



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Die Welt der vernachlässigten Dimensionen

Ostwald, Wolfgang

Dresden, 1916

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

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

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 Milchsaff 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 beibehalten¹⁴). 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 worden¹⁵). 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 Natriummetall 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. Meerscham, 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

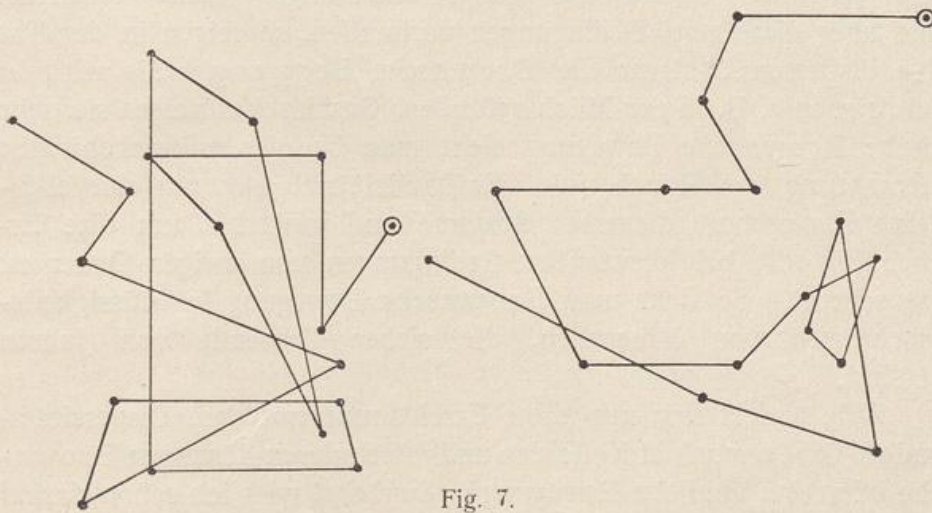


Fig. 7.

„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)¹⁶⁾. 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 5μ 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 werden¹⁷⁾. 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 kann¹⁸⁾. 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 μ
Filtrierpapier Nr. 556 (Schleicher und Schüll)	„ 1,7 μ

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

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.)¹⁹⁾

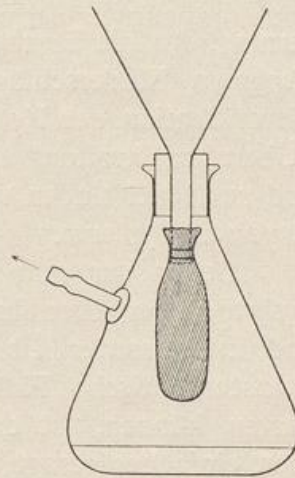


Fig. 8.
Einfaches Ultrafilter.

(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 Übergangsercheinungen. 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 Trübungsercheinungen 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

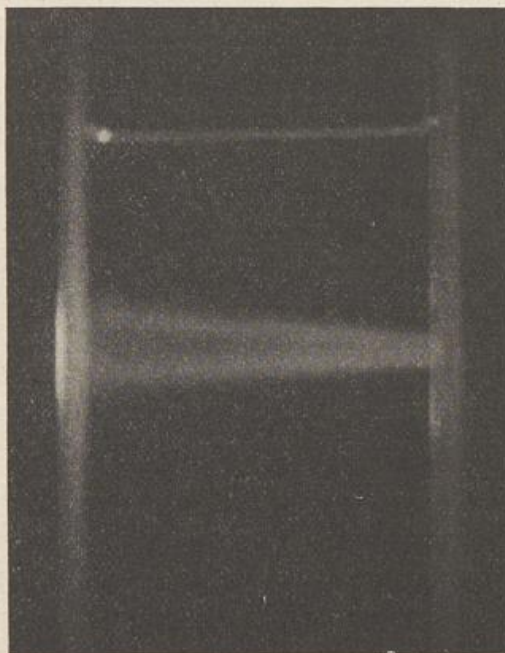


Fig. 9.
Tyndallkegel.

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 Blutserum²⁰⁾, 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 ²¹⁾.

