen nach der Auffassung einiger neuerer Autoren, zu denen ich mich auch zählen möchte, zukommt. Noch heute spielen in dieser Wissenschaft, wie Sie wissen, zwei andere physikalisch-chemische Prinzipien die Hauptrolle: das Phasentheorem und der Begriff der festen Lösungen im Sinne van't Hoff's<sup>141)</sup>, während der Beziehung zwischen Korngröße und physikalischen Eigenschaften gleichsam nur eine korrektive, sekundäre Bedeutung zugemessen wird. Es gibt selbstverständlich zahlreiche Arbeiten, die sich mit dieser offenkundigen Beziehung beschäftigen, wenn schon ihre Zahl von den Untersuchungen über die chemischen Veränderungen bei Variationen der Struktur erheblich übertroffen wird. Es fehlte aber bisher die klare Erkenntnis z. B. von der Größe dieses Einflusses, von der relativen Unabhängigkeit desselben von der speziellen chemischen Zusammensetzung der Gefügebestandteile. Es fehlte, kurz gesagt, der Anschluß an analoge Erscheinungen auf anderen Gebieten, in denen dieselben Beziehungen in einfacherer, allgemeinerer Weise wiedergefunden werden konnten. Dieser Anschluß wird nun in geradezu großartiger Weise durch die Lehre von den dispersen Systemen und die Kolloidchemie geliefert. Denn was ist die Lehre von den dispersen Systemen anderes als gerade die Lehre von den Beziehungen zwischen Korngröße und physikalisch-chemischen Eigenschaften, und was ist denn die Kolloidchemie anderes als die Lehre von einem speziellen Gebiete innerhalb dieser Beziehungen? Und haben wir nicht gefunden, daß der Dispersitätsgrad ein Faktor ist, der noch unvergleichlich viel radikalere Variationen von Eigenschaften bewirken kann, als wir sie auch in den extremsten



Fällen z. B. zweier Stahlsorten finden? Die Kolloidchemie zeigt, daß nicht nur sekundäre Änderungen physikalisch-chemischer Eigenschaften im Gefolge von Variationen der Korngröße auftreten können, sondern daß die Verschiedenheit des Dispersitätsgrades das Hauptmoment ist, welches so verschiedene Systeme wie eine molekulare Lösung und eine grobe Suspension unterscheidet und gleichzeitig miteinander verknüpft. Die Kolloidchemie lehrt, daß die Größe dieses Einflusses in der Metallurgie, zumal zurzeit, gar nicht überschätzt werden kann, da für die weitestgehenden Änderungen der physikalischen Eigenschaften Parallelen in den besser untersuchten Kolloiden mit flüssigem Dispersionsmittel angeführt werden können. Die Kolloidchemie zeigt, daß die Beziehung zwischen Korngröße und Eigenschaften zu den allerwichtigsten und allerweittragendsten Beziehungen gehört, die wir in der neueren physikalischen Chemie überhaupt kennen<sup>142</sup>).

Versucht man nun im einzelnen die verschiedenen Strukturbestandteile der Eisen-Kohlenstoffverbindungen zuerst nach ihrem Dispersitätsgrade zu ordnen, so können wir ausgehen von den drei „Metaralen“: Eisen oder Ferrit ev., in mehreren allotropen Modifikationen, Eisenkarbid (Zementit) und schließlich Kohle. Um mit dem letzteren Bestandteile, dem Kohlenstoff, zu beginnen, so erscheint er in der Dispersoidserie: Graphit, Temperkohle und Härtungskohle. Diese drei Kohlenstoffformen entsprechen in auffallender Weise den drei Haupttypen des Dispersitätsgrades; während der Graphit grobdispers, die Härtungskohle außerordentlich hochdispers, ja nach den herrschenden Ansichten in molekularer fester Lösung auftritt, nimmt die Temperkohle in bezug auf Dispersitätsgrad und physikalisch-chemische Wirkungen eine Mittelstellung ein. Die „Allotropie“ dieser Kohlenstoffformen ist eine Dispersitätsallotropie. Übrigens braucht auch die Härtungskohle noch nicht vollkommen molekulardispers zu sein, sondern steht vielleicht auf dem Übergangsbereich zwischen kolloiden und molekularen festen Lösungen. So erweisen sich die sog. Eggertzschen Lösungen dieser Härtungskohle, wie man sie durch Auflösen von Stahl in verdünnter Salpetersäure erhält, nach eigenen bisher nicht veröffentlichten Versuchen als deutlich kolloide Lösungen; sie dialysieren nicht oder schwach, sind ultramikroskopisch heterogen usw. In analoger Weise tritt auch das Eisenkarbid oder Zementit in sehr verschiedenen Dispersitätsformen auf, als Primärzementit, Segregatzementit, perlitischer Zementit, Anlaßzemen-



tit usw. Hierbei ist der Primärzementit grobkristallinisch, während beim Anlaßzementit unter Umständen eine „fast molekular feine Verteilung“ (W. Gürtler) erreicht werden kann. Auch das reine Eisen, der Ferrit, tritt natürlich in verschiedenen Dispersitätsgraden auf, obschon hier die Verhältnisse durch die nachweisliche Existenz mehrerer Eisenmodifikationen, die im normalen Sinne des Wortes allotrop sind, sehr kompliziert werden.

Neben diesen primären Strukturelementen gibt es nun eine Unzahl sekundärer, die sich aus ihren Kombinationen zusammensetzen. Besonders wichtig sind die Gemische von Kohlenstoff und Ferrit, sowie von Ferrit und Zementit. Aus den vielen Möglichkeiten sei hier nur eine besonders interessante Gruppe von Dispersoiden hervorgehoben, die nicht nur für die Technologie des Stahles besonders wichtig ist, sondern bei der auch bereits eine dispersoidchemische Analyse von anderer Seite, von dem schwedischen Forscher C. Benedicks<sup>143)</sup>, ausgeführt worden ist. Es handelt sich um die Strukturbestandteile, die bei verschieden schneller Abkühlung die bekannte Dispersoidserie: Austenit, Martensit, Troostit, Osmondit, Sorbit, Perlit ergeben. Hierbei stellen nun Austenit und Martensit, ev. als Extrem auch der Hardenit, die höchstdispersen, also jedenfalls molekularen Gemische dar, die bei schnellster Abkühlung gebildet werden, während umgekehrt der Perlit bei langsamer Abkühlung auftritt und sehr charakteristische lamellenförmige Abscheidungen von Zementit enthält, die mikro- und ev. sogar makroskopisch sichtbar, d. h. also relativ grobdispers sind. Zwischen diesen Extremen, z. B. Martensit auf der einen und Perlit auf der anderen Seite, finden sich nun, zuweilen in vollkommenen kontinuierlichen Übergangsstadien, die anderen genannten Metarale: Troostit, Osmondit und Perlit, und Benedicks zog daher den durchaus einleuchtenden Schluß, daß diese Zwischenformen zwischen molekularen und grobdispersen Gemischen kolloide feste Lösungen sind. Im speziellen ergibt sich der Troostit als eine kolloide Lösung von Zementit in Ferrit, während der Perlit das gröberdisperse resp. koagulierte Stadium dieses Zementit-Ferritsols darstellt. Die Annahme solcher kolloider Zwischenformen erscheint aber nicht nur plausibel, sondern geradezu zwingend, wenn man überlegt, daß molekulardisperse und grobdisperse Metarale notwendigerweise bei ihrem Übergang den kolloiden Zustand passieren müssen, und daß die einzige Frage hier nur darin besteht, ob es gelingt, diesen



kolloiden Zwischenzustand zu fixieren. Hierfür sind aber in einem festen Dispersionsmittel und bei den zarten Beeinflussungen, welchen man Metallegierungen aussetzen kann, die denkbar günstigsten Möglichkeiten gegeben. Es sei weiter hervorgehoben, daß der Troostit besonders beim vorsichtigen Erwärmen oder „Anlassen“ von Stählen zum Vorschein kommt, jedenfalls infolge der hierbei stattfindenden Kondensation der im Martensit oder Austenit gelösten molekularen Kohlenstoff- oder Zementiteilchen — völlig analog also der wiederholt besprochenen Kolloidbildung des Goldes, Natriums, Schwefels usw. aus ihren molekularen festen Lösungen beim Erwärmen. Ganz allgemein wird in der Technik der Metalle ja die vorsichtige Hin- und Herbewegung der Temperatur zur Erzielung eines möglichst feinen Kornes benutzt.

Von besonderer Wichtigkeit sind nun aber die Beziehungen dieser verschiedenen dispersen Zustände <sup>145)</sup> der Metalle zu den technischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften der Metalle. Wie schon C. Benedicks hervorhebt, hat man sich seit langem bemüht, zur Erzielung größtmöglicher Elastizität und Zähigkeit technischer Eisenlegierungen möglichst alle ihrer Bestandteile gerade in den kolloiden Dispersitätsgrad zu versetzen. „Eine richtig hergestellte Unruhfeder einer Taschenuhr besteht aus Troostit; es ist erwünscht, daß die Eisenbahngleise hauptsächlich aus Sorbit bestehen; die zähesten Sehnen der Technik, die Stahldrahtseile, sind wie die Sehnen des menschlichen Körpers kolloide Gebilde. Dabei darf nicht vergessen werden, daß das Dispersionsmittel ein deutlich kristallisierter Körper ist, dessen Kristallkörner man sich lange mit voller Bewußtheit bemüht hat, möglichst klein zu erhalten“ (C. Benedicks).

Das Interessanteste hierbei ist wohl die Tatsache, daß wieder einmal bei mittleren, d. h. kolloiden Dispersitätswerten und nicht etwa bei maximaler d. h. molekularer Zerteilung viele der wichtigsten technischen Eigenschaften von Metallegierungen ihr Optimum erreichen. So nimmt zwar die Härte anscheinend stetig zu mit steigendem Dispersitätsgrad, doch erhält ein plötzlich abgeschreckter, austenitischer „glasharter“ Stahl gleichzeitig eine große Sprödigkeit, die einer extremen Härtevermehrung der reinen Eisenkohlenstofflegierungen bald ein Ende setzt. Die Elastizität, die Zähigkeit, die Biegefestigkeit, die Färbbarkeit der Gefügebestandteile durch Jod, Pikrinsäure usw., die Geschwindigkeit der Auflösung in verdünnten Säuren usw. usw. — alle diese und zahlreiche andere



Phänomene erreichen ein Maximum gerade in dem mittleren Dispersitätsgebiet, in dem die kolloiden Metarale, Temperkohle, Troostit, Sorbit usw. das Metallgefüge charakterisieren. Es ist dies ein vollkommener Parallelismus zu den in unserer zweiten Vorlesung besprochenen Variationen z. B. der Farbintensität, der Trübungsstärke, insbesondere aber auch der Viskosität, deren Heranziehen hier von besonderem Interesse ist, Variationen, bei denen sich ebenfalls ein Maximum bei mittleren, speziell kolloiden Dispersitätswerten ergab. Solche Kurven, wie sie z. B. die Variation der Lösungsgeschwindigkeit in der Serie: Martensit, Osmondit, Troostit, Perlit usw. darstellen mit einem Maximum bei den mittleren Gliedern, oder aber die Kurven, welche zeigen, daß beim Gußeisen zwischen einer zu schwachen d. h. zu hochdispersen und einer zu kräftigen d. h. zu groben Graphitbildung ein optimaler Dispersitätsgrad des Graphits in Form von Temperkohle besteht, dem gleichzeitig das Maximum der Biegefestigkeit entspricht <sup>146)</sup> — solche Kurven erscheinen dem modernen Kolloidchemiker wirklich wie gute Bekannte.

Aber noch andere metallurgische Erscheinungen finden ihre kolloidchemischen Parallelen. Gewisse Stahlschmelzen zeigen beim Abkühlen die interessante Erscheinung eines Viskositätsmaximums etwa unterhalb 1700°. Die Schmelze wird in diesem Temperaturgebiet nicht stetig zähflüssiger, wie es normal wäre, sondern zeigt einen starken Viskositätsanstieg und darauf plötzlich wieder eine Verflüssigung <sup>147)</sup>. Es ist dies genau dasselbe Phänomen, das wir bei der kolloiden Entmischung hydratisierter Emulsoide, bei den kritischen Flüssigkeitgemischen, bei den kristallinen Flüssigkeiten, bei den Schwefelschmelzen kennen gelernt haben, und man kann daraus den Schluß ziehen, daß auch in der Stahlschmelze bei den genannten Temperaturen eine hoch- und kolloiddisperse Entmischung stattfindet, die bei tieferen Temperaturen zu einem grobdispersen System führt. Vielleicht entsprechen die sog. pseudoeutektoiden Schmelzen solchen flüssigen Stahldispersoiden von kolloidem Zerteilungsgrad <sup>148)</sup>, ganz ähnlich wie wir nach R. Lorenz ja auch in geschmolzenen Salzen kolloide Lösungen, die sog. „Pyrosole“ haben können. Eine weitere Analogie finden Sie in der Tatsache, daß z. B. graues Roheisen bei deutlich höherer Temperatur schmilzt als es erstarrt <sup>149)</sup>. Ganz genau dasselbe beobachtet man an jeder Gelatinegallerte. Die Erklärung ist in beiden Fällen die, daß während und nach dem Erstarren Aggregation zu größeren Partikeln eintritt, daß aber größere Teilchen, wie wir in der zweiten Vorlesung



besprochen, eine merklich höhere Verflüssigungstemperatur haben als hochdisperse Teilchen. Ferner sei kurz auf die Tatsache hingewiesen, daß bei einem Kohlenstoffgehalt von ca. 0,45 % ein eigentümlicher Umschlag in der Struktur einzutreten pflegt<sup>150)</sup>. Während bei höheren Kohlenstoffgehalten eine sog. Zellstruktur vorherrscht, tritt bei niederen Kohlenstoffgehalten eine sog. Kornstruktur auf. Es kann hier nur angedeutet werden, daß wir vollkommen analoge Strukturverschiedenheiten z. B. bei der Gelatinierung konzentrierter und verdünnter Gelatinelösungen, die etwas Alkohol enthalten, beobachten können<sup>151)</sup>.

Ich möchte diese Bemerkungen über kolloidchemische Beziehungen zur Metallurgie, die wirklich nur eine sehr oberflächliche und unvollständige Skizze bedeuten gegenüber der Fülle der Möglichkeiten, abschließen mit dem Hinweis darauf, daß alle Alterungs-, „Ermüdungs“- und Einformungsprozesse bei Metallegierungen, welcher Art sie auch sein mögen, im Sinne einer allgemeinen Dispersitätsverringerung zu verlaufen pflegen, ein Verhalten, das wir ebenfalls früher als charakteristisch für die Alterungserscheinungen kolloider Systeme erkannt haben. Und ebenfalls ist es für einen Stahl ebenso charakteristisch wie für ein Kolloid, daß schon die geringfügigsten Umstände solche innere Zustandsänderungen hervorrufen, und daß in ihm ebensowenig wie in einem organischen Kolloidgemisch „Ruhe“ herrscht. —

Wir kommen nun zu den nicht minder wichtigen und mannigfaltigen Anwendungen der Kolloidchemie im Gebiete der organischen Industrien und technischen Künste. Es gibt unter diesen Gebiete, die man mit völliger Berechtigung direkt als Kolloidindustrien oder als kolloidchemische Künste bezeichnen kann. Beginnen wir mit den letzteren zuerst, so erscheinen als die wichtigsten: Färberei und Gerberei<sup>152)</sup>. Aus der überreichen Fülle von kolloidchemischen Einzelheiten, die eine nähere Betrachtung dieser Künste zeigt, kann ich hier nur die folgenden allgemeineren Züge hervorheben. Zunächst darf man nicht den Irrtum machen, daß ein Färbe- oder Gerbevorgang in jedem Falle und ausschließlich ein kolloidchemischer Prozeß ist. Färben und Gerben sind komplexe technische Prozeduren, die zwar ein bestimmtes Resultat anstreben, von vornherein jedoch nicht die geringste Voraussetzung machen über die Art der Prozesse, welche zu dem gewünschten technischen Effekt führen. Ein Färbe- oder Gerbeeffekt kann mit anderen Worten auf sehr verschiedene Weise, darunter auch auf



nicht kolloidchemische Weise erreicht werden. Freilich werden kolloidchemische Prozesse stets so lange daran beteiligt sein, als die Färbe- und Gerbesubstrate kolloider Natur sind. Dies ist nun praktisch immer der Fall, denn sowohl die Textilfasern, die „Flotte“, als auch die tierische Haut sind typische Gele oder Gelgemenge. Ebenso aber wie jede beliebige andere chemische Reaktion, an der eine kolloide Komponente teilnimmt, Besonderheiten zeigen muß, die wir eben kolloidchemische nennen, ebenso müssen auch bei den sog. rein chemischen Färbe- und Gerbemethoden — sagen wir z. B. bei einer Oxydationsfärbung mit Kaliumpermanganat oder bei einer Gerbung mit Formaldehyd — die kolloiden Eigenschaften des Substrats eine Rolle spielen. In sehr vielen Fällen kommt aber noch hinzu, daß auch das Farbbad oder die Gerbebrühe eine kolloide Lösung darstellt. In der Tat sind außerordentlich viele organische Farbstoffe in ihren wäßrigen Bädern kolloid gelöst, und dasselbe gilt für die meisten vegetabilischen Gerbstoffe, wie für das Tannin und all die verschiedenen Rindenextrakte, als auch für die mineralischen Gerbmittel wie für das Chromhydroxyd, den kolloiden Schwefel usw. In diesen weitaus häufigsten Fällen finden also Reaktionen zwischen zwei Kolloiden statt, ev. unter Mitwirkung noch weiterer Kolloide, wie z. B. bei den Beizen- oder Lackfärbungen, in denen organische Kolloide wie Tannin oder anorganische wie Aluminiumhydroxyd mit in die Kolloidreaktion eintreten. Bei solchen Kolloidreaktionen pflegen rein chemische Prozesse weit zurückzutreten vor den Sorptionsprozessen mit allen ihren möglichen sekundären Folge-reaktionen, wie wir sie in einer früheren Vorlesung besprochen haben. Wie bei den einfacheren Sorptionsprozessen haben wir auch bei der Aufnahme von Farb- und Gerbstoffen verschiedene einander koordinierte Fälle zu unterscheiden, bei denen einmal die elektrischen Verschiedenheiten zwischen Substrat und Sorbendum, ein anderes Mal die Verhältnisse der Oberflächenspannung, ein drittes Mal chemische Beziehungen die Energiequelle für diese Sorptionen bilden. Es finden sich daher in der Literatur nebeneinander elektrische, mechanische, chemische usw. Färbe- und Gerbethorien, wobei indessen in der Regel der Fehler gemacht wird, diese verschiedenen Theorien in Gegensatz zueinander zu stellen. Wie wir bei der Besprechung der Sorptionserscheinungen sahen, kann der Sorptionseffekt zweifellos auf ganz verschiedene Weise erreicht werden, wobei ein Sorptionsprinzip völlig gleichwertig dem anderen ist.

Bei den Färbevorgängen spielt außer der Sorption, d. h. der



Anreicherung des Farbstoffs in der Flotte, noch die Fixierung desselben auf der Faser eine große Rolle. Der Farbstoff muß irreversibel gebunden werden. Man trifft nun den Irrtum sehr häufig an, daß Sorptionsprozesse nie zu „echten“ Färbungen darum führen können, weil eine Sorption definitionsgemäß stets reversibel sei. Man vergißt hierbei, daß es ganz auf die Intensität der Sorption, d. h. auf die Vollständigkeit der Anhäufung des Farbstoffs an der Sorbenfläche ankommt, ob bei Spülung mit dem reinen Dispersionsmittel etwas von der sorbierten Menge wieder zurückgeht oder nicht. Ist z. B. die Sorption so stark, daß praktisch aller Farbstoff aus dem Färbade aufgenommen wird — und dies ist offenbar die ökonomischste Färbemethode — so kann auch nichts von dem sorbierten Farbstoff wieder in das reine Wasser übergehen, da dieses ja eine noch verdünntere Farbstofflösung darstellt als das beinahe entfärbte Farbad, das mit der an der Faser befindlichen Farbstoffmenge im Gleichgewicht steht. Wenn schon also nur durch Sorption durchaus „waschechte“ Färbungen entstehen können, so finden zweifellos in vielen anderen Fällen im Gefolge der Sorption sekundäre Prozesse, Polymerisationen, Sorptionszersetzungen, direkte chemische Vereinigung zwischen Faser und Farbstoff usw. statt, die ebenfalls zu echten Färbungen führen <sup>153</sup>).

In gleicher Weise folgt auch auf die anfängliche Sorption der Gerbstoffe durch die tierische Haut eine Reihe sekundärer, vermutlich chemischer Prozesse, insbesondere aber auch eine physikalische Zustandsänderung des Substrats, nämlich eine Dehydratation und Koagulation <sup>154</sup>). Durch die mit diesen kolloidchemischen Vorgängen verknüpften Änderungen erlangt das Produkt erst seine technisch wertvollen Eigenschaften.

Kurz erwähnt sei noch, daß sowohl beim Färben wie beim Gerben das Gelsubstrat für eine wirksamere Sorption vorbereitet, z. B. durch Säuren und Alkali hydratisiert und dispergiert wird, daß man durch Zusatz von Salzen den kolloiden Farbstoff auf der Faser zu koagulieren sucht usw.

