



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Die Welt der vernachlässigten Dimensionen

Ostwald, Wolfgang

Dresden, 1916

III. Die Zustandsänderungen der Kolloide

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

III.

Die Zustandsänderungen der Kolloide.

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

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

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

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

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

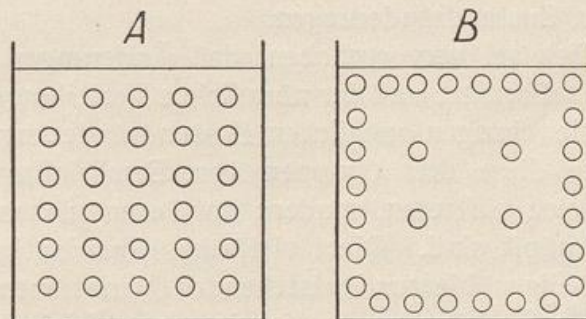


Fig. 16.

Schema zum Begriff der Sorption.

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

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

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

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

Das Endresultat einer chemischen Reaktion sind bestimmte chemische Verbindungen von konstanten Eigenschaften; die Zustandsänderungen eines Kolloids können dagegen bei einem beliebigen Dispersitäts-, Formart- oder Hydratationsgrad haltmachen. Es folgt hieraus, daß die Kinetik der kolloiden Zustandsänderungen für die Charakterisierung dieser Vorgänge eine noch viel größere Rolle spielt als die Kinetik in der reinen Chemie, und daß die ideale Methode zum Studium einer Zustandsänderung stets eine kinetische sein wird. Weiterhin folgt aber hieraus, daß es nur eine sehr grobe Annäherung darstellt, wenn man Gelatinierungen, Quellungen, Koagulationen usw. durch „Punkte“ charakterisiert. Man kann z. B. nicht sagen: eine Eiweißlösung koaguliert genau bei einer Konzentration von 20% Ammonsulfat, denn auch bei etwa 10% erscheint eine „leichte Trübung“, bei 15% eine „starke Trübung“, bei 17% etwa eine „beginnende Niederschlagsbildung“ usw., und auch die Erstarrung einer Gelatinelösung beim Abkühlen findet nicht plötzlich etwa im Temperaturintervall eines Zentigrades statt. In allen diesen Fällen ist offenbar die kinetische Methode, die mit dem Aufstellen einer Geschwindigkeitskurve beginnt, ein viel genaueres Verfahren zur Untersuchung der Änderung des kolloiden Zustandes⁴⁹⁾.

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

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

Beginnen wir zunächst mit der Erörterung einiger innerer Zustandsänderungen, d. h. solcher Variationen des kolloiden Zustandes, die annähernd innerhalb des kolloiden Dispersitätsgebietes verlaufen. Wir finden solche Erscheinungen in ganz außerordentlicher Mannigfaltigkeit bei kolloiden Lösungen vom Typus der Gelatine oder der Eiweißkörper, aber auch des Kautschuks oder der Zellulose. Wir hatten solche Kolloide als solvatisierte Emulsoide bezeichnet und werden über ihre Eigenschaften gleich noch mehr erfahren. Die physikalisch-chemische Eigenschaft, welche geradezu als der Indikator solcher innerer Zustandsänderungen angesehen werden kann, ist die Viskosität. Für die Mannigfaltigkeit und die Wichtigkeit der Zustandsänderungen, welche durch eine Variation dieser Eigenschaft festgestellt und gemessen werden können, kann ich vielleicht keinen besseren Beleg erbringen als die Anführung der Tatsache, daß die Faraday-Society im Jahre 1913 eine Versammlung eigens und allein zum Zwecke der Diskussion über das Thema „Die Viskosität der Kolloide“ einberief⁵⁰⁾. Mehr als ein Dutzend von Kolloidforschern behandelte in zwei Sitzungen nur dieses eine Gebiet der Kolloidchemie. In der Tat kann vielleicht auch ich Ihnen nicht besser die große Mannigfaltigkeit von Zustandsänderungen demonstrieren, die alle ungefähr innerhalb des Rahmens des kolloiden Dispersitätsgebiets verlaufen, als durch eine gedrängte Schilderung der Viskositätsverhältnisse in Kolloiden.

