



UNIVERSITÄTS-  
BIBLIOTHEK  
PADERBORN

# **Die Welt der vernachlässigten Dimensionen**

**Ostwald, Wolfgang**

**Dresden, 1916**

Anmerkungen

---

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

## Anmerkungen.

### I.

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

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



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

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

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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



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

## II.

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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



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

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

Diese Bemerkungen sollen nur auf die prinzipielle Möglichkeit



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

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

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

### III.

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

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

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

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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



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

des Sorbens, alles in 100–200 ccm Wasser.

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

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

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

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

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

#### IV.

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## V.

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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



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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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



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

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

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

