



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Die Welt der vernachlässigten Dimensionen

Ostwald, Wolfgang

Dresden, 1916

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

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

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 ¹⁾, 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 ²⁾. 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.

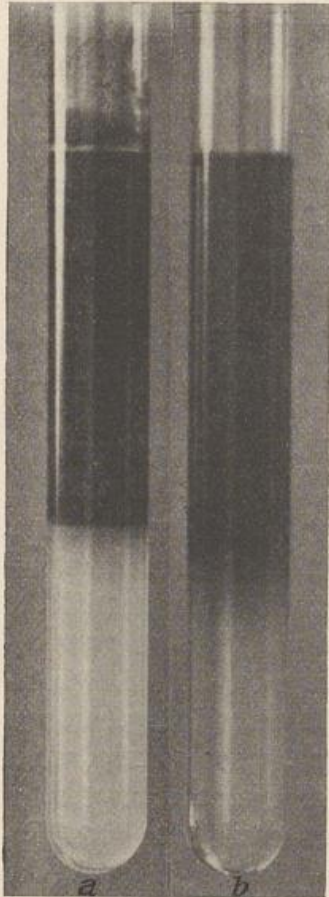


Fig. 1.

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 Reagenströhen 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 läßt³⁾. —

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

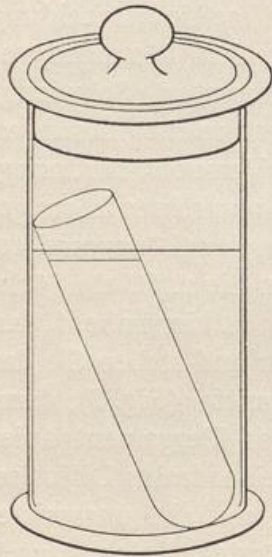


Fig. 2.

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

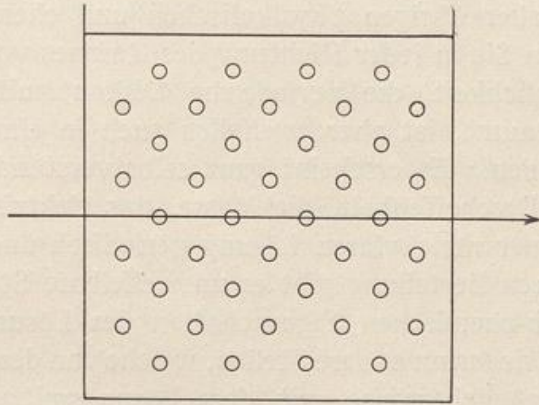


Fig. 3.

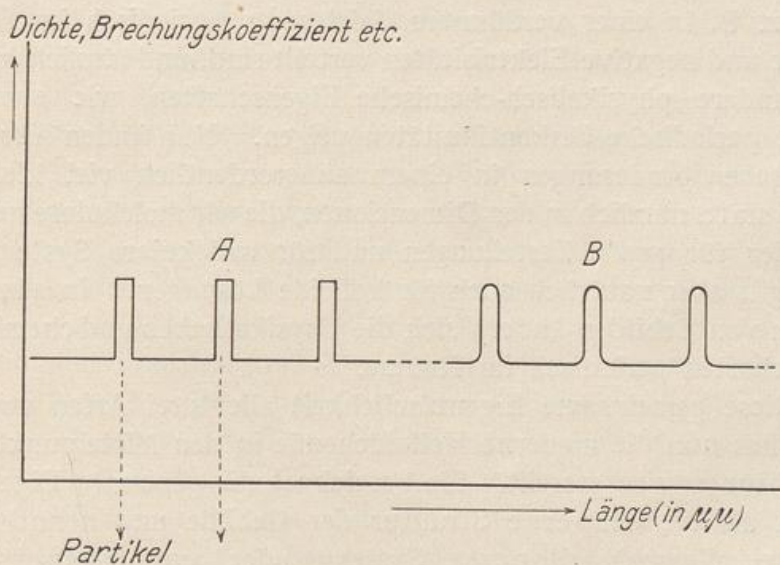


Fig. 4.

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 „Mehrphasigkeit“ 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 ⁴⁾. 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 ⁵⁾ 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 ⁶⁾, 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.