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

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

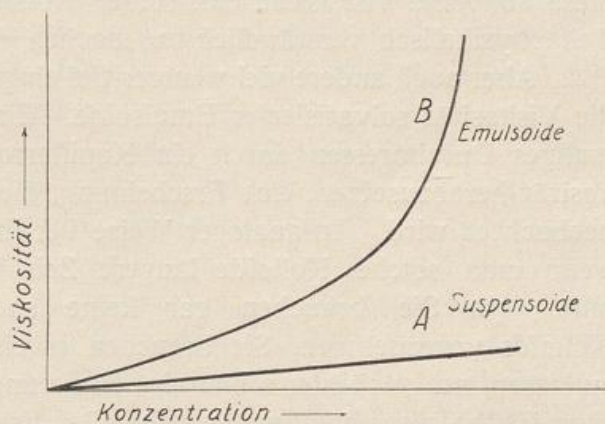


Fig. 17.

Schema der Viskosität-Konzentrationsbeziehung in Kolloiden.

in einer Konzentration von 0,1 % eine nicht mehr fließende Gallerte, und ähnliche Erscheinungen in kleinsten Konzentrationen beobachtet man noch bei vielen anderen organischen Kolloiden⁵¹).

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

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

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

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

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

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

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

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

klare molekulare Lösung beider Flüssigkeiten miteinander. Besonders interessante Erscheinungen — diejenigen, welche ich Ihnen hier in erster Linie zeigen wollte — beobachten wir nun beim Abkühlen dieses Systems, das ich durch Schwenken in der Luft, ev. unter Benutzung der Wasserleitung, etwas zu beschleunigen suche. Es ist klar, daß ich, falls ich genügend tief abkühle, wieder eine Entmischung des Systems herbeiführen muß, denn die hier auftretenden Löslichkeitsphänomene sind natürlich völlig reversibel. Die Lösung ist nun inzwischen um einige Grade kühler geworden, hat aber gleichzeitig ihr Aussehen merklich verändert. Sie sehen eine ausgesprochene Farbenercheinung in der vorher völlig farblosen Lösung. Es tritt eine deutliche blaugelbe Opaleszenz auf, die völlig identisch erscheint mit der Opaleszenz einer Eierklarlösung oder auch eines hochdispersen Mastixkolloids. Die Opaleszenz wird zunächst immer ausgesprochener bei der langsamen Abkühlung, der das System ausgesetzt ist. Die große Ähnlichkeit dieser Erscheinung mit der Opaleszenz typisch kolloider Erscheinungen legt nun den Schluß sehr nahe, daß wir es hier mit einem kolloiden Entmischungsstadium des Phenol-Wasser-Gemisches zu tun haben. Ja die nähere Überlegung zeigt, daß ein solches kolloides Stadium bei der Entmischung eines solchen Systems einfach auftreten muß, und daß das Problem eigentlich nur darin liegt, ob es uns gelingt, dieses kolloide Stadium genügend lange zu erhalten oder es irgendwie zu „stabilisieren“, um es näher untersuchen zu können. Denn wir gehen aus von der bei höherer Temperatur zweifellos molekularen Mischung und gelangen bei niedrigerer Temperatur zu einem grob oder gar nicht dispersen Phenol-Wasser-Gemisch. Irgendwo in der Mitte muß aber notwendigerweise diese Entmischung über ein kolloides Dispersitätsstadium führen, und die Opaleszenz des vorliegenden Gemisches macht es sehr wahrscheinlich, daß wir unter den gewählten Konzentrationsbedingungen dieses kolloide Stadium in besonders günstiger und relativ dauerhafter Entfaltung vor uns haben. In der Tat ist nun aber auch durch direkte ultramikroskopische Untersuchungen mit aller wünschenswerten Deutlichkeit festgestellt worden, daß diese opaleszierenden kritischen Flüssigkeitsgemische tatsächlich Gemische von kolloidem Dispersitätsgrade sind⁵³).