Industrien, die im wahren Sinne des Wortes Kolloidindustrien genannt werden können, finden wir zunächst in all den verschiedenen Fabrikationszweigen, die mit Zellulose arbeiten. Reine Zellulose selbst ist ein typisches Gel mit prachtvoller ultramikroskopischer Struktur, mit typischen Quellungserscheinungen, ein Gel, das in Lösung gebracht die stark viskosen Lösungen normaler hydratisierter Emulsoide gibt, das aus diesen Lösungen durch Neutralsalze oder Dehydra-



tationsmittel wie Alkohol gefällt werden kann usw. Von besonderem Interesse sind neben den gewöhnlichen reversiblen Quellungserscheinungen reiner Zellulose gewisse Phänomene, die auf irreversiblen Zustandsänderungen des Zellulosegels beruhen. Ich meine hiermit die Prozesse der Pergamentbildung und der Merzerisation. Zunächst quillt Zellulose z. B. als Filtrierpapier oder als Baumwolle in Säuren und Alkalien mittlerer Konzentration ganz genau so wie Gelatine oder Fibrin wesentlich stärker als in reinem Wasser. Bei der Zellulose werden aber durch eine derartige Behandlung außerordentlich schnell Änderungen hervorgerufen, die beim Auswaschen und Austrocknen des Gels das letztere in einem viel höherdispersen, voluminösen Zustand zurücklassen als Pergamentpapier oder als merzerisierte Baumwolle, an denen weiterhin auch parallel mit den kolloiden Zustandsänderungen besondere optische und mechanische Eigenschaften zu bemerken sind. Aber auch in ihren verschiedenen Derivaten und chemischen Verbindungen, ferner in fester kolloider Lösung mit anderen Stoffen zeigt die Zellulose typische Kolloidphänomene. Am berühmtesten sind die Zellulosederivate, die zur Herstellung von künstlichen Gespinnstfasern und künstlicher Seide und zu plastischen Massen Verwendung finden. So geht Alkalizellulose mit Schwefelkohlenstoff (ähnlich übrigens wie Alkaligelatine) eine sehr bemerkenswerte Verbindung ein, die den Namen Viskose erhalten hat. Aus dieser Viskose wird heute der Hauptanteil der künstlichen Seide hergestellt, eine Industrie, deren Produktion jetzt schon jährlich einen Wert von über eine Milliarde Mark haben soll. Wie schon der Name sagt, zeigt die Viskose das Hauptcharakteristikum hydratisierter Emulsoide, die hohe Viskosität, in ausgesprochenstem Maße. Und wie zu erwarten, ist nun der ganze Prozeß der Herstellung von Viskoseseide durchzogen von kolloidchemischen Phänomenen. Die frisch hergestellten Lösungen müssen altern oder reifen, bis sie die optimale Viskosität für den Spinnprozeß erreichen, die Schnelligkeit dieser inneren Zustandsänderung wird durch mannigfaltige Zusätze beeinflusst, der zunächst flüssige Faden muß koaguliert werden, wobei die Patentliteratur eine derartige Fülle verschiedener Koagulationsverfahren enthält, daß die Koagulationsprozesse der Viskose wohl zu den beststudierten Koagulationsvorgängen dieser Art von Kolloiden überhaupt gehören — die weiteren inneren Zustandsänderungen, welche diese Gele durchmachen und die zum Brüchigwerden des Fadens führen, müssen verhindert werden,



die Quellbarkeit in Wasser oder auch in Dampf und die auch damit parallel gehende Schwächung der Faser im Gebrauch muß möglichst reduziert werden —, kurz die ganze Industrie ist eine ununterbrochene Folge kolloidchemischer Prozesse. Zu erwähnen ist ferner, daß auch andere Zelluloseverbindungen resp. ihre Lösungen im gleichen Sinne verarbeitet werden wie z. B. die Lösungen in dem gleichfalls kolloiden Kupferoxydammoniak, daß aber auch aus Gelatinelösungen Seide hergestellt wird, wobei natürlich wieder andere Koagulationsverfahren nötig sind, daß Zelluloseester zu wasserklaren Lacken, z. B. zu Aeroplanlacken, Verwendung finden, und endlich auch zu plastischen Massen der verschiedensten Art<sup>155</sup>). Die berühmteste solcher plastischen Massen ist das Zelluloid, jene eigentümliche und wissenschaftlich noch wenig studierte feste Lösung von Zellulose und Kampfer, dessen Verwendungsart ja bekannt ist. Wegen seiner leichten Entflammbarkeit sind in neuerer Zeit zahlreiche andere plastische Zellulose-derivate in den Handel gekommen, z. B. das Cellon, ein Azetylzelluloseester usw.

Ich möchte hier gleich kurz auf eine Reihe weiterer künstlicher plastischer Massen hinweisen, die ebenfalls kolloide Gele sind. Da wäre zunächst das Galalit zu nennen, welches weiter nichts als koaguliertes und gegen Quellung tunlichst unempfindlich gemachtes Kasein ist. Eine andere auch kolloidchemisch sehr interessante plastische Masse ist das Bakelit, das Kondensationsprodukt von Phenolen in Gegenwart von Alkali und Formaldehyd. Es kann in allen Stadien zwischen einem weichen gallertartigen Produkt und einem spröden, fast steinharten Harz erhalten werden. Das kolloidchemisch Interessante an diesem Fall ist die Tatsache, daß wir es hier mit einem typischen Isokolloid zu tun haben, d. h. mit einem Dispersoid, in dem disperse Phase und Dispersionsmittel polymer zueinander sind. Wir werden gleich auf einen vielleicht noch interessanteren Fall dieser Art zu sprechen kommen.

Eine weitere typische Kolloidindustrie ist die Kautschukindustrie<sup>156</sup>). Schon bei der Bereitung des Rohkautschuks finden wir eine Fülle kolloid- und dispersoidchemischer Vorgänge. Der Kautschuk erscheint als Latex in Form mikroskopischer, sehr zähflüssiger Tröpfchen in einem eiweißhaltigen wässrigen Serum. Ganz analog wie bei der tierischen Milch ist auch hier anzunehmen, daß dieses Eiweiß die Kautschukkügelchen mit einer Sorptionshülle, d. h. mit einer sog. „Haptogenmembran“, umgibt. Dieses Ei-



weiß spielt nach neueren Untersuchungen eine sehr große Rolle nicht nur bei der Koagulation des Latex, sondern auch bei den als „Nerv“ charakterisierten mechanischen Eigenschaften des fertigen Kautschuks. Das Eiweiß scheint in manchen Fällen von der Art des Globulins zu sein, da der Latex besonders durch Kohlensäure und vielfach auch durch destilliertes Wasser koaguliert wird. Beide Verfahren sind aber typische Koagulationsmethoden für Globuline. Auch alle die übrigen sehr verschiedenartigen Koagulationsmethoden des Kautschuks wirken, soweit bekannt, eiweißfällend, so daß die geeignete Koagulation der letzteren das Hauptmoment bei der Latexaufbereitung zu sein scheint<sup>156 a)</sup>. Der Rohkautschuk zeigt in frischem Zustande ausgesprochene „Synäresis“; er sondert ein eiweißreiches Serum ab, dessen Abscheidung von Wichtigkeit ist, um Bakterienwachstum zu verhindern. In organischen Lösungsmitteln zeigt der Rohkautschuk die Ihnen schon vorgeführten typischen Quellungserscheinungen. Erst bei höherer Temperatur und speziell bei mechanischer Nachhilfe geht ein größerer Teil in eine tropfbare Lösung über. An dieser Erscheinung ist jedenfalls das im Rohkautschuk noch erhaltene koagulierte Eiweißgerüst stark beteiligt, das einer Loslösung der einzelnen gequollenen Kautschukteilchen entgegenwirkt. Diese Kautschuklösungen verhalten sich nun in jeder Beziehung wie typische solvatisierte Emulsoide. Sie zeigen enorme absolute Viskositätswerte, einen rapiden Anstieg mit der Konzentration und insbesondere Alterungserscheinungen aller Art. Kompliziert werden die Verhältnisse noch durch die Gegenwart der Eiweißspuren. Durch ihre Anwesenheit erklärt sich vermutlich auch der Befund<sup>157)</sup>, nach dem durch Zusatz von Säuren eine rapide Viskositätsabnahme der Kautschuksole herbeigeführt wird. Weiterhin spielt die Viskosität der Kautschuksole eine wichtige Rolle für die Bestimmung der „Nervigkeit“ des festen Kautschuks. Es hat sich nämlich gezeigt, daß in der Regel einer großen relativen Viskosität ein besonders nerviger Kautschuk entspricht, obschon eine genaue Parallelität nicht besteht und so lange auch nicht erwartet werden kann, als man nicht imstande ist, die so übergroße Sensitivität derartiger Kolloide gegenüber minimalen Beeinflussungen zu kontrollieren.

Von besonderer Wichtigkeit sind nun die Vorgänge der Vulkanisation, jener wichtigen physikalisch-chemischen Änderungen, die beim Erhitzen mit Schwefel oder Schwefelverbindungen vor sich gehen und die dem Kautschuk seine wertvollsten technischen Eigen-



schaften erteilen. Es sind bei diesen Vulkanisationsphänomenen mindestens dreierlei Prozesse zu unterscheiden, erstens die Aufnahme des Schwefels resp. der Schwefelverbindungen, zweitens die Fixierung desselben und drittens die Zustandsänderungen, die das Kautschukgel gleichzeitig mit diesen Prozessen erleidet. Über die Natur des ersten Vorgangs, der Schwefelaufnahme, wird noch in neuester Zeit lebhaft gestritten. Auf der einen Seite wird die Ansicht vertreten, daß es sich um einen typischen Sorptionsprozeß handelt, während auf der anderen Seite das Auftreten solcher Phänomene gänzlich abgelehnt wird. Wieweit die Meinungen über diesen Punkt auseinandergehen, kann vielleicht am besten illustriert werden durch die Tatsache, daß in zwei fast gleichzeitig erschienenen Arbeiten der Verfasser der einen es als eine Selbstverständlichkeit bezeichnete, daß ein Kolloid wie der Kautschuk Sorptionsphänomene zeigt, während der Verfasser der anderen Arbeit zu dem Schluß kam, daß auch nicht ein einziges Moment für das Auftreten von Sorptionsvorgängen bei der Vulkanisation spräche. Da ich nun derjenige gewesen bin, welcher die Sorptionsvorstellungen zuerst in der Theorie der Vulkanisation vertreten habe — obgleich ich diese Tatsache keineswegs für „selbstverständlich“ angesehen habe —, so bekenne ich mich natürlich zu der Ansicht, daß die Aufnahme des Schwefels tatsächlich ein Sorptionsvorgang ist, wie nicht nur aus der Gültigkeit der bekannten Konzentrationsfunktion für die bei verschiedenen Schwefelkonzentrationen gebundenen Schwefelmengen hervorgeht, sondern auch aus den Extraktionsversuchen von D. Spence, die umgekehrt die reziproke Funktion für den freien Schwefel ergaben usw.<sup>158)</sup>. Nach erfolgter Aufnahme des Schwefels durch Sorption findet dann möglicherweise eine chemische Verbindung statt, gleichzeitig aber eine kolloide Zustandsänderung des Kautschuks, deren Endresultat jedenfalls eine Dispersitätsverringerng, eine Polymerisation oder Koagulation des Gemisches darstellt. Von neueren interessanteren Verarbeitungsmethoden des Kautschuks sei noch die Vulkanisation mit Hilfe strahlender Energie, z. B. mit ultraviolettem Licht, erwähnt<sup>159)</sup>, die auch ihre Analogie bei anderen Kolloiden z. B. bei den Eiweißkörpern hat.

Gestatten Sie mir noch einige Worte über den „synthetischen“ Kautschuk, dieses modernste Kind der organisch-chemischen Industrie. Wie Ihnen bekannt sein dürfte, entsteht dieser durch Polymerisation von Isopren, Butadien und verwandten Kohlenwasserstoffen, wobei während dieses Polymerisationsprozesses alle



Stadien zwischen einer nur schwach viskosen Flüssigkeit bis zu einem harten krümeligen Produkt durchlaufen werden. In einem mittleren Stadium erhalten wir das Produkt, das dem natürlichen Kautschuk am ähnlichsten ist. Man kann es z. B. als gelartige Masse mit Alkohol von dem monomeren Ausgangsprodukt trennen, und es ergibt sich somit der synthetische Kautschuk geradezu als Schulbeispiel für ein Isokolloid resp. Isodispersoid. In den ersten Polymerisationsstadien besteht das Dispersionsmittel aus dem monomeren Ausgangsprodukt, in den mittleren und höheren tritt vermutlich ein Umschlag ein in der Art, daß die monomere Komponente in dem Gelgerüst der polymeren Form als Tröpfchen eingeschlossen wird. In den meisten Fällen besitzt das synthetische Produkt nicht die Nervigkeit und die Vulkanisationsfähigkeit des natürlichen, und man hat in richtiger Erkenntnis der Rolle, die das Eiweiß im natürlichen Produkt spielt, durch Einführung von Eiweiß und ähnlichen Kolloiden die mechanischen Eigenschaften zu verbessern versucht. In neuerer Zeit ist das Interesse am synthetischen Kautschuk etwas abgeflaut wegen des enormen Preissturzes, den das natürliche Produkt erfahren hat; ich glaube indessen zu Unrecht. Mir scheint, als wenn das Problem heute nicht mehr darin bestände, das natürliche Produkt zu ersetzen, sondern vielmehr darin, ein wesentlich besseres Produkt auf den Markt zu bringen. Die Sachlage liegt doch eigentlich ähnlich wie bei den Metallegierungen. Auch hier ist man ja nicht stehen geblieben bei der Verwendung von Metallgemischen, welche die natürlichen Schmelzen der Erze unmittelbar ergaben, sondern man hat erst durch mannigfache Behandlung, insbesondere aber durch Zusätze anderer Stoffe die heutigen „edlen“ und zu verschiedenen Zwecken verschieden konstruierten Legierungen geschaffen. Es scheint, als wenn auch für den synthetischen Kautschuk ein zweites chemisch heterogenes Kolloid, z. B. das Eiweiß, ebenso notwendig ist wie für das Eisen der Kohlenstoff, und tatsächlich erscheint mir diese Analogie zwischen Kautschuk und Stahl weit mehr als eine bloße Äußerlichkeit. Durch eine analoge Konstruktion synthetischer „Edelkautschuke“ könnten aber Produkte geschaffen werden, die nicht nur einen wesentlichen technischen Fortschritt bedeuten würden, sondern auch marktfähig wären.

Eine typische Kolloidindustrie ist auch die Seifenindustrie<sup>160</sup>). Die fettsauren Salze, namentlich die technisch wichtigen höheren Homologe erweisen sich wiederum durch Viskosität, Gelatinierungs-



und Quellungsvermögen als emulsoide Kolloide. Besonders interessant und lehrreich für den Kolloidchemiker sind die technischen Aussalzercheinungen der Seifen. Bekanntlich teilt sich die fertiggekochte Seifenlösung — wenigstens bei der Herstellung sog. Kernseifen — bei Zusatz z. B. von Kochsalz in zwei flüssige Schichten, von denen die eine viel Seife und wenig Wasser, die andere neben Glycerin usw. viel Wasser und wenig Seife enthält. Dieser Koagulationsvorgang ist einer der typischsten und im größten Maßstab ausgeführten Fällungen eines hydratisierten Emulsoids. Sie zeigt, daß tatsächlich in solchen Lösungen zwei flüssige Phasen ineinander verteilt sind. — Daß auch bei dem Waschprozeß, wie eigentlich selbstverständlich, kolloidchemische Vorgänge aller Art, insbesondere wieder Sorptionserscheinungen, eine große Rolle spielen, kann ich hier nur andeuten <sup>161)</sup>.

Selbstverständlich ist auch die Industrie der Stärke, des Leims, der Klebe- und Appreturmittel durchsetzt von kolloidchemischen Prozessen. Auf die Beziehungen zwischen der Wirkung der Schmiermittel und der Kolloidchemie bin ich schon im Anfange der heutigen Vorlesung zu sprechen gekommen.

Ein weites Feld technischer Anwendungen der Kolloidchemie finden wir in der Nahrungsmittelchemie. Schon in der Zuckerindustrie treten kolloidchemische Probleme auf bei der Trennung des Zuckers von den kolloiden Begleitstoffen, bei der Diffusion und Dialyse usw. Es liegen hier technische Fragen vor, durch deren Lösung, wie man mir hier besonders in Amerika erzählt hat, große Reichtümer gewonnen werden könnten. So werden gewisse Rohrzuckermelassen mit erstaunlich großen Zuckergehalten als Viehfutter usw. verkauft, einfach darum, weil man den Zucker bisher noch nicht von seinen kolloiden Beimengungen hat befreien können. Es liegen hier jedenfalls Sorptionsverbindungen zwischen pektinartigen Substanzen und dem Zucker vor und das kolloidchemische Problem bestände in der Zerstörung dieser Verbindung. In der öffentlichen Nahrungsmittelchemie werden kolloidchemische Methoden zur Feststellung von Verfälschungen gebraucht. Ich erwähnte bereits die Leysche Silberprobe zur Unterscheidung von natürlichem und künstlichem Honig, eine andere Methode zum Nachweis von Agarzusätzen zu Obstgelees und Marmeladen beruht auf dem deutlichen Einfluß solcher Zusätze auf die Form und Struktur von Liesegangschen Ringen in diesen Gallerten <sup>161a)</sup>. Aber auch die Herstellung unserer Nahrungsmittel ist weitgehend eine kolloidchemische Angelegenheit. Das Backen des Brotes beruht



auf der Bildung von Stärkegallerten bestimmter Struktur, das Altbackenwerden desselben ist eine innere Zustandsänderung dieses Stärkegels, die sich zusammensetzt aus Verringerung des Dispersitätsgrades, Dehydratation und Synäresis<sup>162</sup>). Die Synäresis des alternden Brotes nehmen Sie deutlich wahr, wenn Sie dasselbe vor Verdunstung geschützt in einer Blechkapsel aufbewahren. Das Brot fühlt sich nach ein bis zwei Tagen feucht an, obgleich ja von außen keine Feuchtigkeit hinzutreten kann. Die Feuchtigkeit stammt in der Tat aus dem Innern des Brotes; das alternde Gel vermag nicht mehr soviel Wasser zu halten, durch Synäresis wird das Wasser frei gesetzt und an die Oberfläche gebracht; durch kurzes Erhitzen kann — genau wie bei einer synäretischen Gelatinegallerte — das Wasser wenigstens teilweise wieder aufgenommen werden und damit der frühere Zustand zum Teil wiederhergestellt werden. Überhaupt ist Synäresis bei unsern Nahrungsmitteln eine sehr häufige Erscheinung. Die zunächst vollkommen homogene Gallerte der frischen sauren Milch scheidet sehr bald ein relativ enormes Quantum synäretischen Serums (Molken) aus. Ein frisch gebratenes Steak sezerniert ebenfalls trotz sorgfältiger allseitiger Koagulation einen Teil seines Saftes usw. Weitere kolloidchemische Vorgänge in der Nahrungsmittelchemie finden wir z. B. bei der Verwendung von Gelatine zur Herstellung von Sahneneis, bei der das Kolloid als Schutzkolloid für das sich ausscheidende Eis wirkt, diesem einen relativ hohen Dispersitätsgrad und dem Produkt damit die gewünschte Konsistenz gibt<sup>163</sup>), bei der Herstellung von Majonaisse und Saucen aller Art usw.; Sorptionserscheinungen beobachten wir, wenn der Salzgehalt einer Fleischbrühe schon dem Geschmack nach deutlich abnimmt, falls man etwa ungesalzene Reis hineinlegt, oder falls die Hausfrau die versalzene Suppe durch Einrühren und Koagulieren eines Eies wieder schmackhafter zu machen sucht usw. Die Kochkunst ist geradezu eine kolloidchemische Kunst. Aber auch Kaffee und Tee sind kolloide Lösungen, von denen man namentlich den ersteren sehr schön zu Demonstrationsversuchen über Diffusion, Dialyse, Elektrophorese, Ultramikroskopie, Koagulation, Sorption usw. verwenden kann, und Wein und Bier sind ebenfalls in mehrfacher Hinsicht interessante kolloide Lösungen<sup>164</sup>). Die Kolloide des Biers sind z. B. ausgesprochen positiv geladen, ihr Kolloidgehalt bestimmt die „Schaumfähigkeit“ und „Vollmundigkeit“. In neuerer Zeit hat ein ganz spezifisch kolloidchemisches Bierproblem gerade in Amerika besonderes Interesse erregt. Da die



Amerikaner die Gewohnheit haben, dieses Getränk bei einer Temperatur von ca.  $0^{\circ}$  zu sich zu nehmen, ergeben sich häufig getrübte Biere, weil die kolloiden Eiweißstoffe bei dieser Temperatur häufig ausfallen. Durch Beigabe von hydratisierenden Zusätzen z. B. von Milchsäure oder aber von kleinen Mengen proteolytischer Fermente gelingt es, die Eiweißteilchen so stark zu hydratisieren, daß bei der genannten Temperatur die erwähnte Ausflockung unterbleibt. Auf den Kolloidchemiker macht diese Methode der Bierverbesserung einen gewissen amüsanten Eindruck, darum, weil die genannten Stoffe gerade diejenigen sind, welche für die pathologischen Erscheinungen des Ödems verantwortlich gemacht werden, wie wir in unserer letzten Besprechung gehört haben. Die Amerikaner trinken also „ödematöses“ Bier.