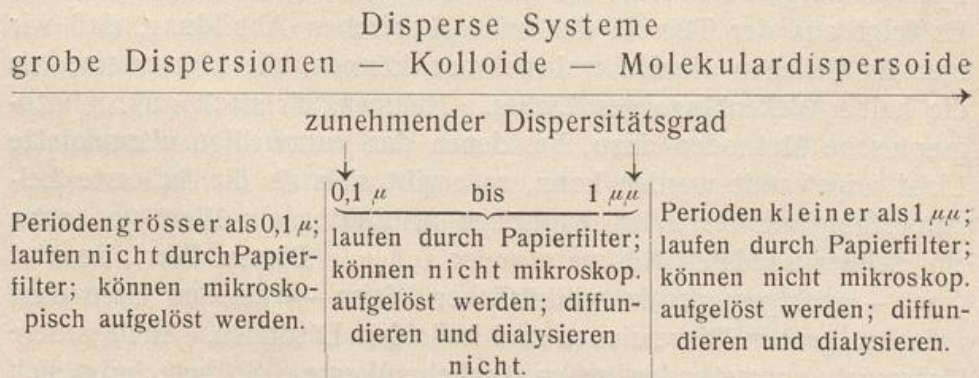
Gleichzeitig sehen Sie nun aber auch, wie durch die Einführung des Begriffes der dispersen Systeme sich unser Hauptproblem, die Stellung kolloider Lösungen zu molekularen Lösungen einerseits und zu groben Zerteilungen andererseits, auf das einfachste löst. Wir haben eine kontinuierliche Reihe von Gebilden 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 — wohlgermerkt 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 1μ ; 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 ⁷⁾.

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 ⁸⁾.

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.)⁹⁾. 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 zusammengieße¹⁰⁾ 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.)¹¹⁾. 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

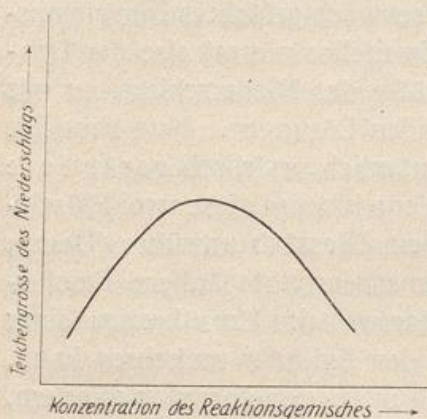


Fig. 5.

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.)

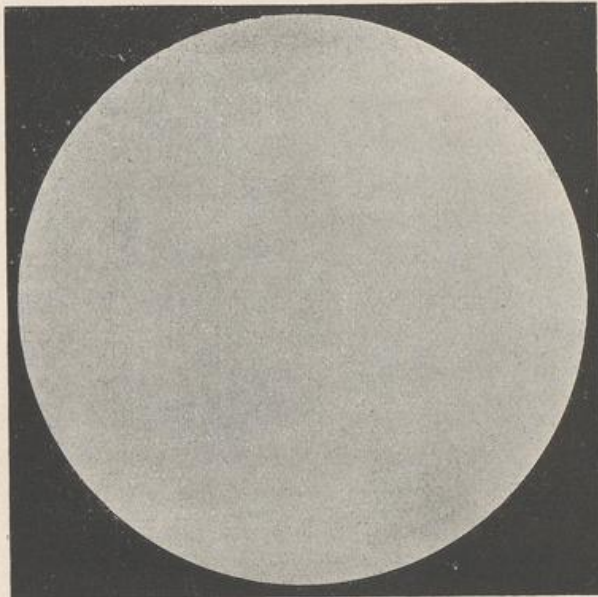


Fig. A. Konz. ca. $\frac{n}{2000}$. Kolloider Niederschlag.