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

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

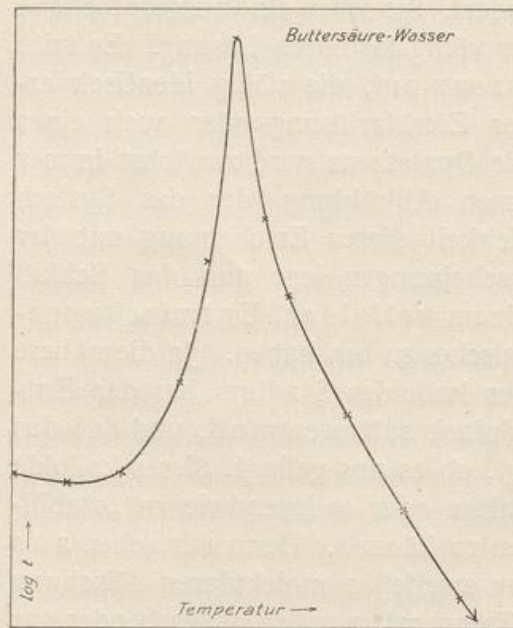


Fig. 18.

Viskosität eines kritischen Flüssigkeitsgemisches.

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

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

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

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

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

Meine Herren! Sie könnten nun gegenüber dieser Analogisierung von Gelatinierung und Entmischung den sehr beachtenswerten Einwand erheben, daß in einem kritischen Flüssigkeitsgemisch die Trennung der beiden Anteile auf dem dispersen Stadium nicht stehen bleibt wie anscheinend bei der Gelatinierung eines Kolloids, sondern daß im ersteren Falle allmählich eine grob- oder gar nicht-disperse Trennung der beiden Flüssigkeitsschichten stattfindet. Meine Herren, auch diese Erscheinung findet ihr deutliches Analogon bei allen gelatinierenden Kolloiden. Die betreffende Erscheinung war schon Graham bekannt und ist inzwischen außerordentlich häufig gesehen, indessen merkwürdig wenig beachtet worden⁵⁴⁾. Beobachten Sie nämlich irgendeine Gallerte etwas länger, lassen Sie dieselbe z. B. unter aseptischen Kautelen und unter Vermeidung von Verdunstung einige Stunden oder auch Tage stehen, so tritt tatsächlich eine Trennung in zwei zusammenhängende Schichten auf. Jedem Bakteriologen, der Agarkulturen darstellt, ist die fragliche Erscheinung wohl bekannt. Die Agargallerte scheidet im Laufe der Zeit Flüssigkeitströpfchen aus, die sich ev. zu einer zusammenhängenden, ganz beträchtlichen Flüssigkeitsmenge vereinigen können. Man pflegt diese Flüssigkeit Kondensationswasser zu nennen, eine Bezeichnung, die in mehrfacher Hinsicht irreführend ist. Denn die Flüssigkeit wird natürlich nicht aus dem Wasserdampf des abgeschlossenen Gefäßes kondensiert, sondern sie wird umgekehrt aus der Gallerte sezerniert. Sodann aber handelt es sich gar nicht um reines Wasser, sondern um eine Lösung, die alle die Bestandteile der Gallerte, die kolloiden wie die molekulardispersen, enthält⁵⁵⁾, nur in wesentlich anderer, das heißt kleinerer Konzentration. Das abgeschiedene „Serum“ stellt also tatsächlich eine zweite verdünnte Kolloidlösung dar, die sich aus der konzentrierten Lösung der Gallerte in zusammenhängender Form ausscheidet — ganz analog den weiteren Entmischungsstadien eines kritischen Flüssigkeitsgemisches. Graham nannte diese Entmischung „Synäresis“, und es ist sehr verwunderlich, wie wenig dieses theoretisch wie praktisch gleich interessante Phänomen bisher untersucht worden ist. Ich habe noch keine Gallerte gefunden, welche nicht Synäresis zeigt. Man beobachtet sie nicht nur an Agar oder Gelatine (bei denen die Menge der ausgeschiedenen Flüssigkeit zu-

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

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

Diese interessanten Erscheinungen der Synäresis schließen also in sehr angenehmer Weise den Kreis der Analogien zwischen dem Verhalten eines kritischen Flüssigkeitsgemisches und dem eines hydratisierten Kolloids. Ich will zum Überfluß noch erwähnen, daß auch direkte mikroskopische Untersuchungen an Kolloiden, die mit dehydratisierenden Zusätzen versehen waren, diese Annahme der „tropfigen“ Entmischung bei Gelatinierungsvorgängen auf das kräftigste unterstützen⁵⁶⁾, und daß man schließlich auch bei der Entmischung einer ganz groben Emulsion z. B. von Benzol in Wasser analoge Erscheinungen beobachtet. —