Vielleicht kann ich auch hier noch erwähnen, daß in den Industrien des Teers, des Erdöls usw. zahllose disperse Systeme des verschiedensten Dispersitätsgrades, Emulsionen, Nebel usw. auftreten, deren Zerstörung oder Vermeidung zu den schwierigsten und wichtigsten Problemen dieser Industrien gehört.

Auch bei der Margarinefabrikation haben die verschiedenen Verfahren des Emulgierens und Stabilisierens der entstandenen Emulsionen erhebliches kolloidchemisches Interesse. Überhaupt sind die Beziehungen, welche die mannigfaltigen technischen Verfahren des Zerkleinerns, Schlämmens, Klärens, Diffundierens, Filtrierens usw. zu den Methoden zur Herstellung von Kolloiden, zur Erkennung des verschiedenen Dispersitätsgrades usw. haben, so offenkundige, daß ich mich auf die Anführung beschränke.

Auch zur Bekämpfung der Staub- und Rauchplage werden dispersoidchemische Verfahren benutzt. So beruht das Prinzip des neueren bekannten Cottrellverfahrens zur Beseitigung von Staub und Rauch auf der uns wohlbekannten Erscheinung der Elektrophorese disperser Teilchen. Wenn Sie schließlich nun hören, daß ein großer Teil des Schmutzes in Abwässern, in städtischen Wässern sogar 50—60 % des festen Rückstandes sich in kolloidem Zustande befindet, so daß natürlich auch kolloidchemische Methoden zur Abwässerreinigung benutzt werden müssen — so kann man beinahe den Schluß ziehen, daß alles auch in der Kolloidchemie endet.



Meine Herren, auch ich möchte hier meine Ausführungen über die technischen Anwendungen der Kolloidchemie und damit auch die ganze Reihe von Betrachtungen beenden, die wir über diese neue Wissenschaft und ihre Anwendungen angestellt haben. Wenn mir nichts anderes gelungen sein sollte, so hoffe ich Ihnen doch wenigstens die folgenden Eigentümlichkeiten der reinen und angewandten Kolloidchemie nähergebracht zu haben, die deutlich hervorzuheben mein ganz besonderer Wunsch war: die Neuheit, die überwältigende Reichhaltigkeit und die unerschöpfliche Anwendbarkeit der Kolloidchemie. Ich glaube, daß diese drei Eigenschaften uns das Recht zugestehen, von der Kolloidchemie als von einer selbständigen Wissenschaft zu sprechen, deren systematischer Ausbau und deren Unterricht einen erheblichen wissenschaftlichen und technischen Fortschritt verspricht.

Vielleicht drängt sich Ihnen aber im Rückblick auf meine Ausführungen folgender Gedanke auf: Wenn es wahr ist, daß hier eine Wissenschaft vorliegt von einem so ungewöhnlichen Reichtum an Phänomenen und Ideen und von so vielseitiger und weittragender Anwendbarkeit — ich setze vielleicht etwas unbescheiden voraus, daß Sie diesen Eindruck gewonnen haben —, wenn dies alles wahr ist, woher kommt es, daß wir nicht schon lange eine Kolloidchemie haben? Woher kommt es, daß diese Wissenschaft, die sich zum Teil doch auf ganz gewöhnliche, alltägliche Dinge bezieht, erst seit wenigen Jahren systematisch betrieben wird, warum ist unsere Aufmerksamkeit erst jetzt auf die Kolloide und ihre Eigenschaften gerichtet worden?

Meine Herren, ich glaube, die Antwort auf diese Frage liegt im folgenden: Physik und Chemie haben sich bis vor kurzem ganz vorwiegend beschäftigt entweder mit den Eigenschaften der Materie in Masse, mit Kristallen, großen Flüssigkeitsmengen usw. — oder aber mit den kleinsten Bausteinen der Materie, mit Atomen und Molekülen. Wir wissen relativ viel über die Eigenschaften größerer Objekte, und wir reden jedenfalls sehr viel auch über die Eigentümlichkeiten von Molekülen und Atomen. Dieser historischen Entwicklung unserer Naturerkenntnis entsprechend haben wir uns gewöhnt, die Eigenschaften aller Naturgebilde zu betrachten entweder vom Standpunkt unserer Kenntnisse über die Materie in Masse, oder aber von dem Gesichtspunkt unserer Molekular- und Atomtheorien. Wir haben bis vor kurzem völlig übersehen, daß es zwischen Materie in Masse und Materie in Mole-



külen noch ein ganzes großes Erscheinungsgebiet, ja eine ganze Welt von merkwürdigen Phänomenen gibt, die wir weder bei den Erscheinungen der Materie in Masse, noch bei denen der Moleküle wiederfinden. Wir haben nicht gewußt, daß ein solches Zwischenreich existiert, in das so außerordentlich zahlreiche Naturgebilde gehören, und wir haben schließlich nicht gewußt, weder, daß der Dispersitätsgrad einen so erheblichen Einfluß auf die Eigenschaften eines Gebildes hat, noch daß so viele Eigenschaften gerade in dem kolloiden Dispersitätsgebiete einen ausgezeichneten Wert, ein Maximum oder Minimum erlangen. Erst jetzt wissen wir, daß jedes Gebilde ganz besondere Eigenschaften annimmt und ganz eigentümliche Erscheinungen zeigt, wenn seine Teile gerade so klein sind, daß wir sie nicht mehr mit dem Mikroskop unterscheiden können, aber andererseits wieder zu groß sind, um als Moleküle gedeutet zu werden. Erst jetzt ist uns die Bedeutung dieser speziellen kolloiden Dimensionen klar geworden.

#### **Die Welt der vernachlässigten Dimensionen**

— so können wir dieses Zwischenreich der Kolloide nennen.

Sollten Ihnen schließlich einige meiner Ausführungen unvollständig oder unklar erschienen sein, so bitte ich, dies nicht etwa als ein Charakteristikum der Kolloidchemie anzusehen, sondern mir persönlich zuzuschreiben. Die Lehre mag vollkommen sein, niemals ihr Jünger.



## Anmerkungen.

### I.

<sup>1)</sup> Dem Verfasser stand eine große Reihe von festen Kolloidpräparaten zur Verfügung, die nach dem Paalschen Verfahren mit Hilfe von Schutzkolloiden hergestellt waren. Durch einfaches Auflösen weniger Körnchen, ev. mit Erwärmen, gelangt man zu prächtigen und dauerhaften Demonstrationslösungen. Außer Metallen, Metalloiden, Merкуроchromat, Mangansuperoxyd usw., die in der genannten Form erhältlich sind, kann man noch kolloides Eisenhydroxyd (Ferrum oxydatum dialysatum), kolloiden Kohlenstoff sowohl in wäßrigem Dispersionsmittel als auch in Mineralöl (Tusche, Aquadag und Oildag nach Acheson), ferner viele kolloide Farbstoffe, wie Kongorot, Benzopurpurin, Nachtblau, Alkaliblau usw., käuflich erhalten. Sehr leicht sind auch alle kolloiden Metallsulfide herzustellen, wenn man mit sehr verdünnten Lösungen in Gegenwart von einer Spur von Gelatine arbeitet, desgleichen kolloides Berlinerblau, Jodsilber ( $KJ + AgNO_3$ ) und Kieselsäure ( $Na\text{-Silikat} + HCl$ ). Durch einfaches Auflösen, ev. Erhitzen, erhält man ferner die Vertreter der sog. hydratisierten Emulsoide von der Art der Gelatine: Agar, Stärke, Gummiarabikum, Serumalbumin, Kasein (Auflösen in verdünnter Lauge), Kautschuk usw. Auch Kollodium, Viskose usw. sind leicht erhältlich oder herstellbar. Über die einfache Herstellung von rotem und blauem kolloiden Gold vgl. weiter unten im Text.

<sup>2)</sup> Das „milchige“ kolloide Kochsalz wurde nach dem Verfahren von C. Paal hergestellt (siehe z. B. The Svedberg, „Herstellung kolloider Lösungen“, Dresden 1909 S. 346 ff.). Sehr viel einfacher und schneller ist die Methode von L. Karczag (Biochem. Zeitschr. **56**, 117 [1913]), die insbesondere zu schönen „gallertartigen“ Kochsalzkolloiden führt. Nach den Erfahrungen des Verfassers wählt man am einfachsten Thionylchlorid und Natriumsalicylat, die bei gegenseitiger Substitution Kochsalz und einen komplizierten flüchtigen Thionylester ergeben. Man trägt in ein Reagenrohr mit einigen Kubikzentimetern Thionylchlorid einfach das feste, möglichst vorher



getrocknete Natriumsalizylat ein und läßt es sich auflösen bei vorsichtigem Erwärmen. Schon bei etwa  $\frac{1}{2}$  g Salz auf ca. 5 ccm der Flüssigkeit ergibt sich beim Erkalten nach ein bis zwei Stunden eine prächtige glasklare und feste Gallerte, die in ausgezeichneter Weise die sog. Christiansenschen Brechungsfarben zeigt (z. B. grün bei Aufsicht, rötlich bei Durchsicht usw.). Diese Gallerten halten sich im geschlossenen Rohr einige Wochen fast unverändert, während bei Benutzung von Benzol, Ligroin usw. als Verdünnungsmittel das Kolloid sehr viel schneller durch Auskristallisation des NaCl zerstört wird.

<sup>3)</sup> Nach dem Vorgange von G. Malfitano stellt man sich Kollodiumhülsen dadurch her, daß man reine Reagensröhren in Kollodium taucht, durch Drehen (etwa wie beim Glasblasen) eine gleichmäßige Schichtdicke während des Verdunstens herstellt und das ausgetrocknete Häutchen abstreift. Auch durch Ausgießen von Erlenmeyerfläschchen usw. können Dialysatoren hergestellt werden. Jeder, der mit diesen Verfahren gearbeitet hat, weiß, daß es sich um relativ delikate Operationen mit einer ganzen Reihe kleiner technischer Kunstgriffe handelt. Die zu einem Stück zusammengesweißten Pergamenthülsen von Schleicher und Schüll sind für kolloidchemische Zwecke zwar sehr handlich (sie reagieren gelegentlich sauer, sind daher vor dem Gebrauche auszukochen), indessen ziemlich kostspielig. Sehr viel einfacher und billiger ist aber die im Text angedeutete Tränkung von Filtrierpapierhülsen mit Kollodium, da letztere in fast beliebigen Größen leicht und verhältnismäßig billig erhältlich, vor allen Dingen aber mechanisch außerordentlich dauerhaft sind. Sie eignen sich u. a. auch für Osmometer.

<sup>4)</sup> In der Tat entsprechen die in neuerer Zeit auf die verschiedensten Energiearten und Energiekombinationen ausgedehnten Quantenvorstellungen in weitestgehendem Maße dem Begriff der dispersen Systeme mit dem einzigen Unterschiede, daß unter „Quanten“ in der Regel maximaldisperse Einheiten bezeichnet werden.

<sup>5)</sup> Natürlich wird der Vortragende dieses und die folgenden Schemata nicht jedesmal neu schreiben oder zeigen, sondern vielmehr die allmähliche Entwicklung dieser allgemeinsten Systematik der dispersen Systeme an ein und demselben Diagramm an der Tafel vorführen.

<sup>6)</sup> Siehe J. Amann, Kolloid-Zeitschr. 8, 197 [1911].

<sup>7)</sup> Die beschriebene Methode zur Herstellung roter beständiger



Goldsole hat die besondere Eigentümlichkeit, daß sie tatsächlich „immer geht“, wenn man mit neutralisiertem Goldchlorid und genügend großen Verdünnungen arbeitet. Tritt beim Erhitzen, speziell Kochen, die rote Färbung nicht sofort ein, so kann man abwechselnd Tanninlösung und Goldchlorid zugeben, ohne daß die endgültige Rotfärbung beeinträchtigt wird. Zu erwähnen ist noch, daß die heiße Lösung nicht sofort mit kaltem Wasser verdünnt werden darf, da hierbei oft die kirschrote Farbe in Violett umschlägt. Nach dem Erkalten beeinträchtigt Verdünnung die Farbe nur wenig. Diese sichere Methode zur Herstellung roter Goldsole (der Verfasser hat den Versuch außerordentlich oft, mit den verschiedensten Präparaten und, wie gesagt, gelegentlich auch mit Wasserleitungswasser stets mit positivem Erfolg ausgeführt) scheint in der Literatur noch nicht beschrieben worden zu sein. Ihr Erfolg beruht jedenfalls darauf, daß das Tannin nicht nur als Reduktionsmittel, sondern gleichzeitig zu einem gewissen Betrage auch als Schutzkolloid wirkt.

<sup>8)</sup> Auch diese Methode „geht immer“. Ein kleines Kriställchen, aufgelöst in ca. 20 ccm Wasser, gibt meist schon eine genügend stark reduzierende Lösung.

<sup>9)</sup> Zur Demonstration eignen sich besonders gut größere Zylinder oder parallelwandige biologische Präparatengläser, welche von hinten mit einer Glühlampe erleuchtet werden, die durch weißes Glas oder Papier hindurchscheint.

<sup>10)</sup> Da die gesättigte Ferrozyankaliumlösung viel weniger Salz enthält als die entsprechende Eisenchloridlösung, müssen die beiden Flüssigkeiten ungefähr in einem Verhältnis von 2 : 1 gemischt werden. Man gießt das Eisenchlorid zweckmäßig in die Zyanidlösung, nicht umgekehrt.

<sup>11)</sup> Siehe P. P. von Weimarn, Kolloid-Zeitschr. **2** [1907, 1908], ferner „Zur Lehre von den Zuständen der Materie“. Dresden und Leipzig 1914. Verlag von Th. Steinkopff. — Es sind nicht alle der im Original vorhandenen Niederschlagsbilder reproduziert worden. Natürlich sind beim Vortrag tunlichst Diapositive zu projizieren.

<sup>12)</sup> Dem Verfasser wurde die oben skizzierte außerordentlich handliche Anordnung im Laboratorium von Prof. Dr. J. Stieglitz (University of Chicago) zur Verfügung gestellt.

<sup>13)</sup> Kolloidsynthese durch Bestrahlung: Wo. Ostwald, Grundriß d. Kolloidchemie. 1. Aufl. 1909 S. 302 ff.; The Svedberg, Kolloid-Zeitschr. **6**, 129, 238 [1910]; durch Abschrecken einer Schmelze



von Vanadinsäure; E. Müller, Kolloid-Zeitschr. **8**, 302 [1911]; über die Herstellung von Kolloiden durch Zerreiben, vgl. z. B. Wo. Ostwald, Grundriß der Kolloidchem. 1. Aufl. S. 292 ff. [1909]; C. Benedicks, Koll. Beih. **4**, 260 [1913] (Herstellung von kolloidem Gold durch Zerreiben schon im 17. Jahrhundert); ferner insbesondere G. Wegelin, Koll. Zeitschr. **14**, 65 [1914].

## II.

<sup>14)</sup> Siehe die Monographie von S. Odén (Der kolloide Schwefel, Upsala 1913).

<sup>15)</sup> Über einige Beobachtungen an sehr hochdispersen Schäumen siehe z. B. Wo. Ostwald (Kolloid-Zeitschr. **1**, 333 [1907]).

<sup>16)</sup> Eine Demonstration der Brownschen Bewegung pflegte der Verfasser gleichzeitig mit der Demonstration ultramikroskopischer Apparate vorzunehmen, die sich diesem Vortrage anschloß.

<sup>17)</sup> Es ist bisher in der Literatur kaum in Betracht gezogen worden, daß der Zusatz eines Neutralsalzes oder Alkohols usw. zu einem hydratisierten Kolloid in zweierlei, einander entgegengesetzter Weise wirken kann. Durch Dehydration der Teilchen erhöht ein solcher Zusatz zunächst den Dispersitätsgrad, und erst sekundär ergibt sich durch Agglomeration der Teilchen eine Dispersitätsverringernng, die ev. zur Koagulation führt. Durch diese doppelte Wirkung solcher Zusätze, eine Wirkung, die nach unveröffentlichten Versuchen des Verfassers auch zeitlich in erheblichem Maße in ihre Einzeleffekte zerlegt werden kann, erklärt sich z. B. die bisher unverstandene oben erwähnte Tatsache, daß Eiweißlösungen gegen verdünnte Salzlösungen leichter diffundieren als gegen destilliertes Wasser (Literatur bei Wo. Ostwald, Grundriß, 3. Aufl., S. 275), ferner die Tatsache, daß bei kolloiden Farbstoffen wie Kongorot bei Salzzusatz zunächst eine Gelbfärbung und erst später kurz vor dem Ausfallen eine Rot- und Violettfärbung eintritt usw. Auch die bisher ebenfalls noch nicht verstandene notwendige Gegenwart großer Neutralsalzmengen zur Kristallisation von Eiweißstoffen erklärt sich durch den bei hydratisierten Kolloiden zunächst dispersitätsverringernnden Einfluß der Neutralsalze. Denn es erscheint plausibel, daß die kristallinen oder vektorialen Kräfte der Teilchen aufeinander um so besser in Wirkung treten können, je weniger sie durch die indifferenten gebundenen Lösungsmittelmengen in ihrer Berührung gehindert werden.



<sup>18)</sup> Siehe The Svedberg (Zeitschr. f. physikal. Chem. **67**, 105 [1909]).

<sup>19)</sup> Die einfachste Anordnung für einen solchen Ultrafiltrationsversuch ist wohl die von Schoep angegebene (Koll.-Zeitschr. **8**, 80 [1911]). Zur Beschleunigung der Ultrafiltration kann man Trichter mit Kollodiumsack noch mit einem Gummistopfen in eine Absaugflasche stecken, in der man durch den seitlichen Stopfen mittels der Wasserstrahlpumpe einen Unterdruck herstellt (siehe die Figur im Text).

<sup>20)</sup> Blutserum ist nach F. Bottazzi im frischen Zustande praktisch optisch leer; siehe Wintersteins Handbuch der vergleichenden Physiologie **1**, 145 ff.

<sup>21)</sup> Eine Kieselsäurelösung ohne merkbaren Tyndallkegel beobachtete z. B. C. O. Weber, Chemistry of India Rubber, 3. Aufl. 1909, 74.

<sup>22)</sup> Der Tyndallkegel in einer ungefähr gesättigten Rohrzuckerlösung gehört zu den allerbesten Demonstrationsphänomenen dieser Erscheinungen überhaupt, die dem Verfasser bekannt sind. Die intensive gleichmäßige und häufig sogar bläuliche Farbe des Kegels, ferner das Verschwinden desselben beim starken Verdünnen läßt auch keinen Zweifel darüber, daß wir es hier nicht mit Verunreinigungen zu tun haben. Vergleiche auch die nächsten Anmerkungen.

<sup>23)</sup> Über die Möglichkeit ultravioletter und noch kurzweiligerer Tyndallkegel siehe Wo. Ostwald (Koll.-Zeitschr. **13**, 121 [1913]).

<sup>24)</sup> Diese vom Verfasser vielfach beobachtete weit größere Empfindlichkeit photographischer Untersuchungen des Tyndallphänomens erklärt vermutlich auch die Diskrepanz zwischen den neusten Befunden von W. Kangro (Zeitschr. f. physik. Chem. **87**, 257 [1914]) und den bekannten Versuchen von W. Spring. Während es letzterem Forscher auf verschiedene Weise gelang, Wasser und manche Salzlösungen herzustellen, das für das menschliche Auge optisch leer war — eine Möglichkeit, die jeder Ultramikroskopiker ohne weiteres bestätigen wird —, vermochte der letztere Forscher bei seiner photographischen Untersuchung die Springschen Resultate nur teilweise zu bestätigen. Freilich ist von W. Kangro das sicherste Mittel zur Reinigung molekularer Lösungen und homogener Flüssigkeiten, die Ultrafiltration, anscheinend nicht mit herangezogen worden, worauf bereits von anderer Seite hingewiesen wurde.



<sup>25)</sup> Der Fehler, allein aus einem negativen ultramikroskopischen Versuch auf eine molekulardisperse Beschaffenheit der fraglichen Lösung zu schließen, wird auch noch in neuster Zeit gemacht.

<sup>26)</sup> Der Verfasser hat in der Regel nach dieser Vorlesung eine Demonstration ultramikroskopischer Apparate veranstaltet, die natürlich je nach Menge und Art der verfügbaren Apparate und je nach der Zahl der Interessenten von Fall zu Fall einen sehr verschiedenen Umfang besaß. Der Leser sei in bezug auf eine eingehendere Schilderung ultramikroskopischer Bilder auf die Lehrbücher der Kolloidchemie verwiesen.

<sup>27)</sup> Das Farbenspiel des Edelopals ist vermutlich nur zum Teil auf Opaleszenz, zum anderen Teil aber auf die Interferenzfarben dünner Blättchen zurückzuführen.

<sup>28)</sup> Ausführliches über diese Christiansenschen Farben und verwandte Erscheinungen findet der Leser in einer demnächst erscheinenden Monographie des Verfassers über „Licht und Farbe in Kolloiden“.

<sup>29)</sup> Diese sowie einige weitere Präparate wurden dem Verfasser in außerordentlich liebenswürdiger Weise von den Herren Dr. Lüppo-Cramer und R. E. Liesegang geschenkt; auch an dieser Stelle möchte der Verfasser ihnen seinen herzlichsten Dank aussprechen.

<sup>30)</sup> Siehe Lüppo-Cramer (Koll.-Zeitschr. **8**, 240 [1911]).