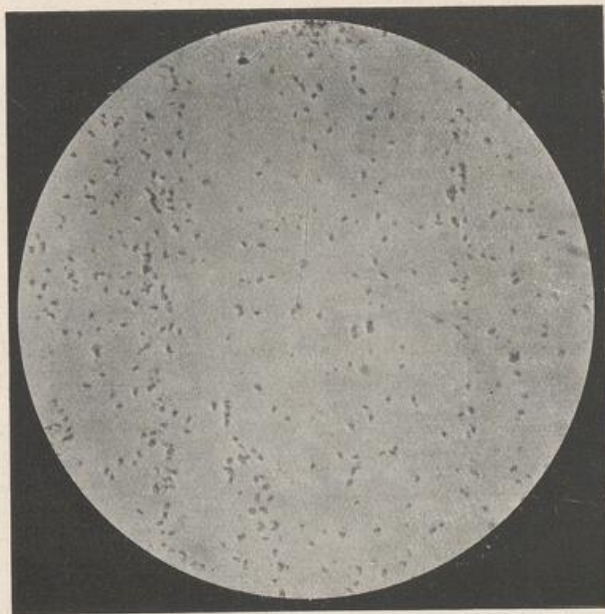


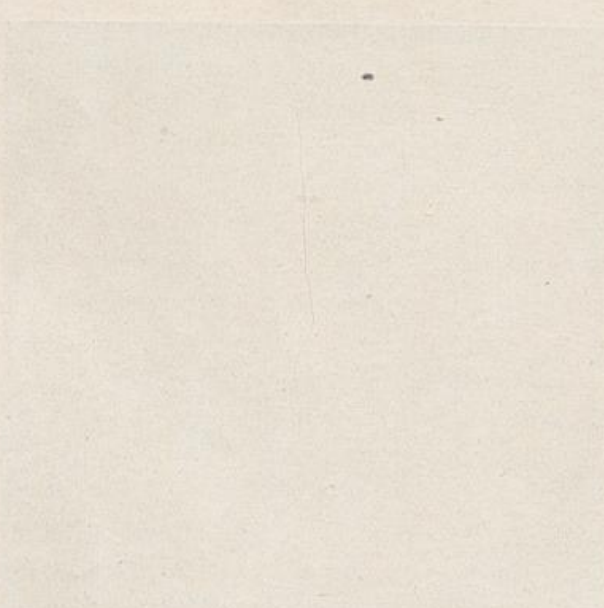
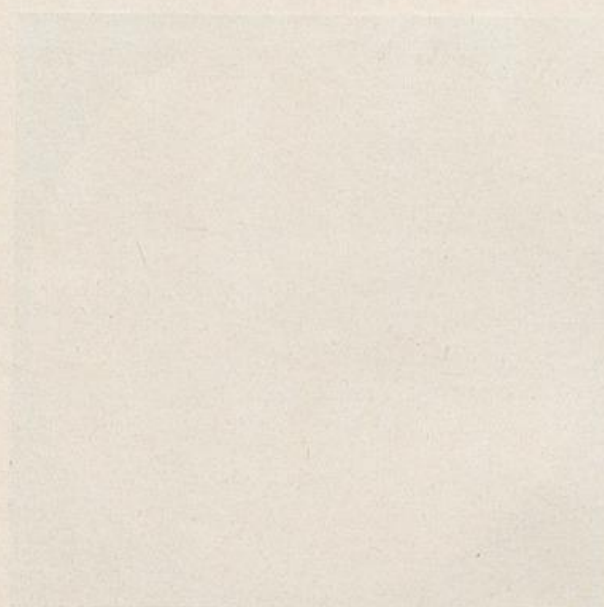
Fig. B. Konz. ca. $\frac{n}{1000}$.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN U. LEIPZIG.

INVENTAR

der Bibliothek des Paderborner Domkapitels

Im Jahre 1818



Verlag von Paderborn, 1818

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.)

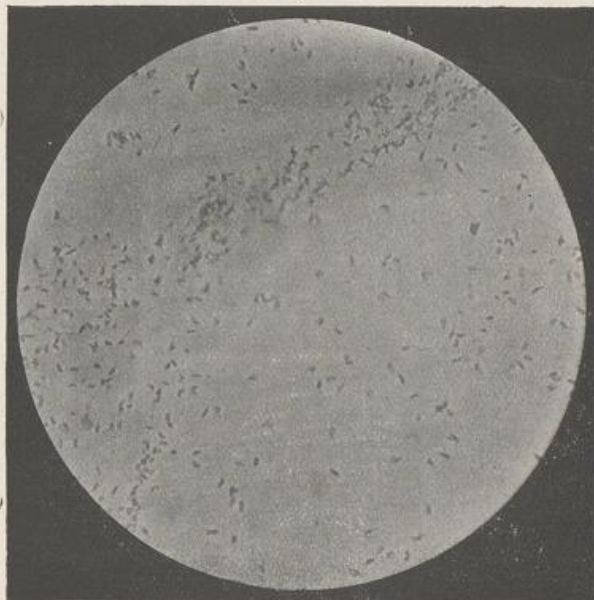


Fig. C. Konz. ca. $\frac{n}{500}$.