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

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

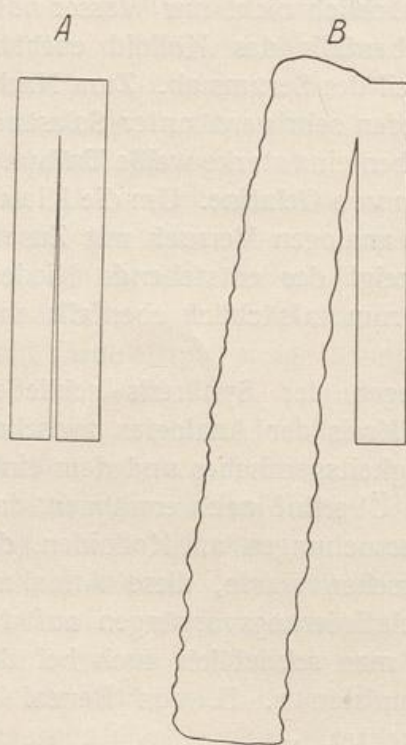


Fig. 19.

Quellungsversuch mit Kautschuk.

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

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

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

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

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

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

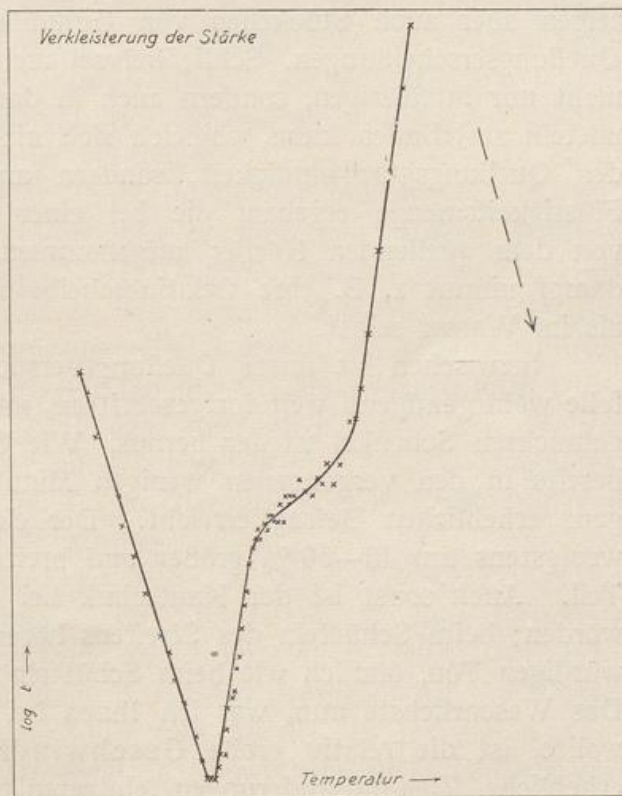


Fig. 20.

Viskositätsänderung bei der Verkleisterung einer Stärkesuspension.

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

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

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

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

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

lich mit Kongorot, gefärbt. Ein molekulardisperser Farbstoff würde ja während des Quellungsversuches aus der Platte ausdiffundieren. Wenn Sie jetzt die Größenordnung der ca. 24 Stunden quellenden Platten feststellen, so erhalten Sie die Anordnung: Säure, Alkali, Kaliumjodid, Kalziumchlorid, reines Wasser und Magnesiumsulfat⁵⁸⁾. Dabei sind die Dimensionen der in Säure gequollenen Platte schon beinahe doppelt so groß wie bei der in reinem Wasser befindlichen.