<sup>31)</sup> Man stellt diesen Versuch zweckmäßig mit größeren Mengen von rotem Tanningold an, die sich etwa in zwei Meßzylindern befinden. Man darf nicht zuviel Salzsäure auf einmal zugießen, da sonst sofort eine grobdisperse Ausfällung erfolgt, ohne daß der Farbumschlag nach Blau vorher deutlich aufgetreten wäre.

<sup>32)</sup> Näheres über diese Farbe-Dispersitätsgradregel siehe Wo. Ostwald, Kolloidchem. Beih. **2**, 409 [1911], sowie die angekündigte Monographie des Verfassers „Licht und Farbe in Kolloiden“.

<sup>33)</sup> Siehe The Svedberg, Koll.-Zeitschr. **4**, 168 [1909]; **5**, 318 [1909].

<sup>34)</sup> Siehe The Svedberg, l. c., sowie zahlreiche weitere Arbeiten in der Koll.-Zeitschr. und Zeitschr. f. physik. Chem.

<sup>35)</sup> Bei den in der Figur dargestellten Versuchen betrug die Konzentration der Kolloide nur ungefähr die Hälfte der Konzentration der molekularen Lösung, so daß die spezifischen Farbsensitivitäten nicht aus der Figur abgelesen werden können; siehe The Svedberg, Die Existenz der Moleküle, S. 51.



<sup>36)</sup> E. Navassart, Koll.-Zeitschr. **12**, 97 [1913]; Kolloidchem. Beih. **5**, 299 [1914].

<sup>37)</sup> Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. **1**, 291, 331 [1907]; ferner Grundriß, 1. Aufl. 1909. Hier wurde nicht nur auf die Wichtigkeit der Untersuchungen dieser Übergangserscheinungen, soweit dem Verfasser bekannt, zuerst hingewiesen, sondern es wurde direkt das kurvenmäßige Ausmessen der Variationen physikalisch-chemischer Eigenschaften mit dem Dispersitätsgrade vorgeschlagen. Zwei Jahre nach dieser ersten Arbeit erschienen dann z. B. die Untersuchungen von The Svedberg und seiner Schüler, die sich genau in der l. c. zum ersten Male vorgeschlagenen Forschungsrichtung bewegten.

<sup>38)</sup> Statt der genannten Kolloide eignen sich auch Berlinerblau oder kolloider Graphit (negativ), oder aber Nachtblau und Alkali-blau (positiv und negativ).

<sup>39)</sup> Da die elektrophoretische Geschwindigkeit in erster Annäherung proportional dem Potentialunterschied ist, so empfiehlt sich die Anwendung stärkerer Spannung und geringerer Strommengen. Auf eine übermäßige Erhitzung und auf die hierdurch hervorgerufenen Störungen ist bei einem Demonstrationsversuch besonders zu achten.

<sup>40)</sup> Der Versuch mit kolloidem Graphit in Ligroin ist vielleicht nicht eindeutig, da möglicherweise das Filtrierpapier gegenüber Ligroin usw. eine andere Ladung annimmt als gegenüber Wasser. Um in diesem Falle das beschriebene Verhalten zu erklären, müßte man aber noch die zweite Annahme machen, daß im Gegensatz hierzu der Graphit im Öl seine negative Ladung beibehält, was nach den Untersuchungen von G. Quincke z. B. für die Ladung von Schwefelkörnchen in Terpentinöl und in Wasser (Wiedemanns Annalen **113**, 513 [1861]) nicht wahrscheinlich ist. Doch wäre eine eingehendere Untersuchung dieser Verhältnisse natürlich sehr erwünscht.

<sup>41)</sup> Siehe z. B. H. Freundlich, Kapillarchemie, Leipzig 1909, S. 233.

<sup>42)</sup> Näheres über die Diskrepanzen zwischen dem Verhalten kolloider und normaler elektrolytischer Ionen siehe z. B. bei Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. **7**, 132 [1910]. Die dort auf S. 152 angestellte rechnerische Überlegung über die Ähnlichkeiten der Diffusionskoeffizienten ist jedoch nicht richtig, da bei der Definition der Diffusionskoeffizienten ein Dimensionsfehler gemacht worden ist.



<sup>43)</sup> Vergleiche die vorige Anmerkung.

<sup>44)</sup> Siehe J. J. Kossonogow, Koll.-Zeitschr. **7**, 129 [1910], sowie die sich dieser Arbeit anschließenden Bemerkungen des Verfassers.

<sup>45)</sup> Näheres über dieses sowie weitere Beispiele siehe des Verfassers Grundriß, 3. Aufl., S. 98 ff. sowie 112 ff.

<sup>46)</sup> Man könnte als erste Annäherung annehmen, daß die Gefrierpunktserniedrigung eines Dispersoids proportional ist seiner inneren spezifischen Oberfläche, d. h. dem Quotienten aus Oberflächengröße der dispersen Phase (pro Gewichtseinheit) und dem Volum des Dispersionsmittels. Der Wert  $\Delta_{\text{mol}} = 1,84^\circ$ , die molare Gefrierpunktserniedrigung molekulardisperser wäßriger Systeme ergäbe sich dann als die kapillare Depression maximaldisperser Systeme (Moleküle und Ionen), die ein Mol disperse Phase im Liter Wasser enthalten. Bei solchen maximaldispersen Systemen tritt dann die Vereinfachung ein, daß statt der spezifischen Oberfläche die Konzentration, d. h. die Anzahl der Teilchen pro Volum gesetzt werden kann, da hier alle Teilchen praktisch gleich groß sind. Dies gilt bekanntlich nur in entsprechenden Grenzfällen z. B. bei „unendlicher“ Verdünnung usw., nicht jedoch in konzentrierten Lösungen und speziell nicht bei Zumischung von polymeren, assoziierten und insbesondere kolloiden Teilchen, die für die molare Lösung zu kleine Gefrierpunktserniedrigungen geben. Um den normalen maximalen  $\Delta$ -Wert auch hier zu erhalten, braucht man bekanntlich mehr von diesen größeren Teilchen pro Volum.

Nimmt man der Einfachheit wegen zunächst einfache Proportionalität zwischen spezifischer Oberfläche und Gefrierpunktserniedrigung an (in Wirklichkeit besteht vermutlich nur Symbasie), so verhält sich die spezifische Oberfläche ( $\Omega_m$ ) von molekularen Teilchen von einem durchschnittlichen Durchmesser von  $0,1 \mu\mu$  zu der spezifischen Oberfläche ( $\Omega_k$ ) kolloider Teilchen vom Durchmesser  $100 \mu\mu$  bei Annahme von Kugelgestalt etwa wie  $5 \cdot 10^8 : 5 \cdot 10^5$  (siehe Grundriß, 3. Aufl., S. 30) resp. wie  $1000 : 1$ . Zur Erreichung derselben spezifischen Oberfläche brauchte man also tausendmal mehr kolloide Teilchen im selben Volum als bei Verwendung von Molekülen.

Um die normale resp. maximale Gefrierpunktserniedrigung in Wasser zu erhalten, müßte man z. B.  $197,2 \text{ g}$  Gold, also rund  $200 \text{ g}$  Gold in  $1000 \text{ ccm}$  Wasser molekular auflösen; eine molares molekulares Golddispersoid enthielte also ca.  $20 \%$  Au. Eine molare



kolloide Au-Lösung mit gleicher spezifischer Oberfläche müßte dagegen  $\frac{200 \times 1000}{1000}$ , d. h. 200 Teile Au auf 1 Teil Wasser enthalten, mit anderen Worten, erst ein 99,5 % iger kolloider Au-Schlamm mit nur ca. 0,5 % Wasser würde eine Gefrierpunktsniedrigung von  $1,84^\circ$  ergeben. Ein Goldschlamm mit einer Teilchengröße von  $100 \mu\mu$  und ca. 5 % Wasser würde ein  $\Delta$  von ca.  $0,1^\circ$  ergeben, desgleichen ein solcher mit Teilchen von  $10 \mu\mu$  und ca. 33 % Wasser. Umgekehrt würde ein 2 % iges Goldsol, das zu den konzentriertesten normalerweise zur Beobachtung gelangenden Goldsolen gehört, bei einer Teilchengröße von  $100 \mu\mu$  nur eine Depression von  $0,00018^\circ$ , bei einer Teilchengröße von  $10 \mu\mu$  eine solche von  $0,00184^\circ$ , d. h. erst eine Änderung in der dritten Dezimale anzeigen. Dies sind Werte, deren Größenordnung durchaus den Resultaten der experimentellen Erfahrung entspricht, speziell wenn man dem  $\Delta$ -erhöhenden Einfluß der Verunreinigungen noch Rechnung trägt.

Nehmen wir weiter an, daß die kapillaren Gefrierpunktsniedrigungen in erster Annäherung unabhängig sind von der speziellen chemischen Zusammensetzung der dispersen Phase, wie dies ja die klassische Theorie der Lösungen lehrt, so würde ein Dispersoid, das wie nasses Filtrierpapier einen  $\Delta$ -Wert von  $0,1^\circ$  zeigt und nach H. Bechhold Poren von ca.  $1 \mu = 1000 \mu\mu$  Durchmesser hat, eine „Konzentration“ von 99,0 % festen Stoffes, resp. einen Wassergehalt von ca. 1 % besitzen müssen. Desgleichen würde ein Dispersoid von der Art der Tonkugel von Bachmetjew, der man nach den Resultaten mit Filterkerzen usw. höchstens eine Porengröße von  $200 \mu\mu$  zuschreiben kann, und welche ein  $\Delta$  von  $0,7^\circ$  zeigt, eine „Konzentration“ von 99,3 %, resp. einen Wassergehalt von ca. 0,7 % aufweisen müssen. In Wirklichkeit sind in den letzten beiden Fällen jedenfalls viel höhere Wassergehalte verwendet worden, wenschon die betreffenden Erscheinungen theoretisch am intensivsten sein müßten bei den geringsten Wassergehalten. Hieraus würde sich ergeben, daß wenigstens ein Teil der Poren und Hohlräume in Filtrierpapier und Tonkugeln feiner ist, als die angegebenen Werte besagen. Dieser Schluß entspricht mit sehr großer Wahrscheinlichkeit dem wirklichen Verhalten. Überdies wirken die stets vorhandenen molekularen Verunreinigungen natürlich ebenfalls im Sinne einer Erhöhung des  $\Delta$ -Wertes.

Diese Bemerkungen sollen nur auf die prinzipielle Möglichkeit



einer Kapillarthorie dieser und der verwandten Erscheinungen hinweisen; für eine eingehendere Theorie müssen zunächst quantitative Versuche in gröberdispersen Systemen, Kapillaren usw. angestellt werden. Daß auch solche Messungen umgekehrt benutzt werden könnten, um nach Art der bekannten Versuche von J. Perrin wiederum die Konstanten molekulardisperser Systeme zu berechnen, kann ebenfalls nur angedeutet werden.

<sup>47)</sup> M. Raffo und A. Pieroni, Koll.-Zeitschr. **7**, 158 [1910].

<sup>48)</sup> Siehe St. Ruzsnyak, Zeitschr. f. physik. Chem. **85**, 681 [1913].

### III.

<sup>49)</sup> Soweit dem Verfasser bekannt, hat er zuerst hervorgehoben, daß Zustandsänderungen definitionsgemäß eine kinetische Darstellung und Charakterisierung erfahren sollten, statt der üblichen Feststellung durch „Punkte“, d. h. einzelne Konzentrationen, Temperaturen, Zeiten usw. Siehe Grundriß, 1. Aufl., S. 267 ff. [1909]; ferner Koll.-Zeitschr. **12**, 218 ff. [1913], ferner ibidem 246; ferner: Die neuere Entwicklung der Kolloidchemie (Dresden 1912), 18. Diesen Anregungen sind dann später die Arbeiten von H. Paine, H. Freundlich, N. Ishizaka usw. gefolgt, vgl. Koll.-Zeitschr. **11**, 115 [1912]; Koll.-Zeitschr. **12**, 230 [1913]; Kolloidchem. Beihefte **4**, 24 [1912]; in den zit. Arbeiten weitere Literatur.

<sup>50)</sup> Siehe Koll.-Zeitschr. **12**, Heft 5 [1913].

<sup>51)</sup> Weitere Beispiele bei W. Döhle, Koll.-Zeitschr. **12**, 73 [1913].

<sup>52)</sup> Verleiche insbesondere E. Hatschek, Koll.-Zeitschr. **7**, 81, 301 [1910]; **8**, 34 [1911]; **11**, 280, 284 [1912]; **12**, 283 [1913]; **13**, 88 [1913].

<sup>53)</sup> Die Charakterisierung der kritischen Flüssigkeitsgemische als Emulsoide wurde vom Verfasser zuerst gegeben Koll.-Zeitschr. **1**, 335 [1907]; ferner Grundriß, 1. Aufl. [1909], 102 ff.

<sup>53<sup>a</sup>)</sup> Siehe Wo. Ostwald, Grundriß, 1. Aufl., 347 [1909]; Die dort vorausgesagten ultramikroskopischen Erscheinungen sind in der Tat von R. Zsigmondy, W. Menz, W. Bachmann usw. (Literatur siehe Koll.-Zeitschr.) aufgefunden und zum Teil wesentlich erweitert worden.

<sup>54)</sup> Der Verfasser hat seit mehreren Jahren wiederholt Versuchsreihen über Synäresis angestellt, ohne indessen bisher die Zeit für ihre Abrundung und Veröffentlichung gefunden zu haben. Aus der Literatur ist sowohl der Ausdruck Synäresis als auch der Hinweis



auf diese Phänomene anscheinend ganz verschwunden; es findet sich z. B. in keinem der bisherigen Lehrbücher der Kolloidchemie etwas über diese wichtige Erscheinung. Der Verfasser hält dieses Phänomen und sein Studium für ganz außerordentlich wichtig, wie nicht nur oben im Text, sondern auch noch an zahlreichen anderen Stellen des vorliegenden Buches angedeutet worden ist. Er sieht in den Phänomenen der Synäresis nicht nur eine Gruppe von Zustandsänderungen, die den Erscheinungen der Quellung und Gelatinierung als gleichwertig koordiniert sind, sondern er hält die Phänomene der Synäresis auch einer mindestens gleich weitreichenden Anwendung fähig in wissenschaftlichen wie in technischen Gebieten; siehe hierzu Kapitel 4 und 5 des vorliegenden Buches.

<sup>55)</sup> Der Nachweis des Vorhandenseins speziell des Gallertkolloids auch in dem synäretischen Serum wurde von dem Verfasser (in unveröffentlichten Versuchen) geführt für die Seren von Kieselsäure, Gelatine, Agar, Stärke, polymerisiertem Zimtsäuremethylester, Kochsalzgallerte usw. In allen Fällen ist der Dispersitätsgrad des Kolloids im Serum natürlich wesentlich höher als in der Gallerte.

<sup>56)</sup> Siehe die Untersuchungen insbesondere von O. Bütschli und W. B. Hordy, zusammengefaßt bei Wo. Ostwald, Grundriß, 1. Aufl. [1909], 350 ff.

<sup>56a)</sup> Siehe Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. **12**, 218 [1913]. Über eine optische Methode zur Bestimmung dieses Quellungs punktes siehe M. Samec, Koll. Beihefte **3**, 129 [1911].

<sup>57)</sup> Über diese Quellungserscheinungen von Metallen und Salzen in Ammoniak sowie über die sehr wahrscheinlich kolloide Natur dieser Lösungen siehe Wo. Ostwald, Kollchem. Beihefte **2**, 437 ff. [1911]; daselbst Literatur.

<sup>58)</sup> Man stellt sich solche Platten her durch Ausgießen einer möglichst konzentrierten Gelatinelösung, Zerschneiden, Trocknen und Wägen derselben. Um den beschriebenen Demonstrationsversuch zu machen, wählt man etwa  $\frac{n}{20}$  bis  $\frac{n}{10}$  Salzsäure und Natronlauge, ca.  $\frac{n}{2}$  Kaliumjodid, ca.  $\frac{n}{5}$  Kalziumchlorid sowie eine tunlichst konzentrierte z. B. gesättigte, Magnesiumsulfatlösung.

<sup>59)</sup> Siehe N. Gaidukow, Dunkelfeldbeleuchtung und Ultramikroskopie in der Biologie und in der Medizin, Jena 1910; ferner Koll.-Zeitschr. **6**, 260 [1910].



<sup>60)</sup> Siehe E. Hatschek, Koll.-Zeitschr. **8**, 193 [1910]; **9**, 97 [1910]; **10**, 77, 124, 265 [1911]; **14**, 115 [1914]; ferner zahlreiche Arbeiten von R. E. Liesegang, E. Küster und anderen in der Koll.-Zeitschr.

<sup>61)</sup> Siehe insbesondere die neueren zit. Arbeiten von E. Hatschek in der Koll.-Zeitschr.

<sup>62)</sup> Ein Rezept von R. E. Liesegang, das sich auch bei vielfachen Versuchen des Verfassers ausgezeichnet bewährt hat, ist folgendes: Man stellt eine Gallerte her aus 4 g Gelatine, 120 g Wasser und 0,12 g Kaliumbichromat. Als Silbernitratlösung wählt man eine solche, die 8,5 g festes Salz in 100 ccm Wasser enthält.

<sup>63)</sup> Nach R. E. Liesegang (siehe z. B. die neue Darstellung in Prometheus **25**, 369) werden Glasplatten mit einer dünnen Schicht einer 2–10 % igen Gelatinelösung bedeckt und dann, ehe sie getrocknet sind, dem Frost ausgesetzt. Zur Erhaltung der feinsten Strukturen ist es am günstigsten, wenn man die Präparate noch länger in der Kälte läßt. Das Eis verdunstet dabei als solches in etwa einem Tage. Die so getrockneten Schichten verändern sich, wenn man sie hiernach ins Zimmer bringt, nicht im geringsten mehr.

<sup>64)</sup> Siehe speziell die Arbeiten von Wo. Pauli und seinen Schülern in der Biochem. Zeitschr., in der Koll.-Zeitschr. und den Kollchem. Beiheften, z. B. Wo. Pauli, Koll.-Zeitschr. **7**, 241 [1910]; **12**, 222 [1913]; H. Handowsky, Koll.-Zeitschr. **7**, 183, 267 [1910].

<sup>65)</sup> Siehe A. Lottermoser, Koll.-Zeitschr. **2**, Supplement I, 4 [1907]; **3**, 31 [1908]; **6**, 78 [1910]; ferner Zeitschr. f. physikal. Chemie **62**, 359 [1908] usw.

<sup>66)</sup> Siehe S. Odén und E. Ohlön, Zeitschr. f. physikal. Chemie **82**, 78 [1913].

<sup>67)</sup> Siehe L. Gurwitsch, Koll.-Zeitschr. **11**, 17 [1912].

<sup>68)</sup> Der Verfasser ist Herrn Professor J. U. Lloyd zu großem Danke verpflichtet für die Überlassung eines reichlichen Demonstrationsmaterials. Das Präparat erscheint unter dem Namen „Lloyds Alkaloidal Reagent“ im Handel.

<sup>69)</sup> Nach den beigegeführten Druckschriften werden von dem Lloydschen Präparat vollständig sorbiert:

1 g Cocainhydrochlorid	von 10 g
1 „ Strychninsulfat	„ 10 „
1 „ Chinchoninsulfat	„ 10 „
1 „ Chinonidinsulfat	„ 10 „
1 „ Chininbisulfat	„ 8 „



1 g Atropinsulfat von 8 g  
 1 „ Brucinsulfat „ 5,6 „  
 1 „ Codäinsulfat „ 5 „  
 1 „ Morphinsulfat „ 4 „

des Sorbens, alles in 100–200 ccm Wasser.

<sup>70)</sup> In der neueren Literatur findet man häufig die Bezeichnung „Adsorptionsisotherme“ für diese Konzentrationsfunktion. Diese Bezeichnung bedeutet eine nicht ganz berechnete Koketterie mit den einfacheren Systemen der physikalischen Chemie mit nur drei Variablen wie z. B. mit den Gasen, bei denen man durch Ausschluß der einen Variable die Funktion der andern beiden eindeutig erhält. Das ist nun aber in Sorptionsgleichgewichten keineswegs der Fall, da es z. B. bei konstanter Temperatur ganze Scharen von Adsorptionsisothermen gibt, z. B. bei der Variation der Menge des Sorbens oder seiner spezifischen Oberfläche. Die Bezeichnung als „Isotherme“ ist daher nicht eindeutig und der Ausdruck „Konzentrationsfunktion“ deshalb vorzuziehen.

<sup>71)</sup> Diese Verallgemeinerung des Gibbsschen Prinzips wurde vorgenommen in des Verfassers Grundriß, 1. Aufl., 434 ff.

<sup>72)</sup> Solche antagonistische und komplexe Sorptionsprozesse finden z. B. statt bei dem gleichzeitigen Auftreten elektrischer und Oberflächungspotentiale in Grenzschichten; siehe Grundriß 1. Aufl., 435.

<sup>73)</sup> Vergleiche insbesondere die Arbeiten von J. M. von Bemelen, W. Biltz und anderen; Literatur in Grundriß, 1. Aufl. [1909], 404 ff.

<sup>74)</sup> Siehe z. B. A. Sanin, Koll.-Zeitschr. **13**, 305 [1913].

#### IV.

<sup>75)</sup> Die Anwendbarkeit von Wissenschaften aufeinander wird reguliert durch dasjenige begriffliche Verhältnis zueinander, das in der bekannten Wissenschaftspyramide von A. Comte und Wilh. Ostwald zum Ausdruck gebracht ist.