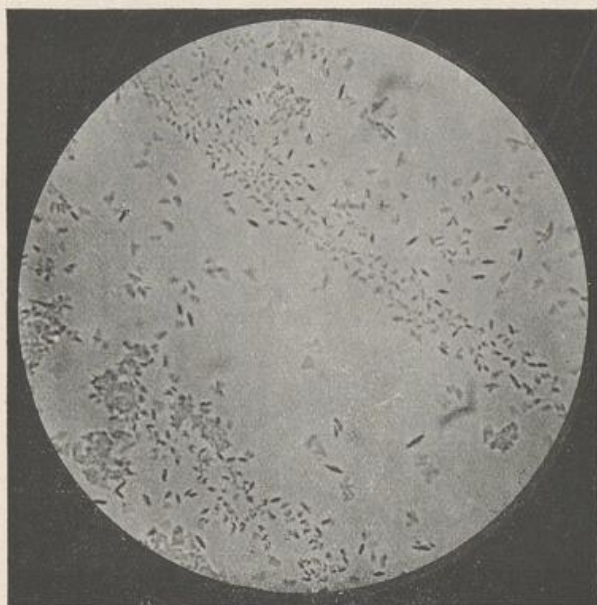


Fig. D. Konz. ca. $\frac{n}{50}$.

Einfluß der Konzentration auf den Dispersitätsgrad des Niederschlags
[Ba(CNS)₂ + MnSO₄ = BaSO₄ + Mn(CNS)₂]
nach P. P. von Weimarn.

(Fortsetzung.)

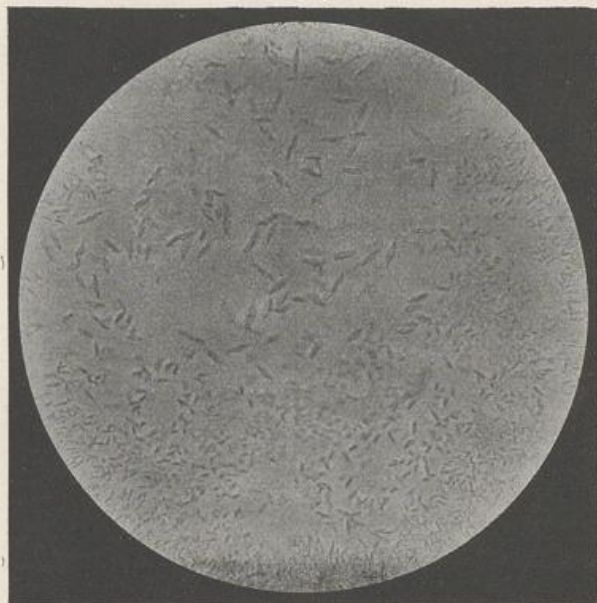


Fig. E. Konz. ca. $\frac{n}{20}$.



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)