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

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

Im einzelnen scheint nun die Fähigkeit eines festen Körpers zur Gallertbildung durch Quellung gebunden zu sein an das Vorhandensein einer bestimmten, in vielen Fällen sogar mikroskopischen Struktur. Es ist durch die meisterhaften und umfangreichen mikroskopischen Untersuchungen von O. Bütschli, ferner von G. Quincke u. a., über allen Zweifel nachgewiesen worden, daß solche mikro- und wohl auch ultramikroskopische Diskontinuitäten — in Form von Waben, Netzen, Zellen, Schaumwänden — von ganz außerordentlich allgemeiner Verbreitung sind. Aber nicht nur quellbare feste Körper, die durch Eintrocknen von kolloiden Lösungen hergestellt worden sind, zeigen derartige Strukturen, sondern man beobachtet sie sogar in Kristallen anorganischer Stoffe, wie in den sogenannten Kristallskeletten von Kaliumpermanganat und Salmiak, in erstarrten Schwefeltröpfchen usw. Es steht dieser Befund durchaus im Einklang mit der oben angeführten Tatsache, daß auch solche kristallisierte Stoffe Erscheinungen zeigen können, die den Quellungsphänomenen zum mindesten sehr nahe verwandt sind, und daß auch schließlich Metalle beinahe in überreichlichem Maße solche Strukturen aufweisen, ist jedem Metallographen wohl bekannt. Nehmen wir also mit O. Bütschli, G. Quincke u. a. an, daß eine solche Struktur die Vorbedingung für die Quellbarkeit fester Körper ist, so erweist sich der Quellungs Vorgang zunächst als eine Erhöhung des Dispersitätsgrades dieser Systeme, ganz analog wie auch die Umkehr einer Synäresis oder analoger Alterungserscheinungen durch Erwärmen von einer Dispersitätserhöhung begleitet wird. Es findet eine Art Zerteilung der gröberen Struktur des festen Körpers, ein Auseinandertreten der zu sekundären gröberen Teilchen aggregierten „primären“ Teilchen statt. In der Tat hat auch N. Gaidukow gefunden, daß die ultramikroskopischen Teilchen einer Gallerte beim Quellen kleiner oder jedenfalls lichtschwächer werden⁵⁹⁾. Gleichzeitig aber findet bei der Quellung unzweifelhaft ein zweiter Vorgang statt, der unter Umständen dieser Dispersitätserhöhung sogar entgegengesetzt verlaufen kann. Die einzelnen Teilchen nehmen das Quellungsmittel auf und solvatisieren sich, natürlich unter Vergrößerung ihres Umfanges und unter allmählicher Verwandlung in flüssige Tröpfchen. Diese Kombination von Dispersitätsvariationen und Formartänderung im Sinne fest → flüssig scheint unter allen Umständen charakteristisch zu sein für den Quellungs Vorgang, und hiermit stellt sich der Quellungs Vorgang dar als eine Umkehrung von Synäresis

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

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

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

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

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

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

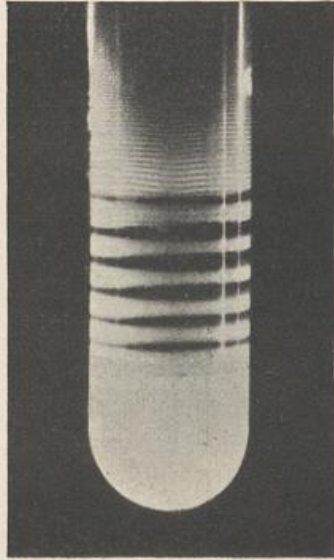


Fig. 21.

Periodische Niederschlagsbildung von Bleichromat nach E. Hatschek.

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

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

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

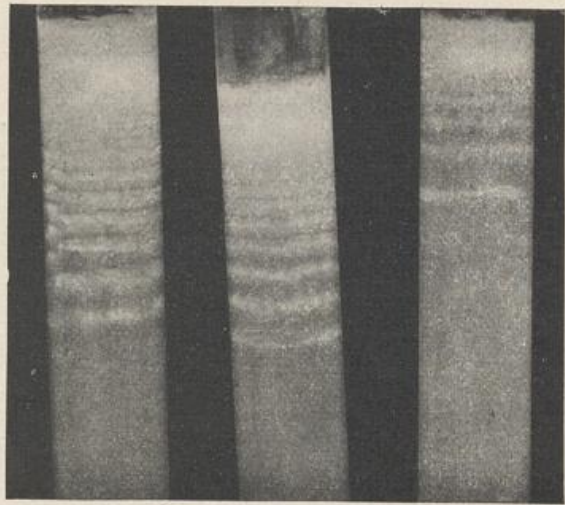


Fig. 22.

Periodische Niederschlagsbildung von Kalziumkarbonat nach E. Hatschek.