<sup>76)</sup> Siehe J. Donau, Koll.-Zeitschr. **2**, 273 [1908].

<sup>77)</sup> P. Ehrenberg, Koll.-Zeitschr. **5**, 30 [1909].

<sup>78)</sup> Siehe die zahlreichen Publikationen von Lüppo-Cramer über die Beziehungen der Kolloidchemie zur Photographie in sämtlichen Bänden der Koll.-Zeitschr., ferner die selbständigen Werke „Kolloidchemie und Photographie“, Dresden 1908 und „Kolloides Silber und die Photohaloide“ Dresden 1908.



<sup>79)</sup> Siehe W. Reinders, Koll.-Zeitschr. **9**, 10 [1911]; daselbst weitere Literatur.

<sup>80)</sup> Eine solche vermeintliche Chromoisomerie ist z. B. von O. Hauser beim Kaliumferrizyanid aufgedeckt worden, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **45**, 3516 [1912], wo durch die Anwesenheit von kolloidem Berlinerblau eine Chromoisomerie vorgetäuscht wurde. Der Verfasser glaubt, daß noch zahlreiche andere Fälle von Chromoisomerie auf ähnliche kolloidchemische Erscheinungen zurückzuführen sind. (Näheres siehe in dem Werke „Licht und Farbe in Kolloiden“.)

<sup>81)</sup> Vergleiche die zahlreichen Abhandlungen von J. M. von Bemmelen in „Die Absorption“, herausgegeben von Wo. Ostwald, Dresden 1910.

<sup>82)</sup> Vergleiche W. Mecklenburg, Zeitschr. f. anorganische Chemie **64**, 368 [1909]; **74**, 207 [1912]; Referat in Koll.-Zeitschr. II, 202 [1912].

<sup>83)</sup> Siehe Wo. Ostwald, Kolloidchem. Beihefte **2**, 437 ff.

<sup>84)</sup> Der Begriff der Isokolloide wurde aufgestellt und entwickelt in des Verfassers Grundriß, 2. Aufl., 1911, 128 ff.

<sup>85)</sup> Der von manchen Phasentheoretikern hier erhobene Einwand, daß aus Gleichgewichtstheoretischen Gründen Isodispersoide nicht existieren können, erscheint dem Verf. als der Versuch einer Vergewaltigung der Natur. Denn es existieren tatsächlich zahllose solche disperse Gemische allotroper Elemente, wie z. B. die an andern Orten (Grundriß, 2. Aufl., 1911, 128 ff.) angeführten Beispiele zeigen, zu denen man noch viele Metalle, wie z. B. das Zinn und Zink, hinzufügen kann. Dadurch, daß diese Systeme aus der Gleichgewichtslehre herausfallen, da sie vielfach unstabil sind, verschwinden sie aber weder aus der Natur, noch verringert sich ihre eminente wissenschaftliche und praktische Bedeutung.

<sup>86)</sup> Siehe H. Siedentopf, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges.

<sup>87)</sup> Siehe Wo. Ostwald, Grundriß, 3. Aufl., 1912, 131; ferner Koll.-Zeitschr. **12**, 220 [1913].

<sup>88)</sup> Siehe Kolloidchem. Beihefte **2**, 409 [1911].

<sup>89)</sup> Siehe Koll.-Zeitschr. **9**, 189 [1911].

<sup>90)</sup> Vergleiche Anmerkung 28.

<sup>91)</sup> Vergleiche Koll.-Zeitschr. **8**, 270 [1911].

<sup>92)</sup> Vergleiche Koll.-Zeitschr. **12**, 213 ff. [1913].

<sup>93)</sup> Siehe V. von Ebner, Unters. üb. d. Anisotropie organisierter Substanzen, Leipz. 1882, 2; O. Bütschli, „Untersuchungen



über Strukturen“, Leipzig 1898, 31, 35; daselbst ältere Beobachtungen.

<sup>94)</sup> Vergleiche des Verfassers „Grundriß“, 2. Aufl., 1911, 121.

<sup>95)</sup> Siehe F. Paneth, Koll.-Zeitschr. **13**, 1, 297 [1913]; T. Godlewski, Koll.-Zeitschr. **14**, 229 [1914].

<sup>96)</sup> In bezug auf Einzelheiten sei verwiesen auf J. Perrin, „Die Atome“. Deutsch von A. Lottermoser, Dresden 1914.

<sup>97)</sup> Vergleiche J. M. Pernter, Denkschr. Ak. d. Wiss. Wien **73**, 301 [1901]; sowie desselben Verfassers „Physikalische Meteorologie“.

<sup>98)</sup> Siehe die in voriger Anmerkung angegebene Literatur.

<sup>99)</sup> Siehe Wo. Ostwald, Kolloidchem. Beihefte **2**, 438 [1911].

<sup>100)</sup> Siehe insbesondere C. Doelter, „Das Radium und die Farben“, Dresden 1910.

<sup>101)</sup> Die zahlreichen Arbeiten von F. Cornu und seinen Mitarbeitern über die Beziehungen zwischen Kolloidchemie und Mineralogie finden sich fast sämtlich in der Koll.-Zeitschr. von Band 4 [1909] an.

<sup>102)</sup> W. Michaelis, Koll.-Zeitschr. **5**, 9 [1909].

<sup>103)</sup> R. E. Liesegang, Geologische Diffusionen, Dresden und Leipzig 1913.

<sup>104)</sup> Die Herauslösung der Gallerte geschieht am besten durch kurzes Eintauchen des Becherglases in kochendes Wasser. Bei Verwendung des in Anmerkung 62 angegebenen Rezeptes führt man den Versuch möglichst im Eisschrank aus, um eine genügend feste Konsistenz des Gels zu erzielen. Desgleichen muß man gute „harte“ Gelatine verwenden, z. B. bakteriologische Gelatine.

<sup>105)</sup> Über die noch heute nicht beendete Diskussion über die kolloide oder nichtkolloide Beschaffenheit der Humussäuren vgl. z. B. das ausführliche Referat von H. Brehm, Koll.-Zeitschr. **13**, 19 ff. [1913]. — Nach S. Odén (Arkiv f. Kemi usw. **6**, Nr. 26 [1912]; Koll.-Zeitschr. **14**, 123 [1914]) z. B. sind die auf die übliche Weise aus Torf freigemachten Humussäuren resp. Alkalihumate nicht kolloid, da sie dialysieren, ultramikroskopisch leer sind, durch Salze nicht ausgefällt werden, schwierig adsorbiert werden usw. Dagegen erwiesen sich nach demselben Verfahren von Professor Suzuki im Laboratorium des Verfassers aus Ackererde hergestellte Humuslösungen in völligem Gegensatz zu dem genannten Befund als typisch kolloid: nur schwache Dialyse, deutlich auflösbarer Kegel im Ultramikroskop, leichte Fällung schon durch Kochsalz, weitgehende Sorption durch Knochenkohle usw. Dieses Ergebnis bestätigt



die nach den allgemeinen Erfahrungen der Kolloidchemie eigentlich fast selbstverständliche Folgerung, daß Humusstoffe in allen Dispersitätsgraden auftreten können und daß die vieldiskutierte Frage „kolloid“ oder „molekular“ allgemein nicht beantwortet werden kann und somit falsch gestellt ist. Die Entscheidung ist in jedem speziellen Falle neu zu treffen.

<sup>106)</sup> Nach E. Hilgard, A. Atterberg usw. beginnen Quarzsuspensionen bei einem Korndurchmesser zwischen 20 und 200  $\mu$  bereits Koagulationsphänomene zu zeigen; vgl. hierüber sowie überhaupt über die Beziehungen zwischen Kolloidchemie und Agrikulturchemie P. Ehrenberg, Koll.-Zeitschr. **3**, 193 [1908]; **4**, 76 [1909]; **5**, 100 [1909].

<sup>107)</sup> Es ist unmöglich, hier eine annähernde Übersicht über die zahllosen Publikationen zu geben, die über die Beziehungen zwischen Biologie, Medizin und Kolloidchemie handeln. Für eine vorläufige Orientierung kann genannt werden: Die Kolloide in Biologie und Medizin von H. Bechhold, Dresden 1912, woselbst sich weitere Literaturangaben finden. Die physikalischen Besonderheiten der lebenden Substanz unter Berücksichtigung der Kolloidchemie sind in vorzüglicher Weise zusammenfassend dargestellt in L. Rhumbler, „Das Protoplasma als physikalisches System“, Wiesbaden 1914, Verlag von J. F. Bergmann; ferner sind von größern Werken zu nennen R. Höber, „Physik. Chemie der Zelle und Gewebe“, Leipzig 1912; N. Gaidukow, Dunkelfeldbeleuchtung usw. i. d. Biologie, Jena 1911; F. Bottazzi, Zytoplasma usw. im Handb. d. vergl. Physiologie, Jena 1913; ferner siehe die zwei besonders wichtigen Bücher von M. H. Fischer, „Das Ödem“ und „Die Nephritis“ (Dresden u. Leipzig 1911 u. 1913), in denen auch auf nichtmedizinische kolloidchemische Fragen in der Biologie eingegangen wird.

<sup>108)</sup> Vergleiche N. Gaidukow, l. c.

<sup>109)</sup> Vergleiche L. Rhumbler, l. c.

<sup>110)</sup> Vergleiche die in Anmerkung 107 zitierte Literatur.

<sup>111)</sup> Vergleiche Anmerkung 107; ferner zahlreiche Arbeiten in der Koll.-Zeitschr.; daselbst auch Referate resp. Zitate anderer einschlägiger Arbeiten im Register resp. in den Literaturübersichten.

<sup>112)</sup> Martin H. Fischer und Wo. Ostwald, Pflügers Archiv f. Physiologie **106**, 229 [1905].



<sup>113)</sup> Vergleiche A. Schaper, Arch. f. Entwicklungsmechanik **14**, 356 [1902]; ferner Wo. Ostwald, Über die zeitlichen Eigenschaften der Entwicklungsvorgänge, Leipzig 1908, 49.

<sup>114)</sup> Vergleiche z. B. M. H. Fischer u. W. H. Strietmann, Koll.-Zeitschr. **10**, 65 [1912]; ferner insbesondere Wo. Pauli, Kolloidchem. Beihefte **3**, 361 [1912] (auch separat bei Th. Steinkopff, Dresden).

<sup>115)</sup> Vergleiche Anmerkung 54 sowie S. 76 im Text.

<sup>116)</sup> Siehe insbesondere W. Ruhland, Koll.-Zeitschr. **12**, 113 [1912]; **14**, 48 [1914]; daselbst weitere Literaturangaben.

<sup>117)</sup> G. Mann, Physiological Histology, Oxford 1902; siehe auch die Besprechung dieses Buches in Koll.-Zeitschr. **2**, 153 [1907].

<sup>118)</sup> Siehe zahlreiche Abhandlungen von M. H. Fischer und seinen Mitarbeitern in der Koll.-Zeitschr. und den Kolloidchem. Beiheften sowie die beiden in Anmerkung 107 zitierten Bücher „Ödem“ und „Nephritis“.

<sup>119)</sup> Siehe Martin H. Fischer, „Das Ödem“, l. c., S. 107, 136.

<sup>120)</sup> Vergleiche die zit. Arbeiten von M. H. Fischer und seinen Mitarbeitern, insbesondere auch die neuere in Kolloidchem. Beihefte **4**, 343 [1913].

<sup>121)</sup> Vergleiche das gleichbetitelt Buch von M. H. Fischer, l. c., sowie Kolloidchem. Beihefte **4**, 343 [1913].

<sup>122)</sup> A. Oswald, Zeitschr. f. experimentelle Pathol. u. Therapie **8**, 226 [1910]. (Referat auch in der Koll.-Zeitschr. **9**, 251 [1911].)

<sup>123)</sup> Siehe E. Bircher, Ergebnisse der Chirurgie u. Orthopädie **5**, 133; Zeitschr. f. experim. Pathol. **9** usw.

<sup>124)</sup> Siehe S. Loewe, Biochem. Zeitschr. **57**, 161 [1913]; siehe daselbst weitere Literatur.

<sup>125)</sup> Siehe M. Kauffmann, Münchener Medizin. Wochenschr., März 1913, 525; eine monographische Darstellung der bisherigen mit dieser Methode erhaltenen Resultate soll bei Th. Steinkopff, Dresden, erscheinen.

#### V.

<sup>126)</sup> Der Verfasser ist Herrn Dr. Acheson für die Überlassung von reichlichem Demonstrationsmaterial zu großem Danke verpflichtet.

<sup>127)</sup> Kolloidglühfäden wurden dem Verfasser von der Chemischen Fabrik von Heyden in dankenswerter Weise überlassen.



<sup>128)</sup> Verschiedene Goldrubinglasproben erhielt der Verfasser von der Firma Popper und Sons in Neuyork liebenswürdigerweise zur Verfügung gestellt.

<sup>129)</sup> Siehe Kolloidchem. Beih. **2**, 449 ff. [1911].

<sup>130)</sup> Die Annahme, daß es sich bei den Ultramarinen um feste Lösungen von elementarem Schwefel handelt, ist u. a. schon von J. Hoffmann (siehe z. B. Koll.-Zeitschr. **10**, 275 [1912]) gemacht worden. Daß es sich aber vermutlich gerade um kolloide oder diesen sehr nahestehende feste Lösungen handelt, glaubt der Verfasser (Kolloidchem. Beih. **2**, 449 [1911]) zuerst ausgesprochen zu haben; siehe auch Koll.-Zeitschr. **12**, 61 [1913].

<sup>131)</sup> Vergleiche Koll.-Zeitschr. **12**, 62 [1913]; ferner Naumann-Zirkel, Lehrbuch der Mineralogie, 665.

<sup>132)</sup> Siehe O. Lange, Die Schwefelfarbstoffe, ihre Herstellung usw., Leipzig 1912, sowie die in vorangehender Anmerkung zit. Besprechung dieses Buches in der Koll.-Zeitschr.

<sup>133)</sup> Vergleiche die in Anmerkung 78 angegebene Literatur.

<sup>134)</sup> Eine ausführliche Besprechung der Literatur, Patente usw. über das Alkaliverfahren in der Keramik gibt F. K. Neubert, Kolloidchem. Beih. **4**, 261 [1913].

<sup>135)</sup> Vergleiche die in vorangehender Anmerkung zitierte ausführliche Arbeit von Joh. K. Neubert.

<sup>136)</sup> Siehe insbesondere W. Michaelis, Koll.-Zeitschr. **5**, 9 [1909]; **7**, 320 [1910]; S. Keisermann, Kolloidchem. Beih. **1**, 423 [1910] (dasselbst Literatur); ferner zahlreiche kleinere Abhandlungen von P. Rohland in der Koll.-Zeitschr.

<sup>137)</sup> Siehe A. Cavazzi, Koll.-Zeitschr. **12**, 196 [1913].

<sup>138)</sup> Siehe z. B. E. Müller, Z. f. Elektrochemie 1906, 317; ausführl. Referat in Koll.-Zeitschr. **1**, 60 [1906].

<sup>139)</sup> Vergleiche V. Kohlschütter, Koll.-Zeitschr. **12**, 285 [1912]; weitere Arbeiten siehe Register der Koll.-Zeitschr. Bd. **12** u. ff.

<sup>140)</sup> Siehe W. Gürtler, Handbuch der Metallographie, Berlin 1913, Bd. 1, II, 450.

<sup>141)</sup> Der Verfasser möchte trotz größter Bewunderung gegenüber den Fortschritten in der Metallographie, die durch die Einführung der Lehre von den chemischen Gleichgewichten, dem Phasentheorem und der van't Hoff'schen Lehre von den festen Lösungen erzielt sind, einige Bedenken nicht unterdrücken gegenüber der zuweilen allzu voraussetzungslosen Art, mit der diese Prinzipien angewandt werden. Er glaubt allerdings hiermit nicht nur Neues zu



sagen. Die Gleichgewichtslehre hat zur Voraussetzung, daß es sich um experimentell von beiden Seiten erreichbare wirkliche Gleichgewichtszustände handelt. Es ist aber bekanntermaßen charakteristisch für Metallegierungen, z. B. für Stähle, daß ihre Einförmigungsprozesse usw. nie aufhören und daß zum mindesten für die gleichgewichtstheoretische Betrachtung der festen Gemische die experimentellen Voraussetzungen somit weitgehend fehlen. Ganz besonders bemerkenswert erscheint dem Verfasser der Umstand, daß er nirgends in der metallurgischen Natur den Hinweis gefunden hat, daß z. B. die Gibbssche Phasenregel entsprechend den von diesem Forscher gemachten und ausdrücklich ausgesprochenen Voraussetzungen in der Mehrzahl der Fälle zur Erklärung der Zusammensetzung von Legierungen überhaupt nicht herangezogen werden darf. Denn die Gibbssche Phasenregel bezieht sich ausdrücklich auf die Gleichgewichtsverhältnisse von solchen Phasen, in denen mit den eigenen Worten von W. Gibbs die in den Oberflächen enthaltenen Energieanteile des Systems vernachlässigt werden dürfen, d. h. also auf makroheterogene Systeme. Bei den dispersoiden Metallegierungen und zumal bei ihren technisch wichtigsten hochdispersen Formen, wie den Stählen, ist diese Voraussetzung ostentativ nicht erfüllt, genau so wenig wie bei den gewöhnlichen flüssigen kolloiden Lösungen. Schließlich operiert die Metallurgie fast ausschließlich mit festen Lösungen im Sinne van't Hoff's, d. h. mit molekulardispersen Lösungen, untersucht also meist gar nicht die Frage, wie groß der Dispersitätsgrad z. B. in Mischkristallen ist. Die technisch jedenfalls viel wichtigeren kolloiden festen Lösungen, auf deren allgemeine Verbreitung der Verfasser schon vor sieben Jahren und auch späterhin wiederholt hingewiesen hat (siehe z. B. den Artikel von P. P. von Weimarn, *Kolloid-Zeitschr.* 7, 35 [1910]), sind bisher eigentlich nur von C. Benedicks mit Bewußtsein in der Metallographie angewandt worden (siehe weiter unten).

<sup>142)</sup> In dem bewundernswürdigen zit. Handbuche von W. Gürtler wird mehr als in jedem anderen metallographischen Lehrbuche auf diese wichtigen Beziehungen zwischen Dispersitätsgrad und physikalisch-chemischen Eigenschaften hingewiesen, wenn schon nach der Meinung des Verfassers noch immer nicht genug. Siehe hierzu auch die Arbeit von P. P. von Weimarn in *Internationale Zeitschr. f. Metallographie* 1911, 65, sowie die Bemerkungen von W. Gürtler zu dieser Arbeit.



<sup>143)</sup> C. Benedicks, Zeitschr. f. physikal. Chem. **52**, 6 [1905]; Journ. of Iron and Steel Institute Nr. 11, 352 [1905]; Koll.-Zeitschr. **7**, 290 [1910]. — Der Verfasser war 1909 beim Studium des bekannten Lehrbuchs der Siderologie von H. von Jüptner, ohne von den Arbeiten Benedicks etwas zu wissen, zu einer kolloidchemischen Betrachtungsweise metallographischer Prozesse gelangt, deren theoretische und experimentellen Resultate zu einem Teil in den obigen Ausführungen wiedergegeben sind. Erst später, nachdem er auch schon eine ganze Reihe kolloidchemischer Versuche, z. B. mit den Eggertzschen Lösungen, angestellt hatte, stieß er auf die erstgenannte kleine Arbeit von C. Benedicks, die einen Teil dieser Gedanken schon in sehr deutlicher Form enthält. Der Verfasser setzte sich darauf in briefliche Verbindung mit C. Benedicks und ersuchte ihn, seine einschlägigen Ansichten nochmals in der in der Koll.-Zeitschr. erschienenen Abhandlung zusammenzufassen.

<sup>144)</sup> Eine sehr schöne Abbildung perlitischer Strukturen findet sich bei C. Benedicks, Koll.-Zeitschr., l. c. Die Struktur erinnert übrigens lebhaft an die Struktur der Liesegangschen Schichtungen.

<sup>145)</sup> Auch W. Gürtler, l. c., macht zu wiederholten Malen darauf aufmerksam, daß weniger eine bestimmte chemische oder physikalische Art, als vielmehr ein bestimmter struktureller Zustand, d. h. ein bestimmtes Verhältnis verschiedendisperser Metarale, für die technischen Eisenlegierungen charakteristisch ist, und daß sich manche der zahllosen Namen für Strukturbestandteile nicht auf die einzelnen Strukturelemente selbst, sondern auf den Zustand ihrer Zerteilung und Mischung beziehen.

<sup>146)</sup> Siehe W. Gürtler, Handbuch, l. c., **1**, II, 308 (Versuche von Heyn und Leyde).

<sup>147)</sup> Siehe W. Gürtler, l. c., 131.

<sup>148)</sup> Siehe W. Gürtler, l. c., 188 usw.

<sup>149)</sup> Siehe W. Gürtler, l. c., 186 u. früher.

<sup>150)</sup> Siehe W. Gürtler, l. c., 384.

<sup>151)</sup> Siehe z. B. Wo. Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie, 1. Aufl., 350 ff.

<sup>152)</sup> Über Färberei vom kolloidchemischen Standpunkt vgl. insbesondere das Buch von J. Pelet-Jolivet, Die Theorie des Färbeprozesses, Dresden 1912, sowie zahlreiche Abhandlungen desselben Verfassers in der Koll.-Zeitschr. Über die Kolloidchemie des Gerbens vgl. die zusammenfassenden Übersichten von E. Stiasny, Koll.-Zeitschr. **2**, 257 [1908] und Chr. Neuner, ebd. **8**, 329



[1910]; **9**, 65, 144 [1911]. Ferner zahlreiche Abhandlungen anderer Autoren in der Koll.-Zeitschr. und in den Kolloidchem. Beih.

