Die Theorie der Herstellung und Stabilität kolloider Lösungen und Niederschläge. II.

Von P. P. von Weimarn (St. Petersburg). (Eingegangen
am 12. Okt. 1911)
(Meinem Freunde Wolfgang Ostwald gewidmet.)

b) Die wichtigsten Grundlagen der allgemeinen Theorie der Kondensations-Methoden zur Herstellung disperser Systeme.¹⁾

Einleitung.

In meinen früheren Abhandlungen²⁾ habe ich häufig die Bedingungen zur Herstellung von dispersen Systemen — kolloiden Lösungen, Suspensionen und kolloiden Niederschlägen — mit Hilfe der Kondensation behandelt; deshalb führe ich in dieser Abhandlung vergleichsweise nur ganz kurz die Hauptresultate meiner theoretischen und experimentellen Untersuchungen der kolloiden Kondensationserscheinungen an, wobei die Ausführungen derartig abgefaßt sein werden, daß erstens der mit meinen früheren Abhandlungen unbekannte Leser keine Schwierigkeiten beim Verstehen empfinden wird, und zweitens, daß er die charakteristischsten die Kondensationstheorie erklärenden Erscheinungen mit Hilfe von äußerst einfachen Experimenten in seinem eigenen Laboratorium wiederholen kann. Eine besondere Aufmerksamkeit wird der Auslegung der Gründe für die Stabilität hochdisperser Systeme — kolloider Lösungen, Suspensionen und kolloider Niederschläge — geschenkt, denn diese wichtige Frage ist, meiner Meinung nach, noch nicht genügend beleuchtet worden und deshalb auch noch nicht vollständig verständlich.

¹⁾ Der erste Teil dieser Abhandlung a) „Die wichtigsten Grundlagen der allgemeinen Theorie der Dispersionsmethoden zur Herstellung disperser Systeme“ ist in d. Kolloidchem. Beih. 1, 396–422 (1910) abgedruckt.

²⁾ Koll.-Zeitschr. 2–8 (1907–1911) und besonders „Grundzüge d. Dispersoidchemie“ (Dresden 1911).

I. Die Herstellung von dispersen Niederschlägen.

A. Versuche. Wenn wir eine z. B. bei 70° C gesättigte NaCl-Lösung langsam bis zur Zimmertemperatur abkühlen, so erhalten wir mit unbewaffnetem Auge deutlich sichtbare Kristalle; wiederholen wir denselben Versuch jedoch bei schneller Abkühlung bis zur Zimmertemperatur, so fallen die Kristalle viel kleiner aus; tauchen wir endlich eine alkoholische NaCl-Lösung in einem zugeschmolzenen Probiergläschen schnell in flüssige Luft, so scheidet sich das Natriumchlorid¹⁾ in so hochdisperssem Zustande aus, daß es unmöglich ist, die einzelnen Kriställchen zu unterscheiden --- wir erhalten ein durchsichtiges Glas (P. P. von Weimarn und J. B. Kahan). Führen wir jetzt mit einer bei Zimmertemperatur gesättigten wässrigen NaCl-Lösung und Propylalkohol folgende Versuche aus: Gießen wir in ein Probiergläschen je 5 ccm Propylalkohol und NaCl-Lösung (es entstehen zwei Schichten) und schütteln die Flüssigkeit durch, so erhalten wir einen dispersen NaCl-Niederschlag; bei einer 300fachen Vergrößerung (Objektiv 4 b, Okular 18) erscheinen die Niederschlagskörnchen als Würfel mit Kanten von 2—3 mm, von welchen einige noch nicht ganz ausgebildet und die kleinsten Würfelchen zu Flocken vereinigt sind [Ausflockung nach G. Malfitano²⁾]. Nehmen wir auf 5 ccm NaCl-Lösung 20 ccm Propylalkohol (es entstehen zwei Schichten), so erhalten wir einen noch höher dispersen Niederschlag, dessen Körnchen bei einer 300fachen Vergrößerung Würfel und Kanten von 0,5—1 mm darstellen. Die Bildung von Flocken ist in diesem Fall noch deutlicher (die Ausflockung erfolgt intensiver). Schüttelt man aber 2 ccm der NaCl-Lösung mit 40—50 ccm Propylalkohol (hierbei wird alles Wasser durch den Alkohol extrahiert), so erhält man einen flockigen NaCl-Niederschlag, der bei einer 300fachen Vergrößerung „amorph“ erscheint; er besteht aus Flocken von körniger Struktur und bei der angeführten Vergrößerung kann man keine Würfelform der Körnchen feststellen (die Ausflockung erhält eine deutliche Struktur). Im Laufe der Zeit bilden die Körnchen (Umkristallisation siehe weiter) infolge der Zunahme ihres Volums kleinste Würfelchen³⁾.

1) Genauer zu sagen das Natriumchloridsolvat.

2) G. Malfitano, Kolloidchem. Beih. 2, 142—212 (1910).

3) Die Löslichkeit von NaCl in einer Mischung von Propylalkohol und Wasser ist noch nicht bis zum genügenden Minimum gebracht worden.

4) Außerdem erfordert ihre Ausführung eine bedeutende Routine in der Herstellung von mikroskopischen Präparaten, weil der Propylalkohol schnell ver-

Fig. 1
ca. $\frac{1}{3}$
natürlicher
Größe

Fig. 2

Fig. 3

Die eben angeführten Versuche mit Propylalkohol und gesättigter wässriger NaCl-Lösung sind allerdings weniger belehrend¹⁾ als die, welcher ich mich bei den Demonstrationen in den Vorlesungen über Kolloidchemie bediene. Diese letzteren werden durch die Tafeln I, II und III illustriert und durch folgende Erklärungen verständlich: Auf der Tafel I stellt Fig. 1 zwei NaCl-Kristalldrüsen dar, welche sich in der Natur bei langsamem Entstehen der festen Phase aus ungeheuren Lösungsquanten entwickelt haben; die ersten fünf Kristalle in Fig. 2 der Tafel I stammen ebenfalls aus der Natur (sogenanntes angeschossenes Salz), die übrigen drei wurden durch Kristallisation aus wässrigen NaCl-Lösungen bei gewöhnlichen Bedingungen im Laboratorium erhalten. Alle Kristalle in der Tafel I sind in ca. $\frac{1}{3}$ natürlicher Größe abgebildet. Fig. 3; zu 15 ccm einer gesättigten wässrigen NaCl-Lösung wurden 20 ccm Methylalkohol zugesetzt, der Niederschlag 15 Minuten später auf ein Objektivglas gebracht, mit einem Deckgläschen bedeckt und photographiert. Wie man aus dem Mikrogramm ersieht, besteht der Niederschlag aus Würfeln. (Objektiv 4b, Okular 18, Vergrößerung ca. 300 fach.) Die NaCl-Niederschläge der Tafel II und III wurden auf folgende Weise hergestellt: Fig. 4; zu 40 ccm Propylalkohol wurden 4 ccm einer gesättigten Lösung von NaCl in Methylalkohol hinzugefügt und der Niederschlag nach 30 Minuten photographiert (unter denselben Bedingungen wie beim vorhergehenden Versuch). Der Niederschlag stellt ein Gemenge von Würfeln (in geringer Anzahl) und Würfel-Oktaeder dar; die Oktaederflächen sind häufig nicht ganz regelmäßig entwickelt¹⁾. Infolge von Lichtreflexen sind die Würfel-Oktaeder auf Fig. 4 nicht relief. Fig. 5; 4 ccm einer gesättigten Lösung von NaCl in Methylalkohol wurden in eine Mischung von 30 ccm Propylalkohol und 10 ccm Aether gegossen und nach 1 Stunde 20 Minuten der Niederschlag photographiert (die Herstellung des Präparates und die Vergrößerung wie in Fig. 3 und Fig. 4). Der Niederschlag stellt Wachstumsfiguren dar²⁾. Fig. 6; 4 ccm einer gesättigten Lösung von NaCl in Methylalkohol wurden in eine Mischung von 20 ccm Propylalkohol und 20 ccm Aether gegossen. Nach 3 Stunden 30 Minuten ist die Lösung

dunstet und die Löslichkeit des Niederschlages zunimmt, weshalb die Körnchen sich schneller umkristallisieren.

¹⁾ Die kristallographische Untersuchung dieses Niederschlages wird im Berginstitut ausgeführt.