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.) ²²⁾. 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 bewirken²³⁾. 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 können²⁴). 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-

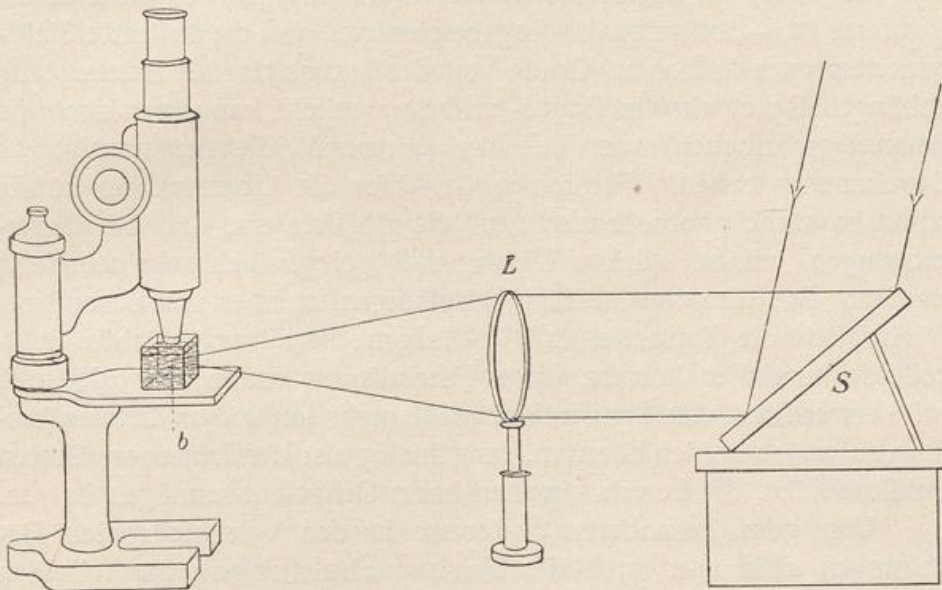


Fig. 10.

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 aufzuweisen²⁵⁾. Alle diese Erscheinungen sind viel besser zu zeigen als zu beschreiben, so daß ich Sie auf die nach der Vorlesung stattfindende Demonstration hinzuweisen mir erlaube²⁶⁾. 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 μ 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 Milchopal²⁷⁾, 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 ²⁸⁾.

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.

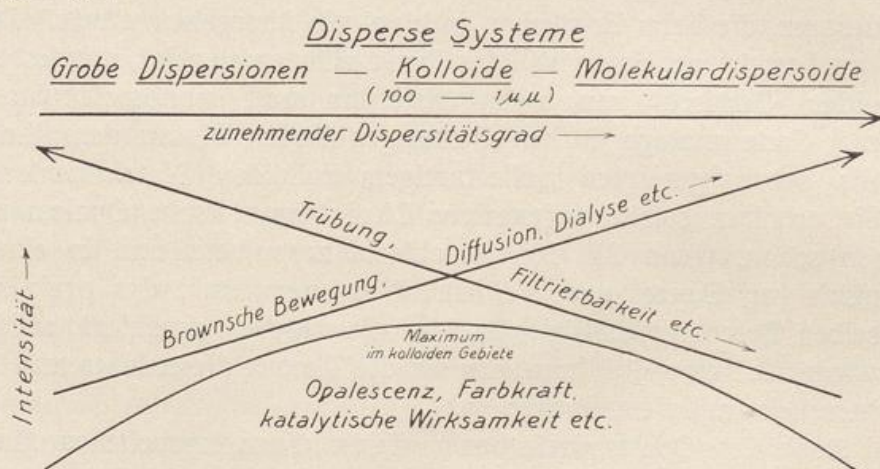


Fig. 11.

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-

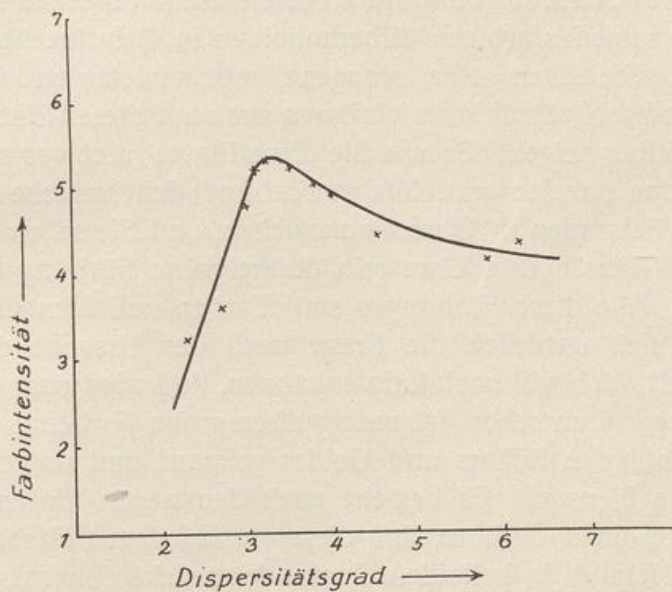


Fig. 12.