<sup>153</sup>) Vergleiche das oben im Text (S. 98 u. ff.) über sekundäre Reaktionen im Gefolge von Sorptionsprozessen Gesagte.

<sup>154</sup>) Vergleiche insbesondere J. von Schroeder, Kolloidchem. Beih. **1**, 1 [1908].

<sup>155</sup>) Über die Fabrikation plastischer Massen, künstlicher Gespinnstfasern usw. speziell aus Zelluloseverbindungen vgl. die zusammenfassende Darstellung von J. G. Beltzer, Koll.-Zeitschr. **8**, 177, 313 [1911].

<sup>156</sup>) Die neueren Arbeiten über Kautschukchemie speziell vom kolloidchemischen Standpunkte aus finden sich fast vollständig im Original in der Koll.-Zeitschr. (Wo. Ostwald, F. W. Hinrichsen, B. Bysow, D. Spence, D. Ditmar, P. Schidrowitz usw.).

<sup>156a</sup>) Vergleiche hierzu auch Koll.-Zeitschr. **13**, 324 [1913].

<sup>157</sup>) D. Spence, Koll.-Zeitschr. **14**, Heft 6 [1914].

<sup>158</sup>) Allerdings ist D. Spence trotz der genannten eigenen Bestätigungen für das Auftreten von Sorptionsprozessen bei der Schwefelaufnahme in neueren Arbeiten wieder mehr zu der Auffassung gelangt, daß Sorptionsprozesse keine irgendwie erhebliche Rolle bei der Vulkanisation spielen, wobei einige Mißverständnisse die Sachlage noch komplizierter machen. Eine Kritik dieser und anderer neueren Arbeiten über die vom Verfasser zuerst vorgeschlagene Annahme von Sorptionsvorgängen bei der Kautschukvulkanisation steht noch aus

<sup>159</sup>) Siehe G. Bernstein, Koll.-Zeitschr. **11**, 185 [1912]; **12**, 193, 273 [1913].

<sup>160</sup>) Siehe insbesondere die zusammenfassenden Darstellungen von F. Goldschmidt, Koll.-Zeitschr. **2**, 193, 227, 287 [1908]; **5**, 81 [1909]; **8**, 39 [1910] und J. Leimdörfer, Kolloidchem. Beih. **2**, 343 [1911]; sowie zahlreiche weitere Arbeiten und Literaturangaben in der Koll.-Zeitschr.

<sup>161</sup>) Vergleiche insbesondere W. Spring, Koll.-Zeitschr. **4**, 161 [1910]; **6**, 11, 101, 164 [1911].

<sup>161a</sup>) Vergleiche die Arbeit von E. Marriage, Koll.-Zeitschr. **11**, 1, 1912.

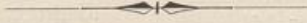
<sup>162</sup>) Vergleiche auch die neueren Untersuchungen über dies Problem von J. R. Katz (Zeitschr. f. Elektrochemie 1912), in denen zur Erklärung allerdings etwas kompliziertere Betrachtungen an-



gestellt werden und in denen insbesondere der Begriff der Synäresis nicht mit herangezogen wird. Eine ausführlichere Monographie von J. R. Katz über dies Thema soll im Verlage von Th. Steinkopff, Dresden erscheinen.

<sup>163)</sup> Siehe J. Alexander, Koll.-Zeitschr. **5**, 101 [1909]; **6**, 197 [1910].

<sup>164)</sup> Über die Kolloidchemie des Bieres vgl. insbesondere die zahlreichen Arbeiten von F. Emslander in der Koll.-Zeitschr.; ferner die Zusammenfassung über Kolloidchemie im Gärungsgewerbe von P. Ehrenberg, Koll.-Zeitschr. **4**, 76 [1909].





## Sachregister.

### A.

- Abbinden des Zements 159.  
— — — Gallerte von Kalksilikat beim 159.  
Abbindender Zement, Ultra-Mikrophotographie des 160.  
Abbindeprozesse, hydraulische, kolloidchemische Theorie der 161.  
Abbindezeit, Regulierung der 161.  
Abbindungsvorgänge, mikroskopisches Studium der 159.  
Abschrecken 163.  
Abwässern 179.  
Abwässerreinigung, kolloidchemische Methoden zur 179.  
Achate, kolloidchemische Theorie derselben 124.  
Acheson-Graphit 151.  
Adsorption 66.  
Adsorptionserscheinungen (siehe Sorptionserscheinungen) 97.  
Adsorptionsisotherme 194.  
Aeroplanlacke 173.  
Agar 182.  
Agarzusätze zu Obstgelees und Marmeladen, ihr Nachweis 177.  
Aggregatzustand der lebenden Substanz 131.  
— des Plasmas 131.  
Agrikulturchemie und Kolloidchemie 120.  
Algenzelle unter dem Ultramikroskop 130.  
Alkali, sein Einfluß auf die Eigenschaften keramischer Massen 157.  
Alkaliblauf 182.  
Alkalien, ihre Wirkung auf Tone 157.  
Alkalimetalle, kolloide 26.  
Alkaliverfahren in der Keramik, Literatur über das 199.  
Alkohol- oder Neutralsalzzusatz zu einem hydratisierten Kolloid 185.  
Altbackenwerden des Brotes 178.  
Altern und Struktur von Metallen 163.  
Alterungs-, „Ermüdungs“- und Einformungsprozesse bei Metallegierungen 169.  
Alterungserscheinungen bei Kautschuklösungen 174.  
Ammoniak, Quellungserscheinungen von Metallen und Salzen in 192.  
Amöboide Bewegung 132.  
Analytische Chemie und Kolloidchemie 106.  
Anätzungsmethode 153.  
Anlassen von Stählen 167.  
Anlaßzementit 165.  
Anorganische Chemie und Kolloidchemie 109.  
Anorganische Kolloide in der Technik 150.  
Anwendungen der Kolloidchemie auf technischen, industriellen, praktischen Gebieten 147.  
Anwendungen, wissenschaftliche, der Kolloidchemie 104.  
Apparate, ultramikroskopische, ihre Demonstration 185.  
Appretur- und Klebemittel, Leim und Kolloidchemie 177.  
Aquadag 151, 182.  
Astrosphären 136.  
Astrosphärenbildung als Koagulation der Plasmakolloide 136.  
Astrosphären, künstliche 137.  
Aufbereitung des Latex 173.  
Augenheilkunde, kolloides Silber in der 145.



Aussalzerscheinungen, technische, der Seifen 177.  
 Austenit 166.  
 Avogadro'sche Konstante und Kolloidchemie 117.  
 Azetylzelluloseester 173.

## B.

Backen des Brotes und Kolloidchemie 177.  
 Bakelit 173.  
 Bakelit als Isokolloid 173.  
 Baumwolle, merzerisierte 172.  
 Befruchtungs- und Entwicklungserscheinungen 135.  
 Befruchtungsvorgänge, Koagulationstheorie der 137.  
 Beizen- oder Lackfärbungen 170.  
 Benzopurpurin 182.  
 Berlinerblau, kolloides 182.  
 Bestrahlung, Kolloidsynthese durch 184.  
 Beugungsbilder 44.  
 Beugungsflecke 44.  
 Beugungstrübung 42.  
 Bewegung, amöboide 132.  
 Bewegung, Brownsche, Demonstration der 185.  
 Beziehungen zwischen den chemischen und physikalisch-chemischen biologischen Grundphänomenen und der Kolloidchemie 134.  
 — — Korngröße und Eigenschaften 165.  
 — — — — physikalisch-chemischen Eigenschaften 164.  
 Bier, „ödematöses“ 179.  
 — und Wein als kolloide Lösungen 178.  
 Biere, getriebene 179.  
 Bieres, Kolloidchemie des 203.  
 — Schaumfähigkeit und Vollmundigkeit des 178.  
 Bindemittel, hydraulische 156.  
 Biokolloide, Einfluß des H-Ions auf das Wasserbindungsvermögen der 139.  
 — Hydratation der 130.  
 — Koagulationen der 137.  
 Biokolloiden, Säurekoagulation von 145.  
 Biologie und Kolloidchemie 128, 129.

Biologie, Medizin und Kolloidchemie, Literatur über Beziehungen zwischen 197.

— synthetische, und Kolloidchemie 141.  
 Biologische Erscheinungen und kolloider Zustand 129.

Biophysik, synthetische 141.

Blaue und grüne Schwefellösung 155.

Blaues Steinsalz 120.

Blutserum 186.

— oder Muskelpreßsaft, Eialbumin, Kolloidversuche mit 130.

Bodenanalyse, mechanische 125.

Bodenkolloide, Sorptionsfähigkeit der 127.

— Sorptionszersetzungen bei 128.

Bodenkunde und Kolloidchemie 120, 125.

Brot, Altbackenwerden des 178.

Brownsche Bewegung 34.

— — Demonstration der 185.

— — im Plasma 130.

Butadien, Isopren, Polymerisation von 175.

## C.

Cassiuscher Goldpurpur 107.

Cellon 173.

Chemie der lebenden Substanz 135.

Chemische, elektrische, mechanische usw. Färbe- und Gerbetheorien 170.

— Färbe- und Gerbethoden 170.

— Physiologie und Kolloidchemie 129.

— und physikalisch-chemische biologische Grundphänomene, Beziehungen zwischen den, und der Kolloidchemie 134.

— Vorgänge, Lokalisation im Plasma 135.

Chirurgie, kolloides Silber in der 145.

Christiansensche Farben 187.

Chromoisomerie, vermeintliche 195.

Cottrellverfahren 179.

## D.

Definition der Kolloidchemie 62.

— der Kolloide 26.

Definitionsarbeit, kolloidchemische, in der Technik 150.

Demonstration der Brownschen Bewegung 185.



- Demonstration ultramikroskopischer Apparate 185.  
 Dehydratation und Koagulation bei der Gerbung 171.  
 Deltabildung der Flüsse und Kolloidchemie 125.  
 Dialysator 8.  
 Dialyse 7.  
 Dialysierfähigkeit 35.  
 Diffundieren 179.  
 Diffusionen, geologische 196.  
 Diffusionsfähigkeit 35.  
 Diffusionsgeschwindigkeit und Dispersitätsgrad 36.  
 Diffusionsversuche 5.  
 Dimensionen, kolloide 181.  
 — vernachlässigte 181.  
 Disperse Systeme 14.  
 Dispersionsmethoden 20.  
 — elektrische 21.  
 Dispersitätsallotropie 165.  
 Dispersitätsgebiet der Kolloide 18.  
 Dispersitätsgrad 15.  
 — Abhängigkeit der physikalisch-chemischen Eigenschaften der Kolloide vom 28.  
 — und Diffusionsgeschwindigkeit 36.  
 — und Farbe 50.  
 — und Gefrierpunkt 59.  
 — und Härte bei Stahl 167.  
 — kolloider, bei technischen Eisenlegierungen 167.  
 — und Konzentration der reagierenden Lösungen 23.  
 — und Löslichkeit 59.  
 — des Niederschlags, Einfluß der Konzentration. Tafel 1, 2, 3, 4, 5 und 6; S. 23ff.  
 — und physikalisch-chemische Eigenschaften bei Metallen, Beziehungen zwischen 200.  
 — und Reaktionsgeschwindigkeit 60.  
 — und Schmelzpunkt 59.  
 — Schmierwirkung bei steigendem 152.  
 Dispersitätsverringender Einfluß der Neutralsalze 185.  
 Dispersoid, Gefrierpunktserniedrigung eines 189.  
 Dispersitätsverringungen 64.  
 Dispersoide 14.  
 Dispersoidfamilien 123.  
 Dispersoidserie von Eisenkohlenstoff und anderen Legierungen 163.  
 Druckfarben 156.  
 Dunkelfeldbeleuchtung und Ultramikroskopie in der Biologie und in der Medizin 192.
- ### E.
- Echte Färbungen 171.  
 Edelkautschuk, synthetischer 176.  
 Edelopal, sein Farbenspiel 187.  
 Eggertzschen Lösungen der Härtungskohle 165.  
 Eieralbumin, Blutserum oder Muskelpreßsaft 130.  
 Eigenschaften, physikalisch-chemische, und Dispersitätsgrad bei Metallen, Beziehungen zwischen 200.  
 — — — — Korngröße, Beziehungen zwischen 164, 165.  
 Einfluß, dispersitätsverringender, der Neutralsalze 185.  
 Einförmungs-, Alterungs- und Ermüdungsprozesse bei Metallegierungen 169.  
 Eisblumen in Gallerten 91.  
 — präparierte 193.  
 Eisen 165.  
 Eisengallustinten 156.  
 Eisenhydroxydgele 156.  
 Eisenkarbid 165.  
 Eisenkohlenstoff, Dispersoidserie von, und Legierungen 163.  
 Eisenkohlenstoffverbindungen, Strukturbestandteile der 165.  
 Eisenlegierungen, technische, Strukturbestandteile bei 201.  
 Eisen, Umschlag in der Struktur bei 169.  
 — und Stahl, Metallurgie von, und Kolloidchemie 163.  
 Eiweißstoffe und Lipoide 129.  
 Elektrische Ladung disperser Systeme 55.  
 — — Variabilität der 57.



- Elektrische, mechanische, chemische usw. Färbe- und Gerbetheorien 170.  
 — Übergangserscheinungen 58.  
 — Zerstäubung von Metallen 25.  
 Elektrisches Verhalten der Kolloide 55.  
 Elektrolytische Metallabscheidung und Kolloidchemie 162.  
 Elektrolytischer Metallniederschlag, seine Struktur 162.  
 Elektrolytkoagulation der suspensoiden Kolloide 92.  
 — von hydratisierten Emulsoiden 93.  
 Elektrophorese 55.  
 Elektrophoretische Geschwindigkeit 188.  
 Emulsionen 29.  
 — mechanische 10.  
 — Reifung der 156  
 Emulsoide 30.  
 — hydratisierte 182.  
 — kritische Flüssigkeitsgemische als 191.  
 Entmischung kolloider Lösungen und Gelatinierung 75.  
 Entmischungsstadium, kolloides, des Phenol-Wassergemisches 73.  
 Entwicklungs- und Befruchtungerscheinungen 135.  
 Entwicklungserregung, künstliche 136.  
 Entzündung als kolloidchemisches Problem 145.  
 Erdatmosphäre, Opaleszenz der 46.  
 Erdöl und Teer, seine Industrien 179.  
 Ermüdungs-, Alterungs- und Einförmigungsprozesse bei Metallegierungen 169.  
 Erzaufbereitung und Kolloidchemie 162.
- F.**
- Fabrikation, Margarine 179.  
 — plastischer Massen, künstlicher Gespinnstfasern usw. aus Zelluloseverbindungen 202.  
 Farbe und Dispersitätsgrad 50.  
 Farbe-Dispersitätsgrad-Regel 51, 187.  
 Färbemittel, kolloide Metalle als 153.  
 Farben, Christiansensche 187.  
 Farbenspiel des Edelopals 187.  
 Färberei und Gerberei und Kolloidchemie 169.  
 Färberei vom kolloidchemischen Standpunkt 201.  
 Farberscheinungen an kolloiden Systemen 46.  
 Färbe- und Gerbemethoden, chemische 170.  
 — — Gerbesubstrate 170.  
 — — Gerbetheorien, elektrische, mechanische, chemische usw. 170.  
 Farbtintensität kolloider Lösungen 48.  
 — Maximum im kolloiden Dispersitätsgebiet 49.  
 Farbkraft kolloider Lösungen 48.  
 Farbstoffchemie und Kolloidchemie 111.  
 Farbstoffe, ihre Fixierung auf der Faser 171.  
 Farbstoffspeicherung von lebenden Zellen 140.  
 Färbungen, echte 171.  
 — Mannigfaltigkeit kolloider 50.  
 Färbung und Fixierung von toten Geweben 140.  
 — vitale 140.  
 Faser, Fixierung der Farbstoffe auf der 171.  
 Faulen der Tone 156.  
 Fermente 135.  
 — proteolytische, ihre hydratisierenden Effekte 143.  
 — und Kolloidchemie 115.  
 Ferrit 165.  
 Feste Hydrosole 95.  
 Festigkeit von Zementproben, Feststellung maximaler 161.  
 Feststellung von Verfälschungen und Kolloidchemie 177.  
 Fettleibigkeit, Palladiumhydroxydul gegen 145.  
 Filterkörper, Porenweite 36.  
 Filter, Poren von 17.  
 Filtrationserscheinungen 36.  
 Filtrieren 179.  
 — von Kolloiden 9.  
 Fixierung der Farbstoffe auf der Faser 171.  
 — und Färbung von toten Geweben 140.  
 Flohstiche, künstliche 143.  
 Flotte 170.



- Flüssigkeitsabscheidung, synäretische 140.  
 Flüssigkeitsgemische, kritische, als Emulsoide 191.  
 Formbeständigkeit beim Plasma 132.  
 — von Gallerten 133.  
 Formbildungslehre und Kolloidchemie 129.  
 Fruchtbarkeit des Bodens und Kolloidchemie 126.  
 — eines Bodens und Kolloidgehalt 128.  
 Fullers Erde, Sorption von 99.

### G.

- Galalit 173.  
 Gallertbildung 72.  
 Gallerte von Kalksilikat beim Abbinden des Zements 159.  
 Gallerten als Filtermedien 37.  
 — Eigenschaften der 84.  
 — Eigentümlichkeiten von 86.  
 — Formbeständigkeit von 133.  
 Gärungsgewerbe, Kolloidchemie im 203.  
 Gasionen und kolloide Ionen 59.  
 Gefrierpunktserniedrigung eines Dispersoids 189.  
 Gefrierpunktserniedrigungen, kapillare 190.  
 Gefrierpunkt und Dispersitätsgrad 59.  
 Geißeln der Bakterien, Koagulationsversuche an lebenden Zellen und an 130.  
 Gelatine, ihre Verwendung zur Herstellung von Sahneneis 178.  
 Gelatinierung 65, 72.  
 — und Entmischung kolloider Lösungen 75.  
 — — Verhalten kritischer Flüssigkeitsgemische 73.  
 Gele 64.  
 Genickstarre, kolloides Nickel bei 145.  
 Geologie und Kolloidchemie 120.  
 Geologische Diffusionen 196.  
 Gerbmittel, mineralische 170.  
 Gerben, Kolloidchemie des 201.  
 Gerberei und Färberei und Kolloidchemie 169.

- Gerbe- und Färbemethoden, chemische 170.  
 — — Färbesubstrate 170.  
 — — Färbetheorien, elektrische, mechanische, chemische usw. 170.  
 Gerbstoffe, ihre Sorption durch die tierische Haut 171.  
 — vegetabilische 170.  
 Gerbung, Dehydratation und Koagulation bei der 171.  
 Geschwindigkeit der elektrophoretischen Wanderung von Kolloiden 58.  
 — — kolloiden Zustandsänderungen 66.  
 — elektrophoretische 188.  
 Gespinnstfasern, künstliche 172.  
 Getrübte Biere 179.  
 Gewebeskolloide 143.  
 Gewebe, tote, Färbung und Fixierung von 140.  
 Gewichtsvermehrung wachsender Kaulquappen 138.  
 Gips, seine Hydratation 161.  
 Glanzgalvanisation 162.  
 Glaukom mit Kornealtrübung 144.  
 Globulin im Kautschuk 174.  
 Glühfäden-Kolloid 198.  
 Glühlampenfäden, Verwendung kolloider Metalle zur Herstellung von Glühlampenfäden 152.  
 Gold, kolloides 21.  
 — — im Rubinglas 154.  
 — — seine Herstellung durch Zerreiben 185.  
 Goldrubinglas 121.  
 Goldrubinglasproben 199.  
 Goldsole, rote beständige, ihre Herstellung 183.  
 Graphische Reproduktionsverfahren und Kolloidchemie 156.  
 Graphit 165.  
 Graphit-Acheson 151.  
 Graphit, kolloider 188.  
 — — Schutzkolloidwirkung beim 151.  
 Graydag 152.  
 Grobdisperse und molekulardisperse Metarale 166.  
 Grunderscheinungen des kolloiden Zustandes 1.



Grüne und blaue Schwefellösung 155.  
Gummiarabikum 182.

## H.

Haptogenmembran 173.  
Hardenit 166.  
Harn, kolloider Stickstoff im 140.  
Härte und Dispersitätsgrad bei Stahl 167.  
Härtungskohle 165.  
— Eggertzschen Lösungen der 165.  
Hautkrankheiten, kolloider Schwefel bei 145.  
Haut, tierische 170.  
— Sorption der Gerbstoffe durch die 171.  
Hauyn 155.  
Helligkeit des Himmels 110.  
Herstellung roter beständiger Goldsole 183.  
— unserer Nahrungsmittel und Kolloidchemie 177.  
— von Sahneneis, Verwendung von Gelatine zur 178.  
Herstellungsmethoden kolloider Lösungen 1.  
— von Kolloiden 20.  
Heterogene Katalyse und Kolloidchemie 114.  
Histologie, rationale, kolloidchemische Bausteine für eine 141.  
H-Ion, Einfluß des, auf das Wasserbindungsvermögen der Biokolloide 139.  
Hochdisperssem Schwefel, Lösungen von 155.  
Hochdisperse Schäume 185.  
Hofmeistersche Ionenreihe 94.  
Honig, Leysche Silberprobe zur Unterscheidung von natürlichem und künstlichem 177.  
— Unterscheidung von natürlichem und künstlichem 108.  
Humussäuren, kolloide oder nichtkolloide Beschaffenheit der 196.  
— Nachweis kleiner Mengen von 108.  
Hydratation der Biokolloide 130.  
— Kolloide 40.  
— des Gipses 161.