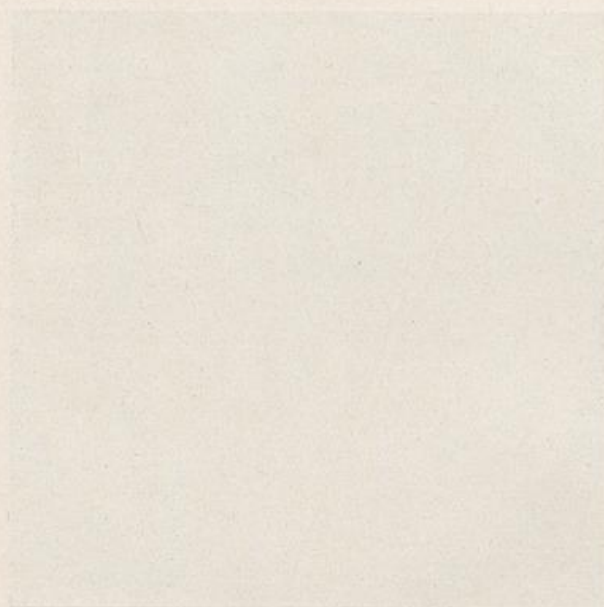


Fig. 1

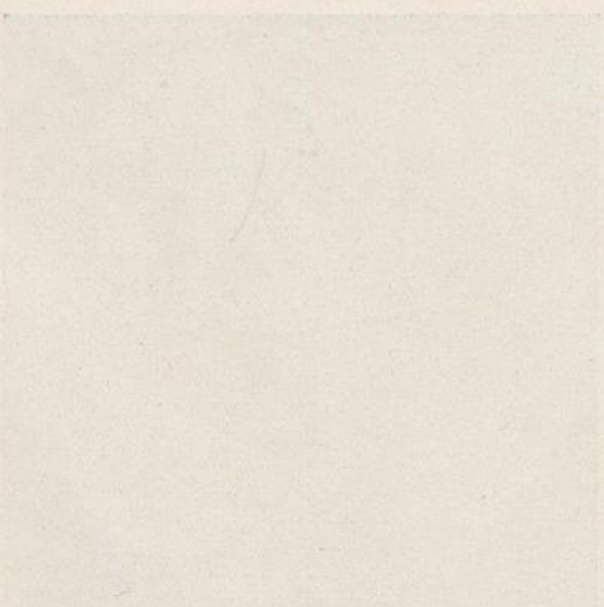


Fig. 2

...

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

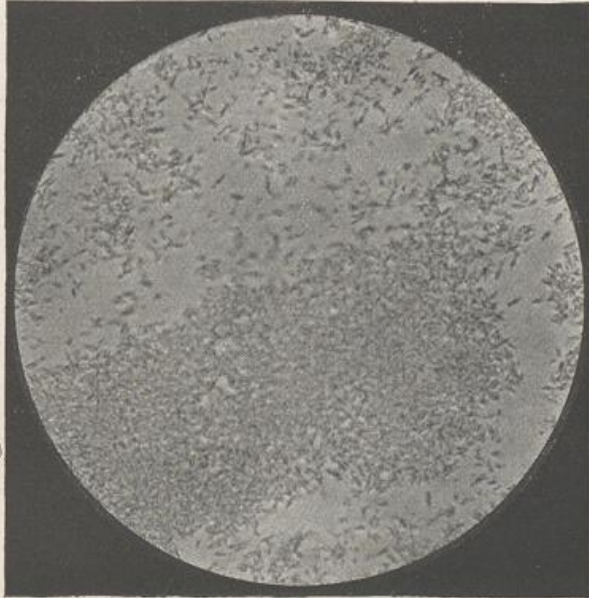


Fig. G. Konz. ca. $\frac{n}{5}$; die Teilchen werden wieder kleiner.