²⁾ Die Oberfläche der Wachstumsfiguren ist größer als die der holoedrischen Kristalle bei gleichem Volumen.

noch nicht ganz klar geworden, der größte Teil des Niederschlages hat sich jedoch am Boden des Probiergläschens gesammelt, und der letztere wurde bei einer 6 mal größeren Vergrößerung als bei Fig. 3-5 photographiert (Objektiv 3 mm, Okular 18, Vergrößerung 1800), weil bei einer 300 fachen Vergrößerung derselbe „amorph“ feinkörnig erscheint. Wie aus Fig. 6 zu ersehen ist, stellen die größeren Körnchen Kristallskelette dar. Fig. 7; in eine Mischung von 30 ccm Aether und 10 ccm Propylalkohol wurden 4 ccm einer gesättigten Lösung von NaCl in Methylalkohol gegossen. Die milchigtrübe Flüssigkeit, die nach 24 Stunden noch nicht klar geworden ist, gibt einen voluminösen Niederschlag von feinkörniger „amorpher“ Struktur. Fig. 8; in 40 ccm Aether wurden 4 ccm einer gesättigten Lösung von NaCl in Methylalkohol gegossen; die stark opaleszierende Flüssigkeit von für dispersoide Systeme charakteristischer rötlichbrauner Färbung im durchfallenden Lichte ergibt nach 24 Stunden nur einen minimalen Niederschlag [Fig. 8]¹⁾, die dispersoide Lösung ist aber im übrigen unverändert.

Gießt man weniger als 4 ccm einer gesättigten Lösung von NaCl in Methylalkohol in stark gekühlten Aether (z. B. — 80°), so erhalten wir dispersoide Lösungen bis fast zum molekularen Dispersitätsgrade. Man muß in Betracht ziehen, daß die Löslichkeit der festen NaCl-Phase in den erwähnten Mischungen progressiv abnimmt, die Geschwindigkeit ihrer Bildung aber wächst. Die hier beobachteten Beziehungen sind analog den von mir in früheren Abhandlungen geschilderten von BaSO₄. Ergänzend zu den Photogrammen der BaSO₄-Niederschläge füge ich hier solche von natürlichen Bariumsulfat-Kristallen (Tafel III, Fig. 9) hinzu.

Nicht nur NaCl, sondern alle Salze der Alkalimetalle (Na, K, Li, Rb, Cs, NH₄) des Typs: RCl, RBr, RJ, RCN, RCNS, R₂CO₃, R₂SO₄, RNO₃ kann man auf demselben Wege in verschiedenen Dispersitätsgraden erhalten (P. P. von Weimarn und A. L. Stein), und es liegt kein Grund vor, an der allgemeinen Anwendbarkeit der angeführten Methode (cf. meine früheren Abhandlungen) auf einen beliebigen Körper zu zweifeln.

Lösen wir im Amylalkohol so viel metallisches Natrium, um eine bei Zimmertemperatur fast gesättigte Lösung von Natriumamylat in Amylalkohol zu erhalten, und leiten durch dieselbe (bei Abkühlung

¹⁾ Es muß bemerkt werden, daß bei diesen Niederschlägen (Fig. 7 und Fig. 8) leicht sekundäre Strukturen, „Wabenstrukturen“ und ähnliche, entstehen.

TAFEL II

Fig. 4

Fig. 5

Fig. 6

Fig. 7

durch Eis und Kochsalz) trockenes HCl , so entsteht eine weißlich trübe etwas durchscheinende NaCl -Gallerte (nach der Analyse der gut gewaschenen Gallerte enthält sie ca. 98 Proz. NaCl). Wiederholen wir denselben Versuch mit einer Lösung von Natriumamylat in Amylalkohol, welche im Liter $\frac{1}{100}$ Gramm-Molekül metallisches Natrium enthält, so erhalten wir eine stark opaleszierende, weißlich trübe Flüssigkeit, welche auch nach einer Woche nicht ganz durchscheinend wird (P. P. von Weimarn und J. B. Kahan). In diesem Fall haben wir es mit einer feinen NaCl -Suspension zu tun.¹⁾

Die geschilderten Experimente kann man mit demselben Erfolge mit einem beliebigen Körper ausführen, z. B. mit Natriumphosphat und -azetat u. a., und sie sind tatsächlich in meinem Laboratorium an den verschiedensten Substanzen²⁾ mit genau den gleichen Resultaten erprobt worden.

B. Die Theorie der Erscheinungen. Aus den angeführten Versuchen, die der Leser ohne besondere Schwierigkeiten im Laboratorium in Probiergläsern kontrollieren kann, ergeben sich zwei Schlußfolgerungen: 1. mit zunehmender Ausscheidungsgeschwindigkeit des Niederschlages vergrößert sich auch schnell die Dispersität, 2. bei hochdispersen kristallinen Niederschlägen nimmt mit zunehmendem Dispersitätsgrade die Tendenz zur Flockenbildung zu. Die letztere Erscheinung wollen wir als „Ausflockung“ bezeichnen (G. Malfitano, l. c.).

Beim Erhalten des dispersen NaCl in Wasser und Alkohol durch Abkühlung wird die Niederschlagsbildung dank dem schnellen Uebergange von der Temperatur, wo die Löslichkeit der grobdispersen Kristalle L_1 ist, zur Temperatur, wo die Löslichkeit (L_2) geringer ist, beschleunigt; die Niederschlagsmenge, welche bei der niedrigsten Temperatur in Form von grobdispersen Kristallen sich ausscheiden könnte, wäre $L_1 - L_2$, wenn Δt die Abkühlungszeit (resp. die Ausscheidungszeit) bezeichnet, so wird $W = \frac{L_1 - L_2}{\Delta t}$ die Geschwindigkeit der Niederschlagsbildung³⁾ sein und je größer dieselbe ist, um so größer die Dispersität des Niederschlages, wie die Versuche uns gezeigt haben.

¹⁾ Beim Eingießen einer alkoholischen Lösung in Aether (s. oben) erhält man suspensoides NaCl (P. P. von Weimarn und A. L. Stein), vgl. „Grundzüge“ 119—120.

²⁾ Ibidem 119—120 und Koll.-Zeitschr. 3, 89—91 (1908).

³⁾ Hierbei lasse ich wissentlich die Zunahme der Löslichkeit infolge der Zunahme des Dispersitätsgrades außer acht (vgl. weiter).

Bei der Herstellung des dispersen NaCl-Niederschlags mit Hilfe von Propylalkohol erfolgt eine schnelle Ausscheidung des Niederschlags infolge der Wasserentziehung durch den Alkohol aus der gesättigten wässrigen Lösung (welche auch etwas Alkohol enthält); wird nicht genügend Alkohol genommen, um alles Wasser zu entziehen (erster und zweiter Versuch), so erhält man zwei Flüssigkeitsschichten und den Niederschlag, ist aber Alkohol genügend vorhanden (dritter Versuch), so erhält man nur eine flüssige Schicht und den Niederschlag¹⁾. Die Entziehung des Wassers durch den Alkohol erfolgt aus den Tröpfchen einer wässrigen Lösung, welche im Propylalkohol (genauer in einer Wasserlösung in Propylalkohol) emulgiert sind; es ist verständlich, daß die Niederschlagsbildung um so schneller erfolgt, je kleiner die Tröpfchen²⁾ sind und je mehr Alkohol und weniger der gesättigten wässrigen NaCl-Lösung genommen wird. Bezeichnen wir mit P die Niederschlagsmenge, welche sich aus einem bestimmten Volumen der Mischung ausscheidet, mit Δt die zu dieser Ausscheidung notwendige Zeit, so drückt

$$W = \frac{P}{\Delta t}$$

die Geschwindigkeit der Niederschlagsbildung aus, und je größer dieselbe ist, um so größer wird, wie die angeführten Versuche zeigen, die Dispersität des Niederschlags sein. Die Geschwindigkeit können wir im gegebenen Fall bis zum möglichen Maximum steigern, dadurch daß wir (bei energischem Durchschütteln des Alkohols) ein Tröpfchen einer NaCl-Lösung in ein großes Quantum Propylalkohol hineingeben, hierbei wird Δt praktisch unermesslich klein, und dementsprechend erhält W einen so großen Wert, daß es für unsere Sinnesorgane unfasslich groß erscheint. Für die typische kolloide Kondensation sind, wie man aus den Versuchen mit NaCl in Methyl-, Propyl-, Amylalkohol und Aether ersieht, noch bedeutendere Geschwindigkeiten der Niederschlagsbildung erforderlich, weil z. B. bei der Entstehung der NaCl-Gallerte das Chlornatrium fast „momentan“ sich ausscheidet. Aus allem Angeführten geht klar hervor, daß man, um sich im Gebiet solcher sich schwer vorzustellenden Geschwindigkeiten zu orientieren, einen Faktor ausfindig machen muß, der uns die Möglichkeit geben würde, diese Geschwindigkeiten, natürlich relativ genommen,

¹⁾ Ähnliche Erscheinungen der Schichtenbildung zeichnen sich durch große Allgemeinheit aus und liegen der allgemeinen Herstellungsmethode der Emulsoide zu Grunde, cf. „Grundzüge“ 106—107, 109.

²⁾ Koll.-Zeitschr. 2, 230—231 (1908).