Hydratisierte Emulsoide 182.  
Hydratisiertes Kolloid, Zusatz eines Neutralsalzes oder Alkohols zu einem 185.  
Hydraulische Abbindeprozesse, kolloidchemische Theorie der 161.  
— Bindemittel 156.

## I.

Immunitätsreaktionen und Kolloidchemie 145.  
Indikatoren für H-Ion-Quellungserscheinungen 134.  
Industrie der Stärke und Kolloidchemie 177.  
Industrie des Kautschuks 173.  
Industrien des Teers, des Erdöls 179.  
— organische, und technische Künste und Kolloidchemie 169.  
— rationale Systematik der verschiedenen 150.  
Industrie, photographische, und Kolloidchemie 156.  
Instabilität der Kolloide 66.  
Intensität der Sorption 171.  
Ionen, kolloide, und Gasionen 59.  
— solbildende 96.  
Isochemite, Theorem der 122.  
Isodispersoide 195.  
Isokolloid, Bakelit als 173.  
Isokolloide 110.  
Isopren, Butadien, Polymerisation von 175.

## J.

Jodsilber, kolloides 182.

## K.

Kaffee und Tee als kolloide Lösungen 178.  
Kalksilikat, Gallerte von, beim Abbinden des Zements 159.  
Kapillarchemie 112.  
Kapillare Gefrierpunktserniedrigungen 190.  
Kasein 173, 182.  
Katalyse, heterogene, und Kolloidchemie 114.



- Katalytische Wirkungen 60.  
 Kaulquappen, Gewichtsvermehrung wachsender 138.  
 Kautschuk 182.  
 — Globulin im 174.  
 — Koagulationsmethoden des 174.  
 — Nerv des 174.  
 — Synäresis des 174.  
 — synthetischer 175.  
 — Vulkanisation von 174.  
 Kautschukchemie, neuere Arbeiten über 202.  
 Kautschukindustrie 173.  
 Kautschuklösungen 174.  
 — Alterungserscheinungen 174.  
 Kautschuksole 174.  
 Kautschukvulkanisation, Sorptionsvorgänge bei der 202.  
 Kennzeichen eines Kolloids 3, 26.  
 — experimentelle, kolloider Gebilde 5.  
 Keramik 156.  
 Keramische Massen, Einfluß des Alkalis auf ihre Eigenschaften 157.  
 — — Plastizität der 156.  
 Kieselsäure, kolloide 182.  
 Kieselsäurelösung ohne merkbaren Tyndallkegel 186.  
 Kinetik der kolloiden Zustandsänderungen 67.  
 Kinetische Theorie der Gase und Flüssigkeiten 34.  
 Klären 179.  
 Klassifikation der Herstellungsmethoden kolloider Lösungen 20.  
 Klebe- und Appreturmittel, Leim der 177.  
 Koagulation der Plasmakolloide, Astrosphärenbildung als 136.  
 — des Latex 174.  
 — durch Lösungsmittelentziehung 94.  
 — — Zufuhr strahlender Energie 95.  
 Koagulationen 64.  
 — der Biokolloide 137.  
 — reversible 97.  
 Koagulationsprozesse kolloider Lösungen 92.  
 Koagulationsmethoden des Kautschuks 174.  
 — mechanische 95.  
 Koagulationsprinzipien 92.  
 Koagulationssäure von Biokolloiden 144.  
 Koagulationstheorie der Befruchtungsvorgänge 137.  
 Koagulationsversuche an lebenden Zellen und an Geißeln der Bakterien 130.  
 Koagulation und Dehydratation bei der Gerbung 171.  
 Kochkunst als kolloidchemische Kunst 178.  
 Kochsalz, kolloides 4.  
 — milchiges, kolloides 182.  
 Kohle 165.  
 Kollodium 182.  
 Kollodiumhülsen, Herstellung von Dialysatoren 183.  
 Kolloidchemie, Beziehungen zwischen den chemischen und physikalisch-chemischen, biologischen Grundphänomenen und der 134.  
 — Biologie und Medizin, Literatur über ihre Beziehungen zwischen 197.  
 — Definition der 62.  
 — des Bieres 203.  
 — — Gerbens 201.  
 — ihre Beziehungen zur Photographie 194.  
 — im Gärungsgewerbe 203.  
 — technische 150.  
 — und Backen des Brotes 177.  
 — — Biologie 129.  
 — — chemische Physiologie 129.  
 — — elektrolytische Metallabscheidung 162.  
 — — Erzaufbereitung 162.  
 — — Färberei und Gerberei 169.  
 — — Feststellung von Verfälschungen 177.  
 — — Formbildungslehre 129.  
 — — graphische Reproduktionsverfahren 156.  
 — — Herstellung unserer Nahrungsmittel 177.  
 — — heterogene Katalyse 114.  
 — — Immunitätsreaktionen 145.  
 — — Industrie der Stärke 177.



- Kolloidchemie und kosmische Physik 118.
- — Medizin 142, 197.
  - — Metallgewinnung 162.
  - — Metallurgie 161.
  - — Metallurgie der Legierungen 163.
  - — — von Eisen und Stahl 163.
  - — Mineralogie, Beziehungen zwischen 196.
  - — Morphologie 129.
  - — Muskelkontraktion 139.
  - — öffentliche Nahrungsmittelchemie 177.
  - — organische Industrien und technische Künste 169.
  - — Pathologie 142.
  - — photographische Industrie 156.
  - — Schmiermittel 177.
  - — Seifenindustrie 175.
  - — Silberspiegel 163.
  - — synthetische Biologie 141.
  - — Zuckerindustrie 177.
- Kolloidchemische Bausteine für eine rationale Histologie 141.
- Betrachtungsweise metallographischer Prozesse 201.
  - Definitionsarbeit in der Technik 150.
  - Kunst, Kochkunst als 178.
  - Künste 169.
  - Methoden zur Abwässerreinigung 179.
  - Ödemtheorie 144.
  - Theorie der hydraulischen Abbindeprozesse 161.
  - — — Narkose 145.
- Kolloide als disperse Systeme 1.
- anorganische, in der Technik 150.
  - Dimensionen 181.
  - Kieselsäure 182.
  - Lösungen, Kaffee und Tee als 178.
  - — Wein und Bier als 178.
  - Metalle als Färbemittel 153.
  - — ihre Verwendung zur Herstellung von Glühlampenfäden 152.
  - Metallpulver, ihre Herstellung 153.
  - Metallsulfide 182.
  - Netz- und Wabenstruktur beim Zusammengießen zweier 131.
- Kolloide oder nichtkolloide Beschaffenheit der Humussäuren 196.
- Kolloider Dispersitätsgrad bei technischen Eisenlegierungen 167.
- Graphit 188.
  - — Schutzkolloidwirkung beim 151.
  - Schwefel bei Hautkrankheiten 145.
  - Stickstoff im Harn 140.
  - Zustand der lebenden Substanz 129, 132.
  - — ein allgemein möglicher Zustand der Materie 20.
  - — und biologische Erscheinungen 129.
- Kolloides Berlinerblau 182.
- Gold im Rubinglas 154.
  - — seine Herstellung durch Zerreiben 185.
  - Jodsilber 182.
  - milchiges Kochsalz 182.
  - Nickel bei Genickstarre 145.
  - Quecksilber bei Syphilis 145.
  - Silber in der Augenheilkunde 145.
  - — — Chirurgie 145.
  - — und die Photohaloide 194.
  - System, Lebenserscheinungen im 129.
- Kolloidglühfäden 198.
- Kolloid, hydratisiertes, Zusatz eines Neutralsalzes oder Alkohols zu einem 185.
- Kolloidindustrien 169.
- Kolloidkatalyse 114.
- Kolloidomanie 148.
- Kolloidschutzwirkung beim kolloiden Graphit 151.
- Kolloidsynthese durch Bestrahlung 184.
- Kondensationsmethoden 20.
- chemische 21.
- Kongorot 182.
- Kontinuierliche Serie disperser Systeme 28.
- Konzentration, ihr Einfluß auf den Dispersitätsgrad des Niederschlags Tafel 1, 2, 3, 4, 5 und 6; S. 23 ff.
- Konzentrationsfunktion 194.
- Konzentrierte molekulare Lösungen und Kolloidchemie 113.
- Kornealtrübung, Glaukom mit 144.
- Kornea, Trübung der 144.



- Korngröße 156.  
 — der Legierungen 164.  
 — und Eigenschaften, Beziehung zwischen 165.  
 — — physikalisch-chemischen Eigenschaften, Beziehungen zwischen 164.  
 Kornstruktur bei Eisen 169.  
 Kosmische Dispersoide 118.  
 Kristallinische Flüssigkeiten und Kolloidchemie 115.  
 Kritische Flüssigkeitsgemische als Emulsioide 191.  
 — — Analogien zum Verhalten emulsoider Kolloide 72.  
 Kropf 145.  
 Kunst, kolloidchemische, Kochkunst als 178.  
 Künste, kolloidchemische 169.  
 — technische, und organische Industrien und Kolloidchemie 169.  
 Künstliche Astrosphären 137.  
 — Entwicklungserregung 136.  
 — Flohstiche 143.  
 — Gespinnstfasern 172.  
 — — plastische Massen usw., ihre Fabrikation aus Zelluloseverbindungen 202.  
 — Seide 172.

## L.

- Lacke 173.  
 Lackfärbungen oder Beizen 170.  
 Latex 173.  
 — Koagulation des 174.  
 Latexaufbereitung 174.  
 Lebende Substanz, Aggregatzustand der 131.  
 — — Chemie der 135.  
 — — kolloider Zustand 129.  
 — — subkolloide Struktur 131.  
 — — unter dem Ultramikroskop 130.  
 — — Wassergehalt der 132.  
 — — Zustand 132.  
 — Zellen, Farbstoffspeicherung von 140.  
 Leben einer Zelle 130.  
 Lebenserscheinungen im kolloiden System 129.

- Legierungen und Dispersoidserie von Eisenkohlenstoff 163.  
 — Korngröße der 164.  
 Leim der Klebe- und Appreturmittel 177.  
 Leuchtsteine 121.  
 Leysche Silberprobe zur Unterscheidung von natürlichem und künstlichem Honig 177.  
 Lichtdruck 156.  
 Liesegangsche Ringe 89, 177.  
 — — und biologische Strukturen 125.  
 — — — Mineralogie 124.  
 — Schichtungen 201.  
 Lipoide und Eiweißstoffe 129.  
 Literatur über Beziehungen zwischen Biologie, Medizin und Kolloidchemie 197.  
 — — das Alkaliverfahren in der Keramik 199.  
 Lloyds Alkaloidal Reagent 193.  
 Lokalisation chemischer Vorgänge im Plasma 135.  
 Löslichkeit und Dispersitätsgrad 59.  
 Lösungen, kolloide, Kaffee und Tee als 178.  
 — — Wein und Bier als 178.  
 — von hochdisperssem Schwefel 155.

## M.

- Margarinefabrikation 179.  
 Marmeladen und Obstgelees, Nachweis von Agarzusätzen zu 177.  
 Martensit 166.  
 Masse und Moleküle, ihre Materie 180.  
 Massen, keramische, Einfluß des Alkalis auf die Eigenschaften von 157.  
 — — Plastizität der 156.  
 — plastische 172, 173.  
 — — Gespinnstfasern, künstliche, usw., ihre Fabrikation aus Zelluloseverbindungen 202.  
 Materie in Masse und Materie in Molekülen 180.  
 Mayonnaise 178.  
 Mechanische Eigenschaften disperser Systeme 33.  
 — elektrische, chemische usw. Färb- und Gerbetheorien 170.



- Medizin, Biologie und Kolloidchemie, Literatur über Beziehungen zwischen 197.  
 — und Kolloidchemie 128, 142.  
 Membranen, osmotische, Zellmembranen als 133.  
 — semipermeable 37.  
 Merzerisation 172.  
 Merzerisierte Baumwolle 172.  
 Metallabscheidung, elektrolytische und Kolloidchemie 162.  
 Metalle, ihre technischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften 164.  
 — ihre Quellungerscheinungen in Ammoniak 192  
 — kolloide, als Färbemittel 153.  
 — — ihre Verwendung zur Herstellung von Glühlampenfäden 152.  
 Metallgewinnung und Kolloidchemie 162.  
 Metallegierungen, Alterungs-, „Ermüdungs“- und Einformungsprozesse bei 169.  
 — ihre Struktur 163.  
 Metallniederschlag, elektrolytischer, seine Struktur 162.  
 Metallographie 199.  
 Metallographische Prozesse, kolloidchemische Betrachtungsweise 201.  
 Metallpulver, kolloide, ihre Herstellung 153.  
 Metallsulfide, kolloide 182.  
 Metallurgie der Legierungen und Kolloidchemie 163.  
 — und Kolloidchemie 161.  
 — von Eisen und Stahl und Kolloidchemie 163.  
 Metarale 165.  
 — molekulardisperse und grobdisperse 166.  
 Methoden, kolloidchemische, zur Abwasserreinigung 179.  
 Mikroskop, Leistungsfähigkeit des 17.  
 Mikroskopisches Studium der Abbindevorgänge 159.  
 Milch, saure 178.  
 Milchiges, kolloides Kochsalz 182.  
 Mineralanalyse und Kolloidchemie 122.  
 Mineralische Gerbmittel 170.  
 Mineralogie und Kolloidchemie 120.  
 — — — Beziehungen zwischen 196.  
 — — Liesegangsche Ringe 124.  
 — Systematik derselben und Kolloidchemie 121.  
 Molekulardisperse und grobdisperse Metarale 166.  
 Moleküle, Dimensionen der 18.  
 Moleküle und Materie 180.  
 Morphologie und Kolloidchemie 129.  
 Muskelkontraktion und Kolloidchemie 139.  
 — Theorie der 139.  
 Muskelpreßsaft, Blutserum, Eialbumin, Kolloidchemische Versuche mit 130.
- N.**
- Nachtblau 182.  
 Nachweis minimaler Mengen von Edelmetallen 106.  
 Nahrungsmittelchemie und Kolloidchemie 177.  
 Nahrungsmittel, ihre Herstellung, und Kolloidchemie 177.  
 Narkose, kolloidchemische Theorie der 145.  
 Natürliche Gele 156.  
 Nebel 32.  
 Negative Kolloide 56.  
 Nephritis 145.  
 Nerv des Kautschuks 174.  
 Netz- und Wabenstruktur beim Zusammengießen zweier Kolloide 131.  
 Neutralsalz- oder Alkoholzusatz zu einem hydratisierten Kolloid 185.  
 Neutralsalze, dispersitätsverringender Einfluß der 185.  
 Nichtkolloide oder kolloide Beschaffenheit der Humussäuren 196.  
 Nickel, kolloides, bei Genickstarre 145.  
 Niederschläge, Durchlaufen von 106.
- O.**
- Oberflächenwachstum bei zunehmender Zerteilung 98.



- Obstgelees und Marmeladen, Nachweis von Agarzusätzen zu 177.  
 Ocker, gelber und roter 156.  
 Ödem 143.  
 Ödematöses Bier 179.  
 Ödeme, Therapie der 144.  
 Ödemtheorie, kolloidchemische 144.  
 Öffentliche Nahrungsmittelchemie und Kolloidchemie 177.  
 Oildag 151, 182.  
 Opaleszenz 42, 46, 187.  
 — der Erdatmosphäre 46.  
 — Maximum derselben bei mittlerem Dispersitätsgrad 47.  
 Opaleszenzfarben, Christiansensche 47.  
 Opaleszenzfärbung, Intensität der 47.  
 Optische Drehung von Kolloiden 54.  
 — Erscheinungen kolloider Systeme 38.  
 Organische Industrien und technische Künste und Kolloidchemie 169.  
 — und Kolloidchemie 110.  
 Organisierte Substanz, ultramikroskopische Strukturen in der 134.  
 Organismus, Wassergehalt eines 133.  
 Osmometer 183.  
 Osmondit 166.  
 Osmotische Membranen, Zellmembranen als 133.  
 — Wasserbewegung 133.
- P.**
- Paalsches Verfahren 182.  
 Palladiumhydroxydul gegen Fettleibigkeit 145.  
 Pantochromie kolloider Metalle 50.  
 Pathologie und Kolloidchemie 142.  
 Peptisationen 64.  
 Peptisationserscheinungen 96.  
 Pergamentbildung 172.  
 Pergamenthülsen von Schleicher und Schüll 183.  
 Pergamentpapier 172.  
 Periodische Niederschlagsbildung in Gallerten 88.  
 Perlit 166.  
 Perlitische Strukturen 201.  
 Perlitischer Zementit 165.  
 Photochemie und Kolloidchemie 109.  
 Photographie, ihre Beziehungen zur Kolloidchemie 194.  
 Photographische Industrie und Kolloidchemie 156.  
 — Untersuchungen des Tyndallphänomens 186.  
 Photohaloide 109, 156.  
 — kolloides Silber und die 194.  
 Physik des Protoplasmas 132.  
 —, kosmische, und Kolloidchemie 118.  
 Physikalisch-chemische Eigenschaften der Kolloide in ihrer Abhängigkeit vom Dispersitätsgrad 28.  
 — — — disperser Systeme, ihre Variation mit dem Dispersitätsgrade 33.  
 — — — und Dispersitätsgrad bei Metallen, Beziehungen zwischen 200.  
 — — — — Korngröße, Beziehungen zwischen 164.  
 — — — und chemische-biologische Grundphänomene, Beziehungen zwischen den, und der Kolloidchemie 134.  
 — — — technische Eigenschaften eines Metalles 164.  
 Physikalische Chemie und Kolloidchemie 112.  
 Pigmentdruck 156.  
 Plasma, Aggregatzustand des 131.  
 — Brownsche Bewegung im 130.  
 — Lokalisation chemischer Vorgänge 135.  
 Plasmahaut als Ultrafilter 140.  
 Plasmakolloide, Astrosphärenbildung als Koagulation der 136.  
 Plasmaströmungen 132.  
 Plastische Massen 172, 173.  
 — — künstliche Gespinnstfasern usw., ihre Fabrikation aus Zelluloseverbindungen 202.  
 Plastizität beim Plasma 132.  
 — der keramischen Massen 156.  
 Polydisperse Systeme 54.  
 Polymerisation von Isopren, Butadien 175.  
 Porenweite von Filterkörpern 36.  
 Positive Kolloide 56.  
 Praktische und technische Anwendungen der Kolloidchemie 147.



Präparierte Eisblumen 193.  
 Primärzementit 165.  
 Proteolytische Fermente, ihre hydratisierenden Effekte 143.  
 Protoplasma, Physik des 132.  
 Pseudoeutektoide Schmelzen 168.  
 Pseudopodienbildung 132.  
 Pyrosole 168.

### Q.

Quarzsuspensionen 197.  
 Quecksilber, kolloides, bei Syphilis 145.  
 Quellung 65, 77.  
 — Einfluß von Zusätzen 81.  
 — Energiebeträge bei der 82.  
 — in Dampf 80.  
 — und Synäresis 82.  
 — — Wachstumserscheinungen 138.  
 — Verknüpfung mit kinetischen Vorgängen 80.  
 — von Kristallen und Metallen in Ammoniak 79.  
 — — Schafsaugen 144.  
 Quellungserscheinungen als Indikatoren für H-Ion 134.  
 — von Metallen in Ammoniak und Salzen 192.  
 Quellungs geschwindigkeit 80.

### R.

Radiochemie und Kolloidchemie 116.  
 Rationale Histologie, kolloidchemische Bausteine für eine 141.  
 — Systematik der verschiedenen Industrien 150.  
 Rauch 32.  
 Rauch- und Staubplage 179.  
 Reagent, Lloyds Alkaloidal 193.  
 Reaktion, saure, von Wüstenpflanzen 139.  
 Reaktionsgeschwindigkeit und Dispersitätsgrad 60.  
 Regen und Kolloidchemie 119.  
 Regulierung der Abbindezeit 161.  
 Reifung der Emulsionen 156.  
 Reproduktionsverfahren, graphische, und Kolloidchemie 156.

Ringe, Liesegangsche 177.  
 Rohkautschuck 173, 174.  
 Rohrzuckerlösung, Tyndallkegel in einer ungefähr gesättigten 186.  
 Röntgen-Tyndallkegel 43.  
 Rote beständige Goldsole, ihre Herstellung 183.  
 Rotes Tanningold 187.  
 Rubinglas 153.  
 — kolloides Gold im 154.

### S.

Sahneneis, Verwendung von Gelatine zur Herstellung von 178.  
 Salze und Metalle, ihre Quellungserscheinungen in Ammoniak 192.  
 Saucen 178.  
 Säurekoagulation des roten Tanningoldes 154.  
 — von Biokolloiden 144.  
 Saure Milch 178.  
 — Reaktion von Wüstenpflanzen 139.  
 — — wachsender Pflanzenteile 138.  
 Schafsaugen, Quellung von 144.  
 Schäume 30.  
 — hochdisperse 185.  
 Schaumfähigkeit und Vollmundigkeit des Bieres 178.  
 Schichtungen, Liesegangsche 201.  
 Schlämmen 179.  
 Schmelzen, pseudoeutektoide 168.  
 Schmelzpunkt und Dispersitätsgrad 59.  
 Schmiereffekt und Dispersitätsgrad in heterogenen Schmiermitteln, Beziehung zwischen 152.  
 Schmiermittel, heterogene 152.  
 — und Kolloidchemie 177.  
 Schmierung, Theorie der 152.  
 Schmierwirkung bei steigendem Dispersitätsgrade 152.  
 Schutzkolloide 182.  
 Schutzkolloidwirkung beim kolloiden Graphit 151.  
 Schutzwirkung emulsoider Kolloide 94.  
 Schwefelfarbstoffe 121, 155, 199.  
 Schwefel, hochdispenser, Lösungen von 155.