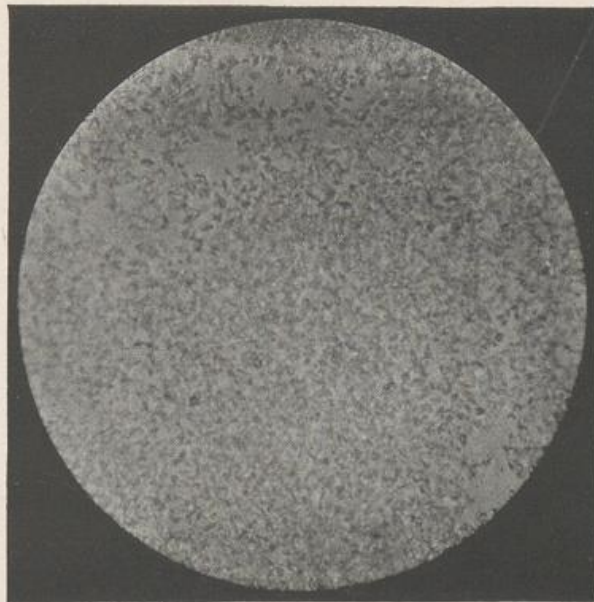


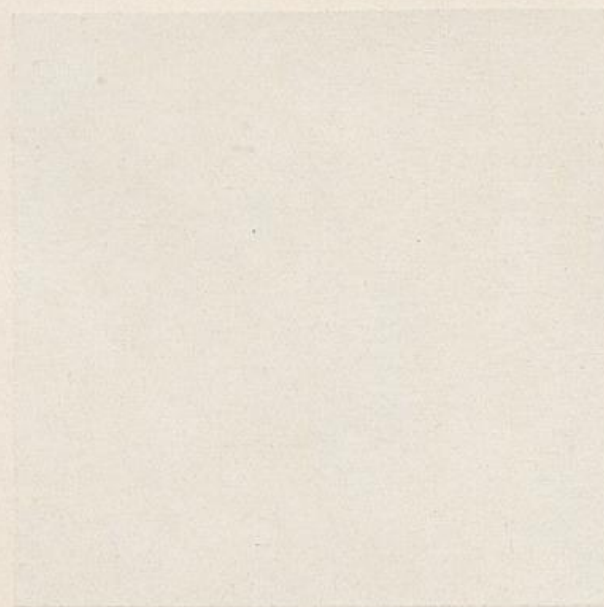
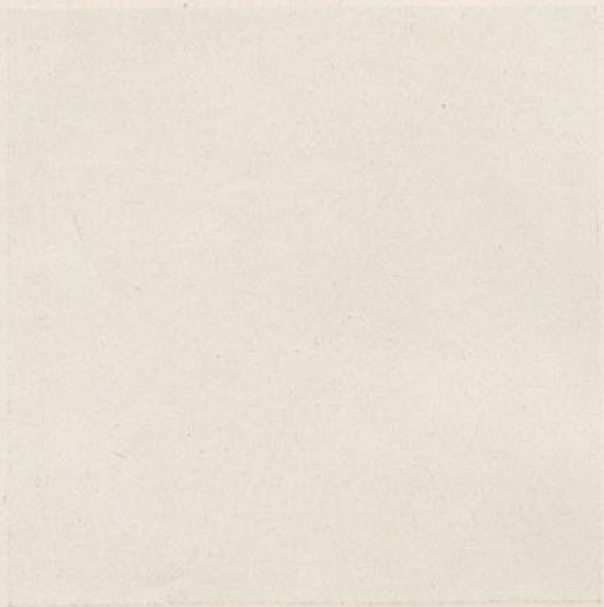
Fig. H. Konz. ca. $\frac{n}{2}$.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN U. LEIPZIG.

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)₂ + MnSO₄ = BaSO₄ + Mn(CNS)₂]
nach P. P. von Weimarn.

(Fortsetzung.)

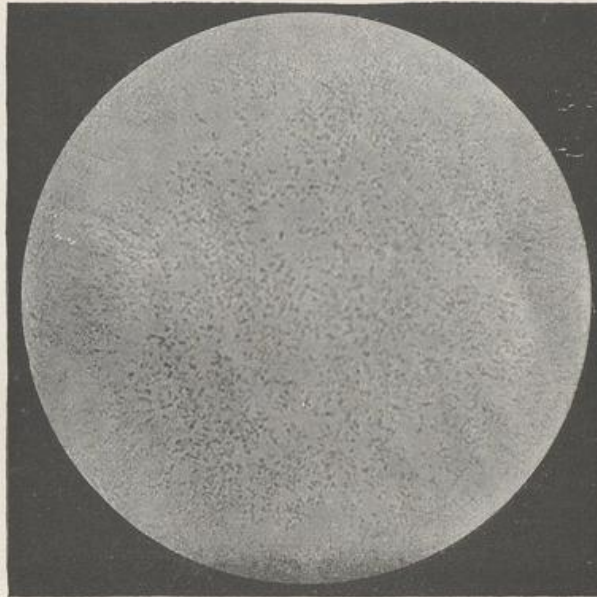


Fig. I. Konz. ca. 1fach norm..



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.)