TAFEL III

Fig. 8

Natürliche Bariumsulfatkristalle

Fig. 9

ca. $\frac{1}{2}$ natürlicher Größe

abzuschätzen. Dieser Faktor ist von mir schon im Jahre 1906 gefunden und „Niederschlagsformkoeffizient“ genannt worden¹⁾; später²⁾ wurde er bei der Verallgemeinerung auch auf die übersättigten Lösungen in „anfänglicher Uebersättigungsgrad“ umbenannt; man kann diesen Faktor auch als „Dispersitätsgradkoeffizient des dispersen Systems“ bezeichnen, weil mit dieser Bezeichnung noch nicht ausgedrückt ist, ob der Niederschlag schon ausgefallen ist oder nicht (z. B. die Bildung einer kolloiden Lösung). Den Dispersitätsgradkoeffizient wollen wir fernerhin durch die Formel

$$U = \frac{Q - L}{L} = \frac{P}{I} \quad [1]$$

bezeichnen, worin $Q - L$ die Menge des Stoffes ausdrückt, welche nach längerer oder kürzerer Zeit als grobdisperse Phase sich ausscheiden muß, L die Löslichkeit der grobdispersen Phase³⁾. Weshalb ich es für zweckmäßig gehalten habe in die Formel die obigen Werte zu bringen und nicht andere, wird sich aus den weiteren Ausführungen ergeben. Aus den experimentellen Daten werden wir sofort sehen, auf welche Weise U die relativen Geschwindigkeiten der Ausscheidung der dispersen Phase abzuschätzen gestattet. Führen wir die Reaktion zur Herstellung z. B. von BaSO_4 [$\text{Ba}(\text{CNS})_2 + \text{CoSO}_4 = \text{BaSO}_4 + \text{Co}(\text{CNS})_2$] in Wasser und in 50 Proz. Alkohol (in beiden Dispersionsmitteln verläuft die Reaktion für unsere Sinnesorgane momentan), und nehmen wir an, daß in beiden Fällen die gleiche Substanzmenge sich ausscheidet, z. B. 0,5 g, so sehen wir, daß wir im Wasser einen weniger dispersen (mikrokristallinen) Niederschlag erhalten, als im wässrigen Alkohol, in dem ein gallertartiger Niederschlag entsteht. Aus den schon angeführten Versuchen mit meßbaren Geschwindigkeiten (Abkühlung von wässrigen NaCl -Lösungen usw.) wissen wir, daß der Dispersitätsgrad um so größer ist, je schneller der Niederschlag sich ausscheidet; deshalb ist auch die Schlußfolgerung natürlich, daß die Ausscheidungsgeschwindigkeit von BaSO_4 in wässrigem Alkohol größer ist als in Wasser. Zugleich wissen wir auch, daß

¹⁾ Vgl. meine Abhandlungen in den bis jetzt erschienenen Bänden der Koll.-Zeitschr. und Kolloidchemischen Beihefte.

²⁾ Vgl. Siegfried Burgstaller, Berlin: „Formales und Genetisches über die Bildung fester Lösungen bei der Dissoziation von Oxyden“. Abhandl. d. deutsch. naturwiss.-mediz. Vereines für Böhmen „Lotos“ in Prag 3, 244–251 (Prag 1912). (Bemerk. b. d. Korrektur.)

³⁾ Vgl. „Grundzüge“.

die Löslichkeit des grobdispersen BaSO_4 bedeutend geringer ist im wässrigen Alkohol als im Wasser. Hieraus habe ich gefolgert, daß die Geschwindigkeit der Bildung der dispersen Phase bei sonst annähernd gleichen Bedingungen um so größer ist, je kleiner L. Die Tatsache der Zunahme der Dispersität mit abnehmender Löslichkeit bei sonst gleichen Bedingungen ist von mir an Hunderten von Beispielen konstatiert¹⁾. Der Versuch hat weiter gezeigt, daß, wenn man bei fast konstantem L die Konzentration der reagierenden Lösungen vergrößert [z. B. bei Führung der Reaktion in Wasser: $\text{Ba}(\text{CNS})_2 + \text{MnSO}_4 = \text{BaSO}_4 + \text{Mn}(\text{CNS})_2$], der Dispersitätsgrad der dispersen Phase wächst, woraus ich folgerie, daß die Geschwindigkeit ihrer Entstehung mit P zunimmt bei sonst gleichen Bedingungen, obgleich die Niederschlagsbildung bei äußerst verschiedenen Konzentrationen uns gleich „momentan“ erscheint. Ferner hat der Versuch gezeigt, daß nur bei $\frac{P}{L}$ nahen Werten (für einen und denselben Körper in verschiedenen Dispersionsmitteln oder für verschiedene Körper in einem oder verschiedenen Dispersionsmitteln) man mehr oder weniger nahe Resultate im Sinne des Dispersitätsgrades erhält. Wenn z. B. bei $P = 1 \text{ g}$ und $L = 10^{-4} \text{ g}$ deutliche Mikrokristalle irgend eines Körpers entstehen, so muß man für denselben Körper bei $L = 10^{-5}$ die Bildung von ähnlichen Mikrokristallen bei $P = 0,1 \text{ g}$ erwarten (natürlich nach längerem Zeitintervall), dann wird $\frac{P}{L}$ in beiden Fällen gleich (scheinbare Ausnahmen siehe weiter).

Die molekularkinetische Analyse des Kondensationsprozesses²⁾ führt zu demselben Ergebnis, nämlich, daß die Geschwindigkeit der Entstehung der dispersen Phase in direkter Abhängigkeit vom Wert U sich befindet. Auf Grund dieses Zusammenhanges zwischen der Entstehungsgeschwindigkeit der dispersen Phase und U werden wir zur Analyse des Kondensationsprozesses uns nur des Ausdrucks für U bedienen, weil die absoluten Geschwindigkeitswerte nicht berechnet und von uns nicht unterschieden werden können. Deshalb erscheint auch die Frage nach dem Vorteil bei der Anwendung des Koeffizienten U durchaus berechtigt. In diesem Koeffizient sind die Bedingungen

¹⁾ Vgl. z. B. die Tabelle in Koll.-Zeitschr. 4, 35, 133 (1909) und „Grundzüge“ 119–120 (1911).

²⁾ Vgl. z. B. „Grundzüge“ 38–46 (1911) oder Koll.-Zeitschr. 6, 210–213 (1910).

für die Entstehung der dispersen Systeme gedrängt ausgedrückt. Der für U angegebene Ausdruck ist im Vergleich zu den tatsächlichen Beziehungen bedeutend verkürzt, denn nicht nur P und L beeinflussen die Kondensation. Ohne auf die Details¹⁾ näher einzugehen, will ich das Beispiel der Abkühlung einer alkoholischen NaCl-Lösung in flüssiger Luft analysieren. In diesem Beispiel spielt eine hervorragende Rolle²⁾ die schnelle Viskositätszunahme des Dispersionsmittels (Alkohol), das sich in Glas umwandelt. Es ist verständlich, daß bei einer derartigen Viskosität eine Vereinigung von hochdispersen Teilchen zu größeren fast vollständig gehemmt ist. Wenn die in ihrer Wirkung auf die Kondensation dem Wert $\frac{P}{L}$ äquivalenten Viskositätswerte durch eine Reihe von Versuchen festgestellt wären, so müßten wir, indem wir diese Viskositätswerte mit Z bezeichnen, den Dispersitätsgradkoeffizient also ausdrücken:

$$U = \frac{P}{L} \cdot Z \quad [2]$$

Die Substanz, die als Niederschlag bei durchaus wahrnehmbarem L ausfällt, kann sich doch in sehr hochdisperser Form ausscheiden, wenn die Substanz in der Lösung ein sehr großes Molekulargewicht besitzt (die Kompliziertheit der Zusammensetzung, Assoziation, Polymerisation, Solvation usw.), weil die großen Moleküle sich langsam in der Flüssigkeit bewegen und bei Konzentrationsvergrößerung sich zu kleineren Gruppen verbinden, welche praktisch unfähig sind, die innere Reibung des Lösungsmittels zu überwinden und sich, nach Auspressung des letzteren, mit einander zu grobdispersen Teilchen -- zu Kristallen zu vereinigen. Die vektorielle Kohäsion der Moleküle solcher hochmolekularen Körper ist unbedeutend, weil der Hauptteil der Energie auf die komplizierte innere Struktur verwandt worden ist; bei einer unbedeutenden Kohäsion kann man aber auch die Bildung eines dichten und stabilen kristallinen Raumgitters schwer annehmen, vielmehr die Entstehung eines weichen und schwachen kristallinen Gitters (einem Schwamm ähnlich) erwarten, welches mit dem Lösungsmittel durchtränkt und stark deformiert ist. Die das Gitter zusammensetzenden Teilchen sind aber ebenso vektorial, wie die Teilchen, welche das Gitter der gewöhnlichen Kristalle ausmachen und die Kräfte, die die Teilchen bei einander zusammen-

¹⁾ Koll.-Zeitschr. 3, 286 (1908); 4, 138 Fußnote 74 (1909).

²⁾ Auch die Solvation.

halten, sind in beiden Fällen vektorialer Natur. Hierin liegen, meiner Meinung nach, die Gründe für die Entstehung von Gallerten und Gläsern von löslichen hochmolekularen Substanzen¹⁾.