- Schwefel, kolloider 30.  
 — — bei Hautkrankheiten 145.  
 Schwefellösung, blaue und grüne 155.  
 Segregatzementit 165.  
 Seide, künstliche 172.  
 Seifenindustrie und Kolloidchemie 175.  
 Seifen, technische Aussalzerscheinungen der 177.  
 Sekretion 139.  
 Serum 173.  
 Serumalbumin 182.  
 Silber, kolloides, in der Augenheilkunde 145.  
 — — — — Chirurgie 145.  
 — — und die Photohaloide 194.  
 Silberprobe, Leysche, zur Unterscheidung von natürlichem und künstlichem Honig 177.  
 Silberspiegel und Kolloidchemie 163.  
 Sole 64.  
 Solvation der Kolloide 40.  
 Sorbendum 97.  
 Sorbens 97.  
 Sorbit 166.  
 Sorption, allgemeines Theorem derselben 101.  
 — chemische 102.  
 — der Gerbstoffe durch die tierische Haut 171.  
 — elektrische 101.  
 — gegenseitige zweier Kolloide 102.  
 — Intensität der 171.  
 — Konzentrationsfunktion der 100.  
 — mechanische 102.  
 — und chemische Verbindung 100.  
 — — feste Lösung 100.  
 — von Fullers Erde 99.  
 Sorptionserscheinungen, Definition 97.  
 — quantitative Verhältnisse bei den 100.  
 Sorptionskatalyse im Plasma 135.  
 Sorptionsprinzipien 101.  
 Sorptionsverbindungen 102, 110.  
 Sorptionsvorgänge bei Kautschukvulkanisation 202.  
 Sorptionsvorstellungen in der Theorie der Vulkanisation 175.  
 Sorptionszersetzungen 171.  
 — bei Bodenkolloiden 128.  
 Spektralanalyse und kolloidchemische analytische Methoden 107.  
 Spumoidstruktur 132.  
 Stigmatypie 156.  
 Stahl 121, 167.  
 — Härte und Dispersitätsgrad 167.  
 — und Eisen, Metallurgie von, und Kolloidchemie 163.  
 Stahlschmelzen, Viskositätsmaximum bei 168.  
 Stärke 182.  
 — Industrie der, und Kolloidchemie 177.  
 Staub 32.  
 Staub- und Rauchplage 179.  
 Stauungsödem 143.  
 Steak 178.  
 Stickstoff, kolloider, im Harn 140.  
 Strohinfusionen in der Ziegeltechnik 151.  
 Struktur bei Eisen, Umschlag in der 169.  
 Strukturbestandteile bei technischen Eisenlegierungen 201.  
 — der Eisen-Kohlenstoffverbindungen 165.  
 Struktur der Metallegierungen 163.  
 — des elektrolytischen Metallniederschlags 162.  
 — quellbarer Körper 83.  
 — Spumoid- 132.  
 — subkolloide, der lebenden Substanz 131.  
 Strukturen, perlitische 201.  
 — ultramikroskopische, in der organisierten Substanz 134.  
 Subhaloide 109.  
 Subkolloide Struktur der lebenden Substanz 131.  
 Substanz, lebende, Aggregatzustand der 131.  
 — — Chemie der 135.  
 — — kolloider Zustand der 129.  
 — — subkolloide Struktur der 131.  
 — — unter dem Ultramikroskop 130.  
 — — Wassergehalt 132.  
 — — Zustand der 132.  
 — organisierte, ultramikroskopische Strukturen in der 134.  
 Suspensionen 29.  
 — mechanische 10.



Suspensionen von Quarz 197.  
 Suspensoide 29.  
 Synäresis 76, 140, 191.  
 — des Kautschuks 174.  
 — und Quellung 82.  
 Synäretische Flüssigkeitsabscheidung 140.  
 Synthese von Kolloiden durch Bestrahlung 184.  
 Synthetische Biologie und Kolloidchemie 141.  
 — Biophysik 141.  
 — Edelkautschuke 176.  
 Synthetischer Kautschuk 175.  
 Systematik der Kolloide 28.  
 — — — entsprechend der Formart 31.  
 — rationale, der verschiedenen Industrien 150.  
 Syphilis, kolloides Quecksilber bei 145.

### T.

Tannin 170.  
 — optische Drehung 54.  
 Tanningold, rotes 187.  
 — Säurekoagulation des roten 154.  
 Technik, anorganische Kolloide in der 150.  
 — kolloidchemische Definitionsarbeit in der 150.  
 Technische Aussalzerscheinungen der Seifen 177.  
 — Eisenlegierungen, Strukturbestandteile bei 201.  
 — Kolloidchemie 150.  
 — Künste und organische Industrien und Kolloidchemie 169.  
 — und physikalisch-chemische Eigenschaften eines Metalles 164.  
 — — praktische Anwendungen der Kolloidchemie 147.  
 Teer und Erdöl, ihre Industrien 179.  
 Tee und Kaffee als kolloide Lösungen 178.  
 Temperkohle 165.  
 Tempern 163.  
 Terra di Siena 156.  
 Theorie der Muskelkontraktion 139.  
 — — Schmierung 152.

Theorie der Vulkanisation, Sorptionsvorstellungen in der 175.  
 — kolloidchemische, der hydraulischen Abbindeprozesse 161.  
 Therapie der Ödeme 144.  
 Tierische Haut 170.  
 — — Sorption der Gerbstoffe durch die 171.  
 Tinten 156.  
 Tone, Faulen der 156.  
 — Verflüssigung der 157.  
 — Wirkung von Alkalien auf 157.  
 Tote Gewebe, Färbung und Fixierung von 140.  
 Trinkgold 21.  
 Trocknen von Gallerten, Erscheinungen beim 92.  
 Troostit 166.  
 Trübung der Kornea 144.  
 Trübungen 38.  
 Trübungserscheinungen in molekular-dispersen Systemen 42.  
 Tusche 156, 182.  
 Tyndallkegel 39.  
 — in einer ungefähr gesättigten Rohrzuckerlösung 186.  
 — — hochkonzentrierten Lösungen einfacherer Stoffe 41.  
 — — Rohrzuckerlösung 41.  
 — Kieselsäurelösung ohne merkbaren 186.  
 — Möglichkeit ultravioletter und noch kurzwelligerer 186.  
 — ultravioletter 42.  
 — und Hydratation von Kolloiden 40.  
 Tyndallphänomen in Molekulardispersoiden 41.  
 — photographische Untersuchungen des 186.

### U.

Übergänge zwischen groben mechanischen Zerteilungen und kolloiden Lösungen 12.  
 — — kolloiden und molekularen Lösungen 12.  
 Übergangserscheinungen 31.  
 — bei den Farben kolloider Lösungen 51



- Übergangserscheinungen, elektrische 58.  
 — zwischen Kolloiden und Molekulardispersoiden 33.  
 Übergangssysteme zwischen Kolloiden und großen Dispersionen 19.  
 — — — — — molekulardispersen Lösungen 19.  
 Überultrafiltration 38.  
 Ultrafilter, Plasmahaut als 140.  
 Ultrafiltration 37.  
 Ultrafiltrationsversuch 186.  
 Ultramarin 121, 154, 199.  
 Ultra-Mikrophotographie des abbin-  
 denden Zements 160.  
 Ultramikroskop, Algenzelle unter dem  
 130.  
 — lebende Substanz unter dem 130.  
 Ultramikroskopie 44.  
 — und Dunkelfeldbeleuchtung in der  
 Biologie und in der Medizin 192.  
 Ultramikroskopische Apparate, ihre De-  
 monstration 185.  
 — Strukturen in der organisierten Sub-  
 stanz 134.  
 Ultravioletter und noch kurzwelligerer  
 Tyndallkegel 186.  
 Umbra 156.  
 Umschlag in der Struktur bei Eisen  
 169.

### V.

- Vakuolen 132.  
 Vegetabilische Gerbstoffe 170  
 Verfahren, Paalsches 182.  
 Verfälschungen, ihre Feststellung, und  
 Kolloidchemie 177.  
 Verflüssigung der Tone 157.  
 Vermeintliche Chromoisomerie 195.  
 Vernachlässigte Dimensionen 181.  
 Verwitterungsvorgänge und Kolloid-  
 chemie 125.  
 Viskose 172, 182.  
 Viskosität der Kolloide, Variation bei  
 mechanischer Vorbehandlung 70.  
 — — — — — Temperaturbehand-  
 lung 70.  
 — — — — — Zusätzen 70.

- Viskosität der Kolloide, Variation mit  
 der Konzentration 69.  
 — — — — — Temperatur 69.  
 — — — — — Zeit 70.  
 — — Suspensoide 69.  
 — — Variationen und Variationen des  
 kolloiden Zustandes 71.  
 — durch das Wasserbindungsvermögen  
 gemessen 134.  
 — hydratisierter Emulsoide 69.  
 — und innere Zustandsänderungen 68.  
 Viskositätsmaximum bei Stahlschmelzen  
 168.  
 Vitale Färbung 140.  
 Vollmundigkeit und Schaumfähigkeit  
 des Bieres 178.  
 Vorgänge, chemische, Lokalisation im  
 Plasma 135.  
 Vulkanisation von Kautschuk 174.  
 — — — Sorptionsvorgänge bei der  
 202.  
 — Sorptionsvorstellungen in der Theo-  
 rie der 175.

### W.

- Waben- und Netzstruktur beim Zu-  
 sammengießen zweier Kolloide 131.  
 Wachstumserscheinungen und Quellung  
 138.  
 Waschprozeß 177.  
 Wasserbewegung in Zellen 133.  
 — osmotische 133.  
 Wasserbindungsvermögen der Biokol-  
 loide, Einfluß des H-Ions auf das  
 139.  
 — gemessen durch die Viskosität 134.  
 Wassergehalt der lebenden Substanz  
 132  
 — eines Organismus 133.  
 Wein und Bier als kolloide Lösungen  
 178.  
 Weimarnsches Gesetz 24.  
 Werden der Welten und Kolloidchemie  
 119.  
 Wirkung von Alkalien auf Tone 157.  
 Wissenschaftspyramide 194.  
 Wolframfäden 153.



Wolken und Kolloidchemie 119.  
 Wüstenpflanzen, saure Reaktion von  
 139.

### Z.

Zelle, Leben einer 130.  
 Zellen, lebende, Farbstoffspeicherung  
 von 140.  
 — Wasserbewegung in 133.  
 Zellmembranen als osmotische Mem-  
 branen 133.  
 Zellstruktur bei Eisen 169.  
 Zellturgor 133.  
 Zelluloid 173.  
 Zellulose 171.  
 Zelluloseverbindungen, Fabrikation pla-  
 stischer Massen, künstlicher Ge-  
 spinnfasern usw. aus 202.  
 Zement, Abbinden des 159.  
 — Ultra-Mikrophotographie des ab-  
 bindenden 160.  
 Zementit 165.

Zementit, perlitischer 165.  
 Zementproben, Feststellung maximaler  
 Festigkeit von 161.  
 Zerkleinern 179.  
 Zerreiben, Herstellung von kolloidem  
 Gold durch 185.  
 Zerstäubung, elektrische, von Me-  
 tallen 25.  
 Zerteilung, molekulare 8.  
 Ziegeltechnik, Strohinfusionen in der  
 151.  
 Zuckerindustrie und Kolloidchemie 177.  
 Zustand, kolloider, der lebenden Sub-  
 stanz 129, 132.  
 Zustandsänderungen der Kolloide 63.  
 — in Kolloiden, Methoden ihrer Unter-  
 suchung 66.  
 — innere 68.  
 — — kolloide 64.  
 — kolloide, ihre Geschwindigkeit 66.  
 — radikale 64.





VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

## Einführung in die Kolloidchemie

Ein Abriß der Kolloidchemie für Studierende, Ärzte, Lehrer u. Fabrikleiter

von

Professor Dr. Viktor Pöschl, Mannheim

Vierte, verbesserte und vermehrte Auflage

102 Seiten Großoktav mit 18 Abbildungen. Preis M. 2.50

Diese neue, 4. Auflage ist wieder auf den neuesten Stand der wissenschaftlichen Erkenntnis ergänzt und neben anderen Verbesserungen besonders der Abschnitt über die Untersuchungsmethoden erweitert worden.

**Chemiker-Zeitung 1912, Nr. 58:** In ungemein klarer und einfacher Weise werden die wichtigsten Tatsachen aus der Kolloidchemie geschildert. Auch die Theorien über die Natur des Kolloidzustandes finden eine sachgemäße kurze Darstellung. Das Büchlein ist allen denjenigen sehr zu empfehlen, die sich über den gegenwärtigen Stand der Lehre von Kolloiden orientieren wollen.  
W. Herz.

## Die Bedeutung der Kolloide für die Technik

Allgemeinverständlich dargestellt von

Prof. Dr. Kurt Arndt

Privatdozent an der Technischen Hochschule Berlin

Zweite, verbesserte Auflage, 46 Seiten. Preis M. 1.50

Nach zwei Jahren war es notwendig, die Broschüre in neuer Auflage erscheinen zu lassen, ein Beweis dafür, daß der Verfasser es verstanden hat, seine Leser mit der Materie vertraut zu machen.

**Zeitschrift für angewandte Chemie 1910, Heft 9:** Der Verfasser hat es verstanden, den Kern der Vorgänge herauszuschälen und den Zusammenhang mit der Theorie, soweit es bei der Jugend der Kolloidwissenschaft möglich ist, dem Leser klar vor Augen zu führen.

## Der kolloide Zustand der Materie

von

Dr. Leonardo Cassuto

Privatdozent der Physik an der Universität Pisa

Autorisierte deutsche Übersetzung von

Johann Matula

Assistent an der Physik-chemischen Abteilung der biologischen Versuchsanstalt Wien

VIII und 252 Seiten Großoktav mit 18 Abbildungen

Preis M. 7.50, Leinenband M. 8.50

**Fortschritte der Chemie, Physik und physikalischen Chemie, 7. Jahrgang, Nr. 3 (Mai 1913):** . . . Er schildert in äußerst leichtverständlicher und flüssiger Weise die verschiedenen Methoden zur Untersuchung und Herstellung kolloider Systeme und geht erst in den letzten Kapiteln dazu über, die verschiedenen Theorien des kolloiden Zustandes ausführlich darzustellen und kritischen zu behandeln . . . Sehr angenehm berührt die durchgehends objektiv und leidenschaftslose Darstellung.  
H. Großmann.



VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

## Grundriss der Kolloidchemie

von

**Dr. Wolfgang Ostwald**

Privatdozent an der Universität Leipzig

**3. Auflage** (unveränderter Abdruck der völlig umgearbeiteten und wesentlich vermehrten 2. Auflage). Mit zahlreichen Textfiguren und Tafeln und mit einem Porträt von Thomas Graham.

Erste Hälfte: 20 $\frac{1}{2}$  Bogen mit Abbildungen und Tafeln. Preis M. 9.—

Aus den zahlreichen und nur günstigen Besprechungen:

*Zeitschrift für angewandte Chemie* 1909, Nr. 52: Wohl selten wird ein Lehrbuch so sehr dem Interesse aller Fachgenossen begegnen, wie das vorliegende. Fehlte es doch bisher an einer vollständigen systematischen Einführung in die kolloidchemische Forschung. Gerade dem in der Technik stehenden Chemiker, dem es an Zeit und Gelegenheit gebricht, sich durch Studium der kolloidchemischen Originalliteratur auf dem laufenden zu erhalten, während er doch auf Schritt und Tritt in seinem Spezialberufe auf Probleme stößt, zu deren Lösung einzig die Kolloidforschung berufen ist . . .

## Die neuere Entwicklung der Kolloidchemie

Vortrag, gehalten auf der 84. Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte zu Münster 1912

von

**Dr. Wolfgang Ostwald**

Umfang 2 Bogen mit 4 Figuren. Preis M. 1.—

*Zeitschrift für physikalische Chemie*, 83. Jahrg., Nr. 5 (Juni 1913): . . . Wolfgang Ostwald hat sich von Anfang an als der ordnende und systematisierende Geist gegenüber der Fülle der Erscheinungen erwiesen, und von diesem Gesichtspunkt aus wird auch das Studium des vorliegenden zusammenfassenden Vortrags sich dem einzelnen wie der Wissenschaft als förderlich erweisen.

## Zur Lehre von den Zuständen der Materie

von

**Prof. Dr. P. P. von Weimarn**

Vorstand des Laboratoriums der physikalischen Chemie des Berginstituts Kaiserin Katharina II., St. Petersburg

Zwei Bände. Oktavformat. I. Text, 13 Bogen; II. Atlas, 100 Mikro- und Ultramikro-Photogramme. Preis für beide Bände M. 7.—, in Leinen M. 9.—

Preisschrift der Kais. Akademie der Wissenschaften St. Petersburg, und der Kaiserl. Universität Moskau.

P. P. von Weimarn hat im Laufe der letzten sechs Jahre seine Erfahrungen und glänzenden experimentellen Untersuchungen über den Zustand der Materie in zahlreichen Arbeiten niedergelegt, deren Ergebnis er in vorliegendem Buche zusammenfaßt. Verfasser gilt bei allen Fachleuten als einer der fruchtbarsten und für die noch junge Wissenschaft der Kolloidchemie so verdienstvollen Forscher. Das vorliegende Buch ist nicht nur für alle Chemiker und Physiker von großem Interesse, sondern auch für zahlreiche Naturphilosophen und allgemein naturwissenschaftlich interessierte Laien.

## Grundzüge der Dispersoidchemie

von

**Prof. Dr. P. P. von Weimarn, St. Petersburg**

8 Bogen mit 8 Abbildungen im Text und 2 Tafeln. Preis M. 4.—

Preisschrift der Kaiserl. Universität Moskau.



VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

## Kolloid-Zeitschrift

Zeitschrift für wissenschaftliche und technische Kolloidchemie  
(früher „Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide“)

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie

Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgelehrter und Praktiker

herausgegeben von

**Dr. Wolfgang Ostwald**

Privatdozent an der Universität Leipzig

Der Referatenteil unter der Redaktion von Prof. A. Lottermoser, Dresden

Die Hefte enthalten wissenschaftliche und technische Originalarbeiten, Referate über Publikationen des In- und Auslandes, ausführliches Literaturverzeichnis, genaue Patentberichterstattung, Bücherbesprechungen, Notizen usw.

Jeden Monat erscheint ein Heft von durchschnittlich 48 Quartseiten.

Mindestens 20 Bogen Text

(exkl. Inhaltsverzeichnis und ausführlichem Autoren- und Sachregister)  
bilden einen Band.

Preis des Bandes M. 16.— Bisher sind 16 Bände erschienen.

---

### Als Ergänzungshefte zur Kolloid-Zeitschrift

erscheinen seit Herbst 1909:

## Kolloidchemische Beihefte

Monographien zur reinen und angewandten Kolloidchemie

herausgegeben von

**Dr. Wolfgang Ostwald**

Privatdozent an der Universität Leipzig

Die „Beihefte“, die zur Aufnahme größerer Arbeiten mehr monographischen Charakters bestimmt sind, erscheinen in Oktavformat in zwangloser Reihenfolge und je nach Bedarf in verschiedenem Umfang. Durchschnittlicher Umfang der Hefte 2–3 Bogen. 12 Hefte = 30 Bogen bilden einen Band. Preis des Bandes M. 12.—, des Einzelheftes M. 1.20.

Die „Kolloidchemischen Beihefte“ können auch ohne Verbindung mit der „Kolloid-Zeitschrift“ selbständig abonniert werden.

Band I bis VII sind noch, in Originaldecke gebunden, zum Preise von je M. 14.— zu beziehen.







# Kolloid-Zeitschrift

Zeitschrift für wissenschaftliche und technische Kolloidchemie

Band 1, Heft 1, 1927

Herausgegeben von Dr. Wilhelm Ostwald

Verlag von Julius Springer, Berlin

Dr. Wilhelm Ostwald

Lehrstuhl für Kolloidchemie

an der Universität Leipzig, Leipzig

Dr. Wilhelm Ostwald, Leipzig

Dr. Wilhelm Ostwald, Leipzig

Dr. Wilhelm Ostwald, Leipzig

Dr. Wilhelm Ostwald, Leipzig

Dr. Wilhelm Ostwald, Leipzig

Dr. Wilhelm Ostwald, Leipzig

Ergebnisse der Kolloidchemie

Band 1, Heft 1, 1927

# Kolloidchemische Beiträge

Band 1, Heft 1, 1927

Dr. Wilhelm Ostwald

Lehrstuhl für Kolloidchemie

an der Universität Leipzig, Leipzig

Dr. Wilhelm Ostwald, Leipzig

Dr. Wilhelm Ostwald, Leipzig

Dr. Wilhelm Ostwald, Leipzig

Dr. Wilhelm Ostwald, Leipzig









03M36384





WELT DER VERNACHLÄSSIGTEN DIMENSIONEN

M  
36384