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

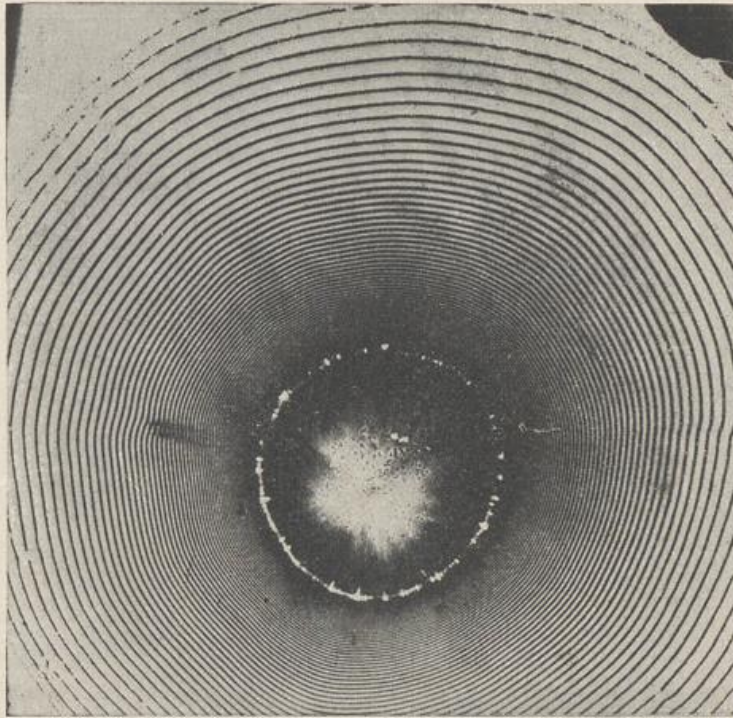


Fig. 23.

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

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

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

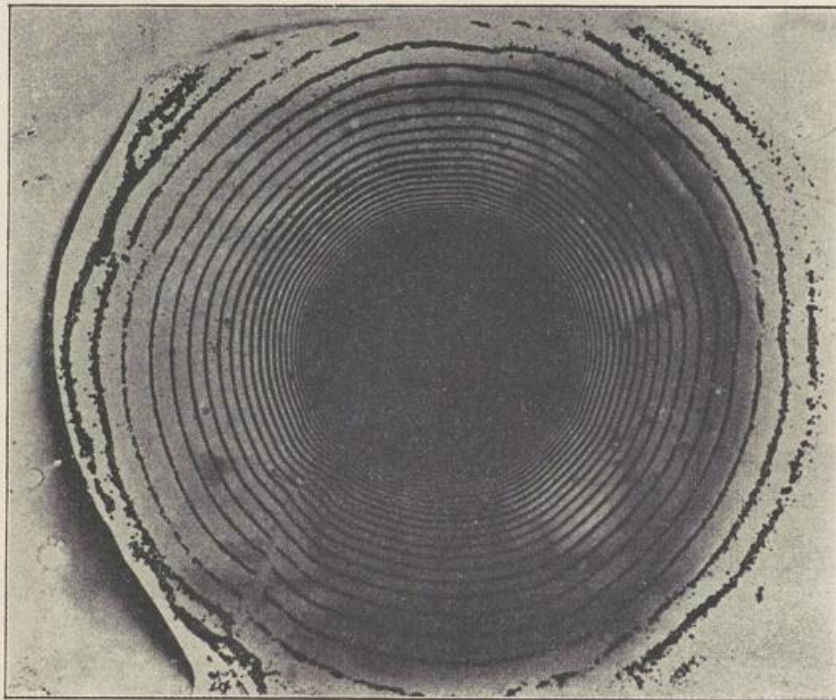


Fig. 24.

Silberchromatringe in Gelatine.

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

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

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



Fig. 25.
Silberchromatringe in Gelatine.

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



Fig. 26.

Künstliche Eisblumen in Gelatine.

bestimmte Konzentrationsverhältnisse der beteiligten Komponenten eingehalten werden müssen ⁶²⁾.

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



Fig. 27.