Wenn wir den Einfluß der Assoziation oder des großen Molekulargewichts auf den Dispersitätsgrad des Niederschlages bestimmen wollten, so müßten wir die Werte dieses Faktors bestimmen, welche äquivalent den Werten des Faktors $\frac{P}{L}$ sind; bezeichnen wir diese Werte mit K, so erhalten wir für den Dispersitätsgradkoeffizient folgende Formel:

$$U = \frac{P}{L} \cdot Z \cdot K \quad [3]$$

In Wirklichkeit ist der Ausdruck für U noch komplizierter [vgl. Koll.-Zeitschr. 3, 286 (1908)], aber ich will hier nicht näher darauf eingehen. Nicht selten überwiegt die Bedeutung von einem oder zwei Faktoren der Formel 3 dermaßen, daß man den Einfluß der anderen vernachlässigen kann, und dann kann der Ausdruck für U also vereinfacht werden:

$$1. \quad U = \frac{P}{L}$$

$$2. \quad U = \frac{P}{L} \cdot Z$$

$$3. \quad U = Z \cdot K \text{ usw.}$$

Die erste Formel findet eine Anwendung bei Kondensationen in Mitteln, deren Viskosität sich wenig voneinander unterscheidet, und unter der Bedingung, daß die Viskosität sich wenig mit der Konzentration verändert; die zweite Formel betrifft alle Fälle der Herstellung von dispersen Niederschlägen der Zusammensetzung nach einfacher und mit zunehmender Konzentration wenig assoziierender Substanzen; die dritte Formel bezieht sich auf die Erscheinungen des Gelatinierens hochmolekularer Körper. Genau genommen muß man bei einem vollständigen Studium des Konzentrationseinflusses auf den Dispersitätsgrad von Niederschlägen verschiedener Substanzen die Veränderungen aller drei Faktoren — $\frac{P}{L}$, Z und K — im Auge haben.

Zum Schluß dieses Abschnitts will ich besonders bemerken, daß der Dispersitätsgradkoeffizient von mir zu dem Zweck eingeführt worden ist, um die Kondensationsresultate in verschiedenen Dispersionsmitteln und verschiedener

¹⁾ Koll.-Zeitschr. 7, 241 (1910) und 9, 25 (1911). Wo. Pauli, Koll.-Zeitschrift 7, 241 (1910).

Substanzen bei Kondensationsgeschwindigkeiten vergleichen zu können, die sich unseren Wahrnehmungen entziehen. Da der fast „momentanen“ Entstehung der dispersen Phase stets längere oder kürzere Zeit andauernde Veränderungen ihrer Dispersität folgen, so müssen wir uns jetzt mit den Gründen der Veränderung des Dispersitätsgrades von Niederschlägen mit der Zeit bekannt machen.

II. Veränderungen der dispersen Niederschläge mit der Zeit.

Aus durchaus verständlichen Gründen ist es bis jetzt nicht gelungen, die Entstehung von Kristallkeimen zu beobachten, das Wachstum der Kristalle dagegen ist quantitativ genügend erforscht worden. Erst dann wird es möglich, die Entstehung der Kristallkeime zu verfolgen, sobald wir in der Lage sein werden, die Moleküle wahrzunehmen, denn das in bestimmte physikalisch-chemische Bedingungen gebrachte Molekül selbst stellt schon einen tatsächlichen Kristallkeim dar¹⁾. Bei konstanter Temperatur und Druck werden bei einer gewissen Konzentration²⁾ solche Bedingungen³⁾ an einer oder mehreren Stellen der Lösung geschaffen, bei denen die den Molekülen der gelösten Substanz eigenen vektorialen Kräfte den desorientierenden Einfluß der Moleküle des Lösungsmittels überwinden und die zusammenstoßenden Moleküle der gelösten Substanz zu mehr oder weniger regelrecht orientierten dispersen Teilchen vereinigen, welche dann infolge Wachsens deutliche Kristalle ergeben⁴⁾. Bevor noch solche zum weiteren Wachsen fähige disperse Teilchen auftreten, können natürlich auch kleinere Teilchen entstehen, welche unter dem Einfluß von desorientierenden Kräften des Lösungsmittels in einzelne Moleküle zerfallen. Ein derartiger Kampf zwischen den orientierenden Kräften der gelösten Moleküle und den desorientierenden Kräften der Moleküle des Lösungsmittels kann sehr lange dauern; schließlich müssen aber die gelösten Moleküle den Sieg davontragen, und dann entsteht das zum weiteren Wachsen fähige disperse Teilchen (für unsere Sinnesorgane erfolgt oft diese Entstehung „momentan“). In einfacheren

¹⁾ Das erste Stadium des Keimzustandes des Kristalls.

²⁾ Diese Konzentration wird, abgesehen von der Löslichkeit der Substanz, noch durch eine ganze Reihe von im System herrschenden Gründen bestimmt, von welchen die „Inhomogenität aller Arten“ eine besondere Rolle spielen.

³⁾ Die „Inhomogenität“ des Systems veranlaßt diese Bedingungen.

⁴⁾ Vgl. meine Abh. „Zur Systematik des Aggregatzustandes der Materie“ in d. Kolloidchem. Beih.

Fällen¹⁾ wird die Wachstumsgeschwindigkeit eines derartigen Teilchens durch die Formel

$$V = \frac{D}{\delta} O \cdot (Q^1 - l) \quad [4]$$

ausgedrückt, worin D den Diffusionskoeffizient, δ die Dicke der adhärensierenden Schicht, O die Oberfläche des Teilchens, l die Löslichkeit des Teilchens, Q^1 die Konzentration der Lösung, in der das Wachsen des Teilchens erfolgt, bezeichnet. Während des Wachstumsprozesses des Teilchens wird l allmählich kleiner bis zur praktisch konstanten Größe L , was praktisch dann erfolgt, wenn das Teilchen schon die mittleren mikroskopischen Dimensionen erreicht. Sobald die Konzentration der Lösung Q^1 gleich L wird, so hört das Wachsen des Teilchens auf. Auf diese Weise verringert sich die Wachstumsgeschwindigkeit im Laufe der Zeit bis auf 0; deshalb wird weiterhin von einer mittleren Wachstumsgeschwindigkeit bei der einen oder anderen anfänglichen Konzentration der Lösung die Rede sein. Aus dessen Formel (4) geht hervor, daß das Wachsen der dispersen Teilchen einer beliebigen Substanz äußerst langsam verlaufen kann bei genügend kleinem $Q^1 - l$. Auf Grund dessen konnte es scheinen, als ob für einen jeden Körper, sogar für einen leicht löslichen, eine längere Dauer von hochdispersen Systemen möglich wäre, sobald $Q^1 - l$ genügend klein ist; aber in Wirklichkeit verhält es sich infolge der Uebersättigung und einer im Vergleich zu den grobdispersen Teilchen größeren Löslichkeit der hochdispersen Teilchen anders.

Zeitweilig wollen wir die Veränderlichkeit der Löslichkeit mit der Dispersität außer acht lassen und annehmen, daß dieselbe konstant und gleich L ist, dann haben wir für die Analyse des Kondensationsprozesses folgende Formeln:

$$U = \frac{Q - L}{L}; \quad V = \frac{D}{\delta} \cdot O (Q^1 - L)^2$$

Zur Klärung der Frage wollen wir die Kristallisationserscheinungen von NaCl und BaSO_4 aus wässrigen Lösungen verfolgen. Der Einfachheit wegen wollen wir die Löslichkeit von NaCl in Wasser auf 40 g in 100 ccm und die von BaSO_4 auf $2 \cdot 10^{-4}$ g in 100 ccm abrunden. Wenn wir nun auf die eine oder andere Art übersättigte Lösungen beider Substanzen herstellen, so sehen wir, daß es möglich

¹⁾ Ueber komplizierte Fälle vgl. die Arbeiten von R. Marc, Zeitschr. f. phys. Chem. 1910 ff.

²⁾ Q und Q^1 sind ungleich, nämlich $Q^1 < Q$, da die Konzentration Q infolge der Bildung der Kristallisationszentren bis Q^1 herabgeht.

ist¹⁾, von NaCl Lösungen mit einer absoluten Uebersättigung ($Q - L$) bis zu 8 g ohne eine „momentane“ Entstehung von Kristallisationszentren zu bereiten, während bei BaSO₄ [z. B. bei der Reaktion $\text{Ba}(\text{CNS})_2 + \text{MnSO}_4 = \text{BaSO}_4 + \text{Mn}(\text{CNS})_2$] die absolute Uebersättigung von 0,03 g nur Bruchteile einer Sekunde dauert. Beim BaSO₄ tritt bei einer derartig minimalen absoluten Uebersättigung wie 0,002 g eine deutliche Opaleszenz nach ca. 3 Stunden auf, eine NaCl-Lösung ist bei gleicher absoluter Uebersättigung fast grenzenlos stabil.