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.)²⁹⁾. 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.)³⁰⁾. 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 1μ 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 ³¹⁾. 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 ³²⁾. 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 grobdispersen 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. iondispersen Gold? Das höchstdisperse kolloide Gold, das wir bisher haben herstellen können, zeigt eine rubinrote bis gelbrote Färbung ³³⁾. 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 sind³⁴). Die beistehende Kurvenzeichnung nach The Svedberg veranschaulicht diese Verhältnisse. Die unterste Kurve stellt die Absorptions-

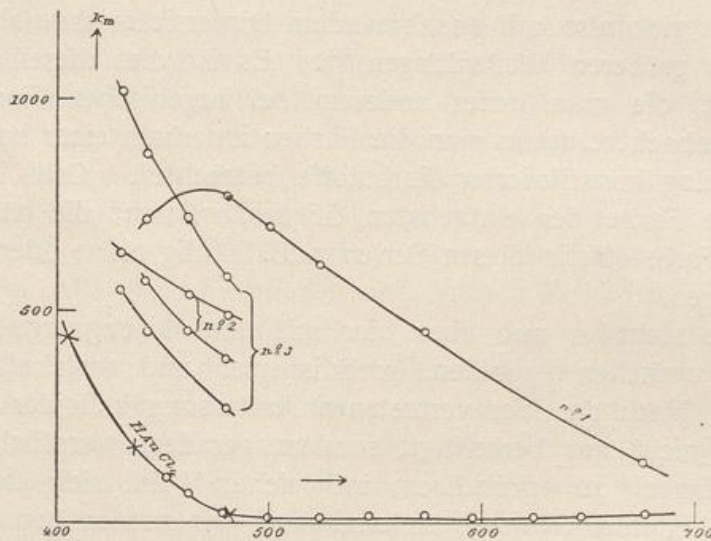


Fig. 13.

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

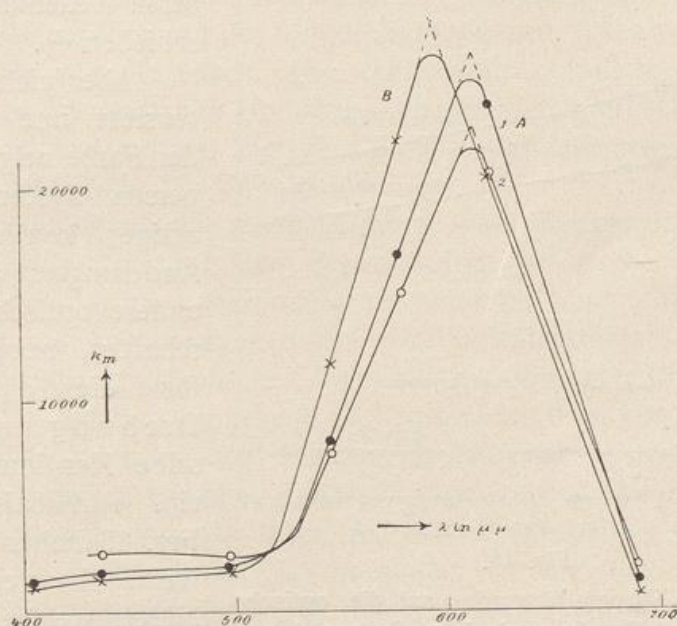


Fig. 14.

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

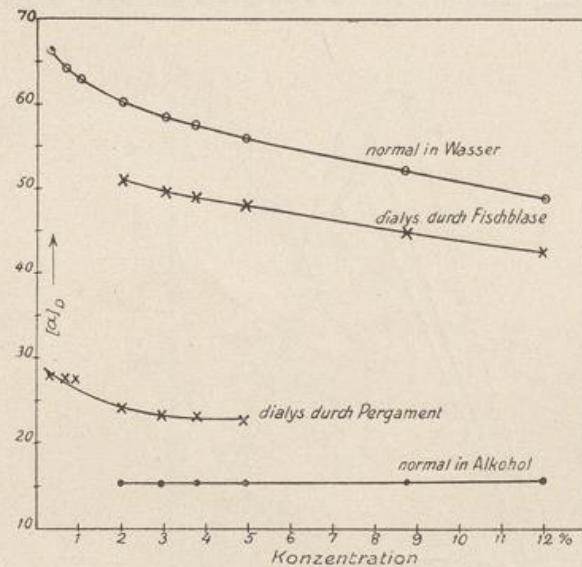


Fig. 15.

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

kleineren nach den größeren Wellenlängen verschoben³⁵⁾.
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 darstellen³⁶⁾. 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 ist³⁷⁾. 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.)³⁸⁾; durch beide Röhren ist seit einigen Stunden der Strom einer kleinen Akkumulatorenbatterie hindurchgegangen³⁹⁾. 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 gestattet⁴⁰⁾.

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 sei⁴¹⁾. 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 gilt⁴²⁾. 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 ⁴³). 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 ⁴⁴), 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 ⁴⁵). 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 ⁴⁶⁾.

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 ⁴⁷⁾, 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 einwirken⁴⁸⁾. 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.