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

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

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

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

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

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

Koagulation ist. Es fällen sich besonders entgegengesetzt geladene disperse Teilchen. So werden die negativ geladenen Metallsole schon in außerordentlich kleinen Konzentrationen von Säuren, also vom positiv geladenen H-Ion gefällt, und ähnlich erweisen sich die anderen Kationen z. B. von Neutralsalzen besonders wirksam. Umgekehrt wird das positiv geladene Eisenhydroxydsol besonders leicht durch Basen, insbesondere also durch das negative OH-Ion gefällt, und entsprechend erweisen sich bei der Salzfällung die Anionen von besonderer Wirksamkeit. Der große Einfluß der elektrischen Faktoren bei diesen Koagulationsvorgängen zeigt sich am treffendsten in der Rolle der Wertigkeit der fallenden Ionen. So steigt die Koagulationskraft z. B. für Goldsol rapid in der Reihenfolge: NaCl, MgCl₂, AlCl₃, und in entsprechender Weise bei der Koagulation von Eisenhydroxyd in der Reihenfolge NaCl, Na₂SO₄, Na₃(C₆H₅O₇). Man braucht also von den Salzen mit höherwertigen Ionen sehr viel kleinere Konzentrationen, um eine radikale Dispersitätsverringering herbeizuführen. Ebenso fällen sich auch entgegengesetzt geladene Kolloide untereinander aus, z. B. Goldsol und Eisenhydroxydsol oder Kongorot und Aluminiumhydroxyd usw. (Dem.). Die fallende Wirkung kommt hier vermutlich durch elektrostatische Anziehung, Neutralisation und Vereinigung der Teilchen zustande, wobei das ausfallende Koagulum allerdings selbst noch eine Ladung im einen oder anderen Sinne aufweisen kann. Bemerkenswert ist in äußerer Beziehung noch der Umstand, daß vielfach sehr kleine Konzentrationen von Elektrolyten zur Fällung suspensoider Kolloide genügen. So darf man bekanntlich die suspensoiden chinesische Tusche nicht mit Wasserleitungswasser verdünnen, da die hier vorhandenen minimalen Salzmen gen schon genügen, um die Tusche auszufällen.

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

empfindlichkeit relativ instabilen Suspensioide. Die dehydratisierenden Wirkungen von Neutralsalzen, wie auch von Alkohol usw., sind aber jedenfalls von vornherein nicht elektrischer Natur, wenn schon sie unzweifelhaft auch von der elektrischen Ladung beeinflußt werden können⁶⁴), sondern haben ihre eigenen, bisher allerdings noch wenig verstandenen physikalisch-chemischen Gesetzmäßigkeiten. Es lagern sich daher elektrische und nichtelektrische Prozesse bei der Neutralsalzfällung von hydratisierten Emulsoiden übereinander, wie vielleicht am besten daraus hervorgeht, daß besonders nach den Untersuchungen von W. Pauli das ganze Salz resp. beide Ionen wesentlich an der Fällung beteiligt sind und so ein additiver, ev. sogar antagonistischer Gesamteffekt entsteht. Dies gilt besonders für schwach geladene oder elektrisch neutrale Emulsioide, während bei merklich geladenen, z. B. sauren oder alkalischen Eiweißolen, die elektrischen Effekte wie bei der Suspensoidfällung wieder etwas mehr in den Vordergrund treten. Für die Fällung ausgesäuerter, d. h. also positiver Eiweißlösungen wächst die koagulierende Kraft der Neutralsalze in der viel zitierten sogenannten Hofmeisterschen Ionenreihe: Chlorat, Nitrat, Chlorid, Azetat, Sulfat, Tartrat, und: Magnesium, Ammonium, Natrium, Kalium, Lithium. Diese Reihenfolgen drehen sich gerade um, wenn man statt in saurer in alkalischer Lösung arbeitet. Der Einfluß der Wertigkeit der Ionen tritt aber, wie die Ionenreihen zeigen, fast ganz zurück, und ebenso verliert nach den Befunden von W. Pauli elektrisch neutrales Eiweiß keineswegs seine Fähigkeit, durch Neutralsalze gefällt zu werden. Es sind dies sichere Kennzeichen dafür, daß hier die elektrischen Beziehungen nur eine sekundäre Rolle spielen, und daß man diese Art der Koagulation vielleicht am besten als „Koagulation durch Lösungsmittelentziehung“ bezeichnet.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

für die Sorption von Jod durch Kohle. Endlich aber können im Gefolge einer solchen Anreicherung des dispersen Teils in einer Oberfläche chemische Reaktionen aller Art eintreten, zunächst Polymerisationen, wie sie tatsächlich, z. B. bei der Sorption von Amylen⁶⁷), beobachtet wurden, ferner aber auch tiefer eingreifende chemische Reaktionen wie Hydrolyse, Oxydation usw. Alles dies sind aber sekundäre Vorgänge, die für jeden speziellen Sorptionsfall ganz verschieden sein können; der primäre und konstante Vorgang ist wie gesagt nur die Konzentrationsänderung in der Grenzfläche.