Da für die Geschwindigkeit des Diffusionswachstums von schon entstandenen Zentren die absolute Uebersättigung von Wichtigkeit ist, so werden bei spontaner Aufhebung der Uebersättigung der NaCl-Lösungen die Kristallisationszentren durch Diffusion bedeutend schneller wachsen als bei BaSO₄, sogar in dem Fall, wo die relative Uebersättigung $\left(\frac{Q-L}{L}\right)$ für diesen Körper $\left(\frac{0,002}{2 \cdot 10^{-4}} = 10\right)$ ist²⁾. Auf Grund dieses kann man behaupten:

1. Für gut lösliche Substanzen kann man, wenn nur die Diffusion nicht erschwert ist, keine stabilen hochdispersen Systeme im Gebiet der geringen relativen Uebersättigungen erhalten, weil die spontane Entstehung von Kristallisationszentren bei verhältnismäßig hohen Werten der absoluten Uebersättigungen beginnt; das letztere bedingt aber das schnelle Diffusionswachstum der im ersten Moment hochdispersen Kristallisationszentren.

2. Für wenig lösliche Substanzen kann man hochdisperse Systeme im Gebiet der verhältnismäßig geringen relativen Uebersättigungen erhalten, weil die spontane Entstehung von Kristallisationszentren bei sehr niedrigen absoluten Uebersättigungen beginnt; das letztere bedingt aber ein sehr langsames Diffusionswachstum der hochdispersen Kristallisationszentren.

Es ist leicht zu verstehen, daß wenn für BaSO₄ bei geringen relativen Uebersättigungen (bis 4) das Wachstum der Zentren einige zehn Stunden dauert, für Körper von verschwindend geringer Löslichkeit das Wachstum der Zentren bei relativen sogar 100 gleichen Uebersättigungen sich Jahrhunderte hinziehen kann. Wichtig ist es

¹⁾ G. Jaffé, Zeitschr. f. phys. Chem. 43, 565—594 (1903).

²⁾ Vgl. „Grundzüge d. Dispersoidchem. 50—51.

zu bemerken, daß im allgemeinen¹⁾ bei gleichen relativen Uebersättigungen die Lösung eines leicht löslichen Körpers weniger stabil ist, als die eines wenig löslichen, was durch die unverhältnismäßig große absolute Uebersättigung im ersten Fall hervorgerufen wird; der letztere Umstand aber setzt, wie es vom molekularkinetischen Standpunkt aus leicht zu begreifen ist, sehr stark die Stabilität des Systems herab, weil die Entstehung von Kristallisationszentren nach Maßgabe der Zunahme der absoluten Anzahl von Molekülen an Wahrscheinlichkeit gewinnen muß, welche sich in der Lösung im Vergleich zu der gewöhnlichen Sättigungskonzentration in größerer Menge befinden. Aus dieser Deduktion, der ein reiches Versuchsmaterial entspricht, ist für uns von Wichtigkeit die Schlußfolgerung, daß bei gleichen relativen Uebersättigungen die Anzahl der Kristallisationszentren bei einem leicht löslichen Körper größer ist, als bei einem wenig löslichen. Leider ist es äußerst schwierig (wenn nicht ganz unmöglich) eine genaue quantitative wechselseitige Beziehung zwischen der Anzahl der Zentren in beiden Fällen festzustellen, weil wir bei Körpern in der Art von BaSO_4 einige Minuten hindurch eine 8—10 mal übersättigte Lösung haben können, was bei Substanzen, deren Löslichkeit einige zehn Gramm beträgt, vollständig undenkbar ist. Aus der Tatsache, daß man bei gleichen relativen Uebersättigungen von Körpern geringer (jedoch verschiedener) Löslichkeit Niederschläge erhält, welche hinsichtlich der Dispersität sich nicht besonders voneinander unterscheiden, kann man annehmen, daß die Zahl der Zentren bei gleichen relativen Uebersättigungen bis zu einem gewissen Grade proportional der Löslichkeit der Substanz ist.

Aus allem Angeführten geht hervor, daß für wenig lösliche Substanzen bei spontaner Kristallisation ein unmittelbar an das Gebiet der stabil-übersättigten Lösungen grenzendes Gebiet existiert mit verhältnismäßig kleinen Werten $U = \frac{Q-L}{L}$, in dem die hochdispersen Systeme verhältnismäßig lange dauern dank der Wachstumslangsamkeit der dispersen Teilchen oder dank den geringen Werten $Q^1 - L$; bei leichtlöslichen Substanzen ist aber die Existenz von hochdispersen Teilchen in diesem Gebiet von äußerst kurzer Dauer. Es gibt für wenig lösliche Körper noch ein zweites Gebiet, nämlich das der sehr großen

¹⁾ Als Ausnahmen bis zu einem gewissen Grade erscheinen die Fälle der Uebersättigung, welche durch die Existenz von mehreren Hydratformen, polymorphie u. a. hervorgerufen werden.

Werte $U = \frac{Q-L}{L}$, in dem der hochdisperse Zustand bedeutend stabiler ist, als in dem eben erwähnten; diese Stabilität im zweiten Gebiet wird aber durch ganz andere Gründe bedingt. Bei der Verwirklichung der „momentanen“ Entstehungsreaktionen von schwer löslichen Körpern, wie z. B. von BaSO_4 durch die Reaktion

können wir die Entstehung im Innern der Lösung von einigen zehn Gramm einer Substanz veranlassen, welche sich nur eine unermesslich kurze Zeit hindurch in molekularer Zerteilung befindet und sich darauf „momentan“ zu zahllosen feinsten dispersen Teilchen vereinigt, hierbei bleibt in der Lösung so wenig von molekular-gelöster Substanz, daß dieselbe durchaus nicht genügt für eine irgendwie wahrnehmbare Verringerung des Dispersitätsgrades des im ersten Moment entstandenen Niederschlages. Da die Löslichkeit eines hochdispersen Niederschlages größer ist als die eines grobdispersen, so verändern sich im Laufe der Zeit die Niederschläge, welche im Gebiet der Lösungen bei durch 10.000 meßbaren Werten von $U = \frac{Q-L}{L}$ erhalten werden, ebenso wie im Gebiet von kleinem U . Zwei Gründe verlangsamen den Prozeß der Dispersitätsverringerung: Der erste Grund ist dem Wesen nach der nämliche, wie auch im Gebiet der kleinen U -Werte. Bezeichnen wir bei einer leicht- und schwerlöslichen Substanz mit l_1 und l_2 die Löslichkeiten in hochdisperssem Zustande, mit L_1 und L_2 die Löslichkeiten in grobdisperssem Zustande, so muß der Bedeutung des Einflusses der Zerkleinerung auf die Dispersität entsprechend zwischen den angeführten Größen eine wechselseitige Beziehung existieren, welche sich bis zu einem gewissen Grade

$$\frac{l_1}{L_1} = \frac{l_2}{L_2}$$

nähert. Aus diesem Verhältnis folgt, daß, wenn die Löslichkeit $L_2 = 10^{-4}$, so $l_2 = 2 \cdot 10^{-4}$ (ein ähnliches Verhältnis ist von G. Hulett experimentell für BaSO_4 festgestellt), und wenn $L_1 = 1$, so $l_1 = 2$ g.

Die Umkristallisationsgeschwindigkeit wird, wenn man den Diffusionskoeffizient, die Oberflächen u. a. als annähernd annimmt, durch die Ausdrücke bestimmt:

$$\begin{aligned} l_1 - L_1 &= 1 \\ l_2 - L_2 &= 10^{-4} \end{aligned}$$

hieraus ersieht man, daß es für einen leichtlöslichen Körper nicht möglich ist, wenn die Diffusion nicht erschwert ist, hochdisperse Systeme von irgend welcher Dauer auch bei

möglichst großen U-Werten zu erhalten. Es muß gleich bemerkt werden, daß für leichtlösliche Körper sogar $U = 1000$ faktisch undenkbar ist, denn, wenn man die Löslichkeit nicht verringert, müßten für einen Körper $L = 10$ g in 100 ccm Lösung 10000 g Substanz sich bilden und ausscheiden; für minimal lösliche Körper kann $U = \text{Millionen}$ sein.