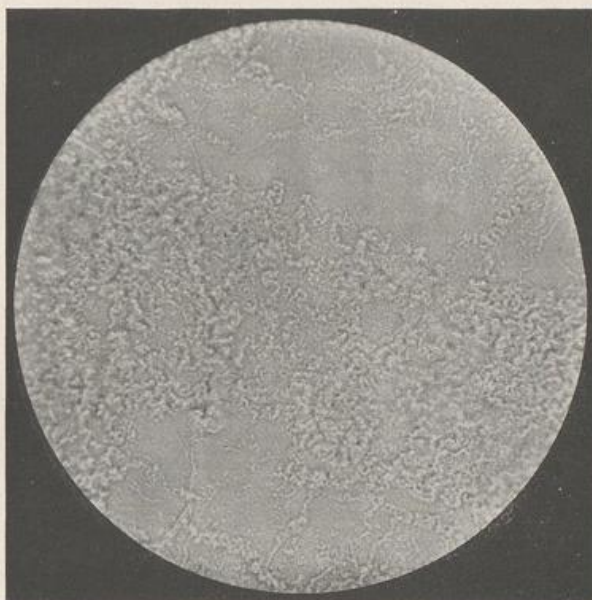


Fig. L. Konz. 3–7fach norm.; gallertartiges Häutchen mit Rissen.

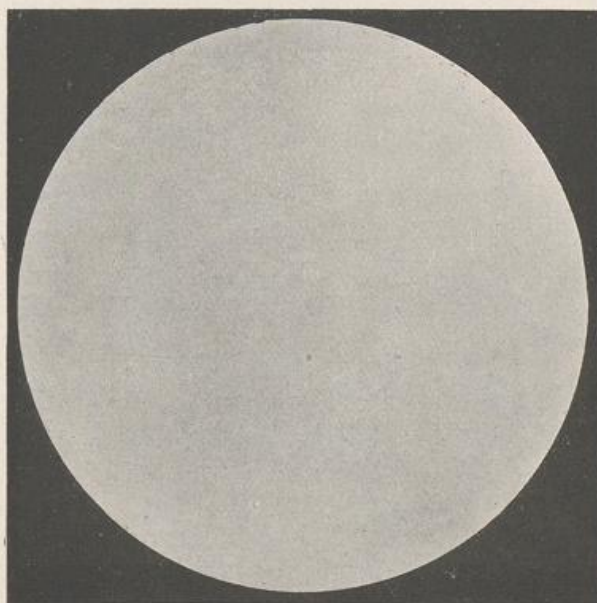


Fig. M. Konz. 3–7fach norm.; vollständig durchsichtiges und undifferenziertes Häutchen; kolloider Niederschlag.

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.

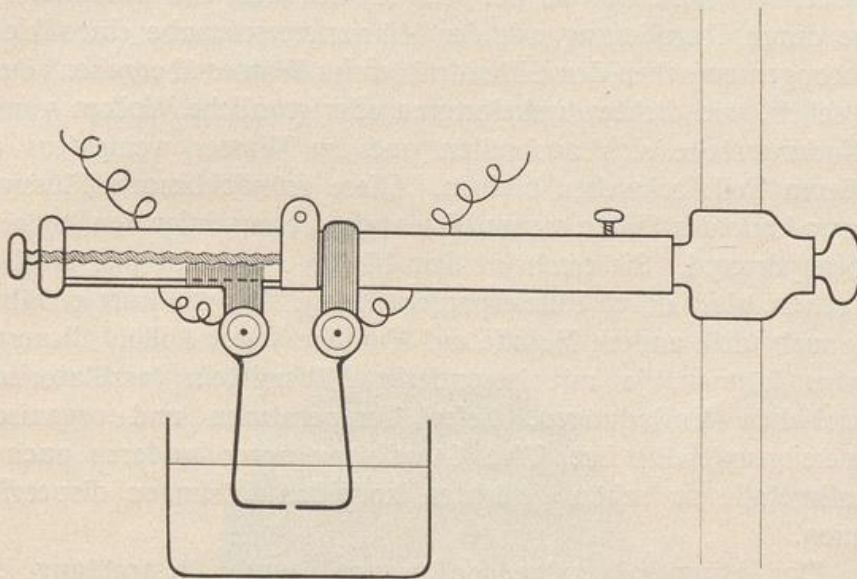


Fig. 6.

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 Grammen 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)¹²⁾. 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 Wasser¹³⁾, 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