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

Oberflächenwachstum eines Würfels bei zunehmender dezimaler Zerteilung.

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

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

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

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

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

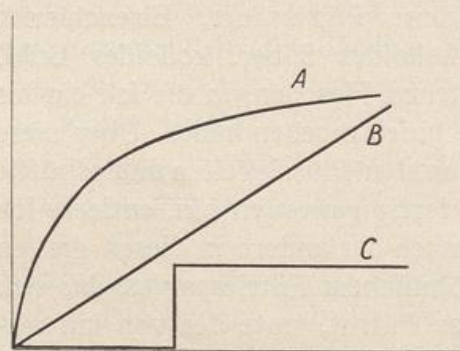


Fig. 28

Schema der Konzentrationsfunktionen bei Sorption, Lösung und chemischer Verbindung.

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

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

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

Fragen wir uns nun, welche Kräfte diese Konzentrationsänderungen in Grenzflächen hervorrufen, so kann ich nur wieder mit dem Hinweis antworten, daß ganz genau so wie bei der Herstellung und der Vernichtung des kolloiden Zustandes auch für diese lokale Konzentrationsänderung eine ganze Reihe verschiedenartiger Prinzipien verantwortlich gemacht werden muß. Das Gemeinsame bei allen diesen verschiedenen Sorptionsprinzipien kann durch ein Theorem ausgedrückt werden, das die Verallgemeinerung eines spezielleren Theorems von Willard Gibbs darstellt, und das folgendermaßen lautet: Besteht in einer Grenzfläche irgendein Energiepotential, das durch eine Konzentrationsänderung des angrenzenden Dispersoids verringert werden kann, so wird eine solche, d. h. also eine Sorption, eintreten⁷¹⁾. Denken Sie sich zur Erläuterung z. B. einen festen Körper in eine Flüssigkeit getaucht, der gegenüber er eine elektrische Ladung, also eine elektrische Potentialdifferenz besitzt. Befindet sich nun in dieser Flüssigkeit eine disperse Phase, die eine entgegengesetzte Ladung zu dem festen Körper trägt, so würde die genannte Potentialdifferenz offenbar abnehmen können dadurch, daß sich die dispersen Teilchen an der Grenzfläche ansammeln und die dort vorhandene Potentialdifferenz teilweise neutralisieren. Dies wären also die Bedingungen für eine elektrische Sorption. Denken Sie sich ferner zwei Stoffe, z. B. zwei nichtmischbare Flüssigkeiten, in deren Grenzfläche die gewöhnliche mechanische Oberflächenspannung herrscht. Wenn nun die eine Flüssigkeit aus einem Dispersoid besteht, dessen Grenzflächenspannung gegen die zweite Flüssigkeit abnimmt bei Kon-

zentrationserhöhung, so wird ebenfalls die Tendenz zu einer positiven Sorption — und diesmal zu einer mechanischen — vorhanden sein. Der eben genannte Fall der Sorption infolge von „Oberflächenentspannung“ ist bereits von W. Gibbs und J. J. Thomsen erkannt und in neuerer Zeit vielfach untersucht worden. Seine Wichtigkeit scheint sogar schon überschätzt worden zu sein, insofern als manche neuere Autoren ihn als den einzig möglichen oder doch einzig maßgeblichen Fall ansehen. Denken Sie sich aber nun weiter, daß zwischen zwei Phasen, z. B. zwischen einem Sorbens und einem Dispersoid, ein chemischer Potentialunterschied besteht, d. h. daß an dieser Grenzfläche eine chemische Reaktion vor sich geht, die wie die meisten Reaktionen um so schneller verläuft, je größer die Konzentration der beteiligten Stoffe ist. Auch in diesem Falle würde natürlich die Tendenz zu einer Ansammlung der dispersen Phase in dieser Grenzfläche bestehen, und Sie hätten eine Sorption, deren treibende Kraft die chemische Energie wäre. Ähnliches gilt für thermische und photische Potentiale in Grenzflächen usw. Es gibt also zweifellos eine ganze Reihe von verschiedenen Adsorptionsprinzipien, die nicht nur einander koordiniert sind, sondern die sich sogar gelegentlich gegenseitig hindern können⁷²⁾. Es muß also von Fall zu Fall unterschieden werden, welche Energieart die für den Sorptionsvorgang nötige Energie liefert.

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

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

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