Der zweite und sehr wichtige Grund liegt in der sehr starken Verunreinigung der hochdispersen Niederschläge bei ihrer äußerst schnellen Entstehung bei großen U-Werten¹⁾. Bei leichtlöslichen Körpern spielt dieser Grund eine verhältnismäßig geringe Rolle, wenn er nur nicht die Diffusionsgeschwindigkeit beeinflußt, weil die Beimengungen (die Rede ist von leichtlöslichen) leicht ausgewaschen werden; bei wenig löslichen Körpern ist aber der Grund von Bedeutung. Indem die fremden Moleküle in die wenig löslichen dispersen Teilchen eindringen, stören sie erstens die Regelmäßigkeit der Orientierung der Moleküle, zweitens verringern sie die „aktive“ Oberflächengröße, d. h. bei gleicher Teilchengröße besteht die Oberfläche des verunreinigten Teilchens nicht mehr ausschließlich aus Molekülen der reinen Substanz. Beide Einflüsse der Verunreinigung verlangsamen die Umkristallisation, weil es klar ist, daß die bis zur verunreinigten Oberfläche vorgedrungenen Moleküle länger einen passenden Ort suchen müssen, um sich anzuklammern, als an einer vollkommen reinen Oberfläche. Durch die Verunreinigung wird die Umkristallisation so verzögert, daß z. B. die im Gebiet der großen U-Werte erhaltenen BaSO_4 -Niederschläge die hohe Dispersität länger als ein Jahr beibehalten, die reinen hochdispersen Niederschläge kristallisieren sich dagegen um. Wenn man sogar gallertartiges NaCl (aus Amylalkohol) der Einwirkung von Feuchtigkeit aussetzt, so kristallisiert dasselbe sehr langsam um und ergibt (wenn man wenig Wasser nimmt) die allerunregelmäßigsten Kristallbildungen. Durch Aenderung des Wasserquantums erhält man eine ganze Reihe von Uebergangsstufen vom „amorphen“ Zustande durch mißgestaltete Kristallbildungen bis zu regulären holoedrischen Kristallen. Es gibt also für wenig lösliche Körper zwei Gebiete einer anhaltenden Existenz hochdisperser Systeme: Das erste Gebiet bei kleinen U-Werten, das zweite bei großen; im zweiten Gebiet dauern die dispersen Systeme länger, weil außer dem geringen Wert der absoluten Uebersättigung bei der

¹⁾ Vgl. „Grundzüge“ 97–98.

Umkristallisation auch noch die Verunreinigung der dispersen Teilchen einen hemmenden Einfluß hat.²⁾ Zwischen diesen beiden Gebieten befindet sich ein Gebiet von weniger dispersen Systemen, weil die absolute Uebersättigung bei ihrem Wachstum größer und der Einfluß der Verunreinigung bei der Umkristallisation nicht so groß ist. Die drei bezeichneten Gebiete haben wir bei der Kristallisation eines beliebigen Körpers von beliebiger Löslichkeit; aber abhängig von der letzteren sind diese Gebiete von verschiedener Ausdehnung hinsichtlich der absoluten Konzentration und hinsichtlich der Existenzdauer des hochdispersen Zustandes. Bei leichtlöslichen Körpern ist von längster Dauer hinsichtlich der absoluten Konzentration das mittlere Gebiet, weil man bei einer Ausscheidung von einigen zehn Gramm große Kristalle erhält; das erste und dritte Gebiet sind von kurzer Dauer. Bei Körpern von minimaler Löslichkeit fließen alle drei Gebiete zusammen, denn in den beiden ersten Gebieten ist die absolute Uebersättigung, auf deren Kosten die dispersen Kristallisationszentren wachsen könnten, so gering, daß man das Wachsen erst im Laufe von vielen Jahren wahrnimmt; im letzten Gebiet geht die Veränderung der Dispersität noch langsamer, weil der hemmende Einfluß der Verunreinigung hinzukommt. In bezug auf die absolute Konzentration sind bei sehr wenig löslichen Körpern die beiden ersten Gebiete sehr eng und umfassen zusammen eine Konzentration von einigen Bruchteilen eines Milligramms, dafür kann aber das dritte Gebiet eine Konzentration von einigen zehn Gramm haben.

Als ein bemerkenswertes Beispiel der letzteren Kategorie von Körpern erscheint CuCl_2 in Benzol, in dem die Löslichkeit desselben fast 0 ist. Leitet man zur Darstellung von CuCl_2 in Benzol die Reaktion zwischen oleinsaurem Kupfer und HCl ein, so erhält man bei allen analytischen Konzentrationen, sowohl bei ganz geringen als auch äußerst großen gallertartige CuCl_2 -Flocken, welche aus im günstigsten Fall an der mikroskopischen Sehgrenze liegenden Teilchen bestehen. (P. P. von Weimarn u. J. B. Kahan.) Der Unterschied zwischen den beiden angeführten Fällen eines leichtlöslichen und eines minim löslichen Körpers liegt nur in der quantitativen Richtung der Kristallisationserscheinung und durchaus nicht in der quali-

²⁾ Außerdem muß man in Gedächtnis halten, daß das Verhältnis der Zahl der dispersen Teilchen zum gelösten Teile bei großen U-Werten unvergleichbar größer als bei kleinen U-Werten ist.

tativen: wenn wir in der Lage wären einen ganzen See einer CuCl_2 -Lösung von verschwindend geringer Konzentration herzustellen und ihn Jahrhunderte hindurch zu beobachten, so würden wir auf dem Grunde große CuCl_2 -Kristalle finden. Zur Erläuterung will ich kurz die Dispersitätsgradänderungen eines BaSO_4 -Niederschlags bei fortschreitender Zunahme des Wertes

$$U = \frac{Q - L}{L} \cdot K \cdot Z$$

in der Reaktion $\text{Ba}(\text{CNS})_2 + \text{MnSO}_4 = \text{BaSO}_4 + \text{Mn}(\text{CNS})_2$ untersuchen. Vorher möchte ich aber auf die Gründe hinweisen, welche mich bewogen haben in den Dispersitätsgradkoeffizienten nicht die variable Größe der Löslichkeit (l) einzuführen. Erstens ist die Größe l unbekannt und ihre Bestimmung experimentell entweder mit großen Schwierigkeiten verknüpft (vgl. die Arbeit von G. Hulett) oder für sehr hochdisperse Teilchen überhaupt unmöglich; die Größe L dagegen ist in der Mehrzahl der Fälle bekannt oder kann in vielen Fällen durch die elektrische Leitfähigkeit der Lösung bestimmt werden. Zweitens können, da die Zunahme der Löslichkeit mit dem Dispersitätsgrad annähernd proportional zu der Löslichkeit der Substanz in grobdispenser Form erfolgen muß, d. h. da annähernd die wechselseitige Beziehung $l = kL$ beobachtet wird, worin k größer als 1 ist, keine besonderen Vorteile durch die Einführung von l statt L in die Formel entstehen. Drittens endlich erreicht das disperse System einen Gleichgewichtszustand bei $Q - L = 0$ und nicht bei $Q - l = 0$. Man hat überhaupt keinen Grund L durch l zu ersetzen, weil für die Analyse von anhaltenden Änderungen des Dispersitätsgrades durch das Diffusionswachstum der „momentan“ entstandenen dispersen Kristallisationszentren wir die Formel besitzen:

$$V = \frac{D}{\theta} \cdot 0(Q' - l)$$

Kehren wir zu der Untersuchung des Einflusses der Zunahme von U auf den Dispersitätsgrad von BaSO_4 zurück, so muß bemerkt werden, daß mit zunehmender Konzentration der reagierenden MnSO_4 - und $\text{Ba}(\text{CNS})_2$ -Lösungen sowohl die Viskosität derselben als auch der Assoziationsgrad (das Tyndallphänomen bei großen Konzentrationen) zunimmt; diesen Einfluß aber durch Zahlen auszudrücken, ist augenblicklich noch schwierig, deshalb habe ich mich auf die Anwendung des vereinfachten Ausdrucks:

$$U = \frac{Q - L}{L}$$

beschränkt; nimmt man der Einfachheit wegen $L = 2 \cdot 10^{-4}$ an, so erhalten wir für die drei erwähnten Gebiete folgende Ausdehnungen in den relativen und absoluten Konzentrationen:

	relative Konzentration	absolute Konzentration
das Gebiet der übersättigten Lösungen.	von $U = 0$ bis $U = 5$	von 0 bis 0,001
das erste Gebiet der Niederschläge.	von $U = 5$ bis $U = 25$	von 0,001 bis 0,005
das zweite Gebiet der Niederschläge.	von $U = 25$ bis $U = 20000$	von 0,005 bis 4 g
das dritte Gebiet der Niederschläge.	von $U = 20000$ bis $U = \text{ca. } 204300$	von 4 g bis 40,86 g

Aus dieser Tabelle sieht man, daß das erste Gebiet¹⁾ der feindispersen Niederschläge (welche die ziemlich große Dispersität dank dem langsamen Wachsen der dispersen Teilchen von einigen Stunden bis zu einigen Minuten beibehalten) eine absolute Konzentration von nur 0,004 g umfaßt; das Gebiet der fast „momentan“ entstehenden grobdispersen Niederschläge umfaßt ca. 3 g; dagegen das dritte Gebiet der „momentan“ entstehenden hochdispersen Niederschläge umfaßt um 37 g herum. Aus diesen Daten ersieht man sofort, daß, wenn wir künstlich die Löslichkeit von BaSO_4 10^5 mal verringern, die beiden ersten Gebiete der dispersen Systeme zu solchen minimalen absoluten Konzentrationen sich verschieben, welche jenseits unserer gewöhnlichen analytischen Konzentrationsgrenze liegen; die absolute Konzentration der beiden ersten Gebiete wird sich nämlich zwischen $1 \cdot 10^{-8}$ und $4 \cdot 10^{-5}$ g befinden. Wenn bei BaSO_4 in Wasser die hochdispersen Teilchen durch Diffusion z. B. im Laufe einer Stunde bis zu deutlichen holoedrischen Kristallen heranwachsen, so werden bei einer 10^5 mal verringerten Löslichkeit von BaSO_4 zu demselben Zweck mehr als 10 Jahre erforderlich sein. Das dritte Gebiet aber wird sich bei einer Löslichkeitsverringern in der absoluten Konzentration etwas ausdehnen und in der relativen wächst es ungeheuer an, weil U bis $2 \cdot 10^{10}$ vergrößert werden kann. Der Versuch zeigt in der Tat, daß bei der BaSO_4 -Entstehung in starkem wässrigem Alkohol man bei allen erreichbaren Konzentrationen hochdisperse Niederschläge erhält, welche sogar nach 3 Jahren nicht nur keine wahrnehmbaren Kristalle ergeben, sondern auch sehr wenig in dieser Zeit ihre Dis-

¹⁾ Das erste Gebiet beginnt wahrscheinlich schon früher, aber im Hinblick auf die geringe Konzentration der sich ausscheidenden dispersen Phase gelingt es nicht, den Beginn wahrzunehmen.

persität verändern. Man hat nicht den geringsten Grund daran zu zweifeln, daß, wenn wir nur freier über Zeit und Volumen der Lösungen verfügen könnten, auch bei fast vollkommen unlöslichen Körpern der Grundsatz Geltung haben würde: mit zunehmendem U-Wert vergrößert sich auch der Dispersitätsgrad der erhaltenen Systeme — oder besser gesagt: mit steigendem U-Wert entstehen Systeme mit zunehmendem Vorrat an freier Oberflächenenergie¹⁾. Die letztere Formulierung hat für die kristallinen dispersen Niederschläge aus folgendem Grunde ihre Vorzüge: bei schneller Kristallentstehung wachsen die letzteren in den Richtungen der größten Wachstumsgeschwindigkeiten und im Resultat erhalten wir Kristallskelette und Nadeln; diese Bildungen sind bei mit den holoedrischen Kristallen (welche bei langsamer Kristallentstehung erhalten werden) gleicher spezifischer Oberfläche doch weniger stabil, weil sie über einen größeren Vorrat an freier Oberflächenenergie verfügen. Wollen wir den eben ausgesprochenen Satz an einem Beispiel — BaSO_4 in Wasser — erläutern. Verändern wir progressiv U und begnügen uns mit kurzfristigen (z. B. $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde) Beobachtungen der dispersen BaSO_4 -Systeme, so nehmen wir mit voller Deutlichkeit das Vorhandensein eines Minimums der Dispersität wahr, weil die Kristallisationszentren im ersten Gebiet der Niederschläge langsam wachsen²⁾. Bei anhaltenden Beobachtungen wird dieses Minimum weniger deutlich. Wenn wir schließlich den Versuch so führen, daß wir bei geringen Konzentrationen bedeutend größere Mengen der reagierenden Lösungen (man läßt den Staub sich absetzen) als bei großen Konzentrationen nehmen (um überzeugt zu sein, daß die kleinen Kristalle nicht aus Mangel an Substanz in der Lösung bei geringen Konzentrationen und nicht durch den Einfluß des Staubes auf die Kristallisationszentren entstanden sind) und das

¹⁾ Ich muß noch einmal ausdrücklich hervorheben, daß dieser Satz für das Endstadium des Kristallisationsprozesses gilt, d. h. wenn die Beobachtungen über den Dispersitätsgrad der Niederschläge nach der oft außerordentlich langen Zeit gemacht werden, welche der vollständigen Beendigung des Kristallisationsprozesses entspricht. Bei kleineren Zeitintervallen wird das Minimum in den Dispersitätsgraden der Niederschläge mit geringerer Deutlichkeit hervortreten.

²⁾ Wichtig ist es zu bemerken, daß auf die Zahl der Zentren im ersten Gebiet der Niederschläge der Staub einen großen Einfluß ausübt, er vergrößert nämlich die Zahl derselben; im zweiten und dritten Gebiet spielt dieser Einfluß fast keine Rolle. Die Zunahme der Kristallisationszentren erhöht die Dispersität des Niederschlages.

Ende des Wachstums der Kristalle bei geringen Konzentrationen abwarten, so wird es kein Minimum geben. Für BaSO_4 ist mir das durch 6 Monate währende Beobachtungen gelungen festzustellen (vgl. meine Mikrogramme in d. Koll.-Zeitschr.). Aus dieser Spanne Zeit geht hervor, daß, um das Fehlen des Minimums beim BaSO_4 mit 10^5 mal verringerter Löslichkeit festzustellen, ein Zeitraum erforderlich wäre, der das Menschenalter um einige Generationen bei weitem übertreffen würde.

Vielen mag es paradox erscheinen, daß man aus einer verdünnten BaSO_4 -Lösung einen größeren Kristall erhalten kann, als aus einer konzentrierteren. Das wird einem aber aus dem folgenden sofort klar: nehmen wir einige hundert Liter einer solchen übersättigten BaSO_4 -Lösung, in der im Laufe der Zeit nur ein Kristallisationszentrum entsteht, oder führen wir künstlich in dieselbe einen Kristallkeim ein, so wird dieses Zentrum sehr langsam wachsen, die ganze gelöste im Ueberfluß befindliche Substanz augenscheinlich (wenn kein zweites Zentrum auftritt) sich an demselben ablagern und einen mit unbewaffnetem Auge sichtbaren Kristall ergeben.

Es muß hinzugefügt werden, daß während des langsamen Wachsens der Kristallisationszentren im ersten Gebiet der Niederschläge auch die Niederschläge in den beiden anderen Gebieten sich verändern, sie verringern nämlich ihren Dispersitätsgrad. Diese Verringerung des Dispersitätsgrades ist aber in diesem Gebiet bedeutend geringer, als im ersten aus Gründen, welche einem durch das BaSO_4 -Beispiel erklärlich werden. Die Vergrößerung des Volumens der reagierenden Lösungen hat nur im ersten Gebiet der Niederschläge einen Einfluß auf die Kristallgröße und einen um so größeren bei solchen schwachen übersättigten Lösungen, in denen die Aufhebung der Uebersättigung durch wenig zahlreiche Zentren sich sehr lange hinzieht bei einer verschwindend kleinen absoluten Substanzmenge in der Lösung. Im zweiten Gebiet der Niederschläge, wo die Uebersättigung „momentan“ aufgehoben wird, erhält man mikro-disperse Niederschläge (für BaSO_4); die Volumenvergrößerung beeinflußt nicht in sichtbarer Weise die Kristallgröße. Im dritten Gebiet kann ebenfalls kein Einfluß des Volumens auf den Dispersitätsgrad wahrgenommen werden. Das zweite Gebiet der BaSO_4 -Niederschläge verändert verhältnismäßig in äußerst geringem Grade seine Dispersität, weil der Niederschlag aus mikroskopischen Körnern besteht, deren Löslichkeit sich sehr wenig von der Löslichkeit der großen BaSO_4 -Kristalle unterscheidet. Das dritte Gebiet verändert langsamer seine Dispersität, als die Niederschläge des

ersten Gebiets, weil infolge der Verunreinigung der dispersen Teilchen die Umkristallisation gehemmt wird. Wenn wir die BaSO_4 -Niederschläge aller Gebiete bei einer konstanten Temperatur im Laufe einer längeren Zeit sich umkristallisieren lassen würden, so würden natürlich alle in einen grobdispersen kristallinen Zustand übergehen; aber auch für diese grobkristallinen Niederschläge würde der oben angeführte Satz in folgender Fassung Geltung haben: Die gröberen Kristalle befinden sich in Lösungen, deren Konzentration gering war¹⁾.

Ich glaube, daß die angeführten Beispiele genügen sowohl zur Erklärung der Verschiebung der drei Gebiete der dispersen Niederschläge hinsichtlich der „absoluten“ und „relativen“ Konzentrationen, als auch zum Verständnis der Dauer des Verringerungsprozesses des Dispersitätsgrades mit der Zeit. Für den Kolloidforscher ist es wichtig, daß die beiden ersten Gebiete der Niederschläge in die Gebiete von so geringen „absoluten“ Konzentrationen sich verschieben, welche weit hinter den allerkleinsten erreichbaren Konzentrationen liegen. Dann werden wir in allen den Versuchen zugänglichen Gebieten hochdisperse Niederschläge haben, welche ihre Dispersität nicht in möglichen Beobachtungsräumen bis zu deutlichen Mikrokristallen verringern, außer wenn man künstliche Mittel anwendet.

Hieraus folgt, daß ein im Sinne von Graham „typisches Kolloid“ eine beliebige Substanz darstellt, welche aus einem dieselbe so minimal lösenden Lösungsmittel niedergeschlagen ist, daß der Forscher nicht die Möglichkeit hat, abzuwarten, bis die hochdispersen Kriställchen eine Größe erreicht haben, welche ihre Kristallform zu erkennen gestattet; die Substanz ist um so „mehr kolloid“, je ungünstiger die Lösungsbedingungen sind, weil dadurch schon die „absolute“ Konzentration minimier wird, bei der man die Entstehung von deutlichen dispersen Kristallen erwarten kann. Als „typisches Kolloid“ in diesem Sinne erscheint CuCl_2 in trockenem Benzol, im Wasser dagegen stellt es ein „typisches Kristalloid“ dar.

III. Die Entstehung von Kolloidlösungen und der Grund ihrer Stabilität.

Oben war die Rede von dem Einfluß des U-Wertes auf den Dispersitätsgrad des Systems, ohne uns dafür zu interessieren,

¹⁾ Vgl. die vorhergehenden Anmerkungen.

ob hierbei eine kolloide Lösung entsteht oder nicht; wir haben nur festgestellt, daß man bei einem beliebigen in möglichst ungünstige Lösungsbedingungen gebrachten Körper bei allen beim Versuch möglichen U-Werten hochdisperse Systeme erhält¹⁾. Jetzt wollen wir der Frage, wann man kolloide Lösungen erhält, näher treten. Vorher möchte ich aber noch einmal²⁾ die Aufmerksamkeit darauf lenken, daß es ganz unmöglich ist, in einem „vollkommen indifferenten“ Lösungsmittel eine irgendwie stabile kolloide Lösung bei einer irgendwie bedeutenden Konzentration zu erhalten, stets ist aber eine solche von äußerst geringer Konzentration möglich. Am verständlichsten wird dieser Grundsatz vom molekularkinetischen Stand-

Fig. 10

A, A, A, A — die äußerst hochdispersen Teilchen.
B — das grobdisperse Teilchen.

punkt aus. Nehmen wir ein „vollkommen indifferentes“ Lösungsmittel, und führen wir in dasselbe äußerst hochdisperse Teilchen eines unlöslichen Körpers ein, so verrichten wir damit eine Arbeit gegen den normalen Druck des Lösungsmittels (s. Fig. 10 A, A, A, A), und diese wird um so größer sein, je größer die Zahl der Teilchen

¹⁾ Notwendig ist es natürlich, daß bei allen U-Größen die Löslichkeit verschwindend klein bleibt; sehr häufig kommt es vor, daß bei Reaktionen in großen Konzentrationen die Löslichkeit stark zunimmt, dann kann man augenscheinlich U nicht groß annehmen. Ähnliche Beispiele werden in den Mitteilungen aus meinem Laboratorium veröffentlicht (P. P. von Weimarn und A. L. Stein); vgl. das Schlußwort dieser Abhandlung. Ebenso wichtig ist es, daß bei großen Konzentrationen die Reaktionsgeschwindigkeit nicht gehemmt wird.

²⁾ Vgl. den ersten Teil dieser Abhandlung in den Kolloidchem. Beih. 1, 412–416 (1910) und Grundzüge d. Dispersoidchem. 90–93, 120–121.

und je kleiner dieselben sind. Das letztere wird uns verständlich, wenn wir uns ins Gedächtnis zurückrufen, daß auf die grobdispersen Teilchen der normale Druck überhaupt keine Wirkung ausübt, weil ihre Oberfläche gleichsam die Rolle von Wandungen im Innern eines Gefäßes spielt, von welchen der normale Druck seine Richtung (s. Fig. 10 B) ins Innere der Flüssigkeit einschlägt. Ein System, daß aus einer derartigen indifferenten Flüssigkeit mit eingeführten hochdispersen indifferenten Teilchen besteht, wird über einen größeren Vorrat an freier Energie verfügen, als in einer reinen Flüssigkeit, und diese Energie wird um so größer sein, je höher die Dispersität der eingeführten Teilchen, je größer ihre Anzahl und je indifferenter die Flüssigkeit. Sobald in einem solchen System keine die Verringerung der Dispersität der Teilchen hemmenden Faktoren obwalten, so wird dasselbe bestrebt sein, die Dispersität der eingeführten Teilchen auf irgend eine Art und Weise zu verringern, was im gegebenen Fall durch die „Koagulation“ oder „Ausflockung“ erfolgt. Aber wie stark das Streben nach einer Verringerung der Dispersität auch sein mag, so muß doch bei äußerst geringen Konzentrationen eine durchaus wahrnehmbare Spanne Zeit zum Zweck des Zusammentreffens der von einander weit entfernten Teilchen verstreichen¹⁾. Unabhängig von dieser theoretischen Erklärung ist der angeführte Grundsatz eine unmittelbare Folge des ganzen experimentellen Materials der derzeitigen Kolloidchemie.

Die bemerkenswerten Untersuchungen von A. Lottermoser²⁾ zusammen mit den Arbeiten in derselben Richtung von anderen Gelehrten sprechen deutlich dafür, daß nur die in Bezug auf die kolloiden Teilchen chemisch aktiven Ionen (welche in nicht so großer Konzentration hinzugefügt werden, daß dadurch die Löslichkeit stark vergrößert wird) diese Teilchen peptisieren, d. h. die Stabilität der Kolloidlösungen vergrößern. Man kann mit Bestimmtheit behaupten, daß gerade die zu den dispersen Teilchen indifferenten Ionen besonders aktiv zum Lösungsmittel (Wasser) sind; sie schließen die Moleküle des Wassers an sich, machen das Lösungsmittel in bezug auf die dispersen Teilchen indifferenter und vergrößern außerdem den normalen

¹⁾ Wie bekannt, hat The Svedberg für die Methode der elektrischen Dispersion den Grundsatz aufgestellt, daß im vollständig passiven Mittel eine kolloide Lösung „nicht existenzfähig“ ist [Koll.-Zeitschr. 2, 149 (1907)]; ich glaube, daß der Satz so lauten mußte, wie oben von mir formuliert wurde.

²⁾ Vgl. Koll.-Zeitschr. 4, 128 ff. (1909). Hier ist auch auf die Abhandlungen von A. Lottermoser hingewiesen.

Druck des Lösungsmittels. Das ist einer von den Gründen des koagulierenden Einflusses der Ionen.

In einer der nächstfolgenden Abhandlungen¹⁾ (P. P. von Weimarn und J. B. Kahan) werden einige Beispiele für den hier aufgestellten Grundsatz des indifferenten Dispersionsmittels und der Stabilität der Kolloidlösungen angeführt; bemerken will ich noch, daß dieser Grundsatz auf so verschiedene Dispersionsmittel wie z. B. Benzol und Wasser anwendbar ist.

Damit die Kolloidlösung bei verhältnismäßig bedeutenden Konzentrationen stabil ist, ist ohne Frage erforderlich, daß der indifferente Zustand des Dispersionsmittels durch Mittel vermindert wird, welche nicht wahrnehmbar die lösende Fähigkeit des Dispersionsmittels erhöhen. Vielleicht habe ich im ersten Teil dieser Abhandlung²⁾ diese Mittel zu verschleiern und allgemein formuliert³⁾; solche Mittel sind sehr mannigfaltig, und ich will jetzt auf einige derselben hinweisen: 1. Das Einführen von molekulargelösten Stoffen in ein Dispersionsmittel bis zur Entstehung einer kolloiden Lösung; in diesem Fall verbinden sich die dispersen Teilchen sehr häufig infolge der Kapillar- oder Adsorptionskräfte mit den Molekülen der eingeführten Substanz und halten sich auf Kosten derselben (kolloider Parasitismus) länger im Dispersionsmittel, weil dasselbe zu den Molekülen der eingeführten Substanz nicht indifferent ist. 2. Das Einführen von solchen Substanzen, welche langsame chemische Umwandlungen der dispersen Teilchen in leichtlösliche Verbindungen hervorrufen, wobei die Menge der entstehenden Verbindungen nicht so bedeutend sein darf, daß die Löslichkeit der dispersen Teilchen merklich zunimmt. 3. Das Einführen von solchen Stoffen, um deren Besitz das Lösungsmittel und die dispersen Teilchen ringen würden; die Konzentration der eingeführten Substanzen muß gering sein, um nicht merklich die Löslichkeit der dispersen Teilchen zu verändern, und damit nicht bald der Sieg der einen Seite zufällt. Als Beispiel für die Anwendung des ersten Mittels dient die „Schutzwirkung“ der hochmolekularen Körper (C. Paal und dessen Schüler); Beispiele für das zweite Mittel sind die Peptisationsfälle unter dem Einfluß der

¹⁾ Siehe das Schlußwort dieser Abhandlung.

²⁾ Kolloidchem. Beih. 1, 396–422 (1910).

³⁾ Dieser Ansicht ist z. B. W. Ostwald, Grundriß, 2. Aufl. (Dresden 1911), 111–112, Fußnote 3. Aus Anlaß dieser Bemerkung muß ich darauf hinweisen, daß ich die mechanische, elektrische und d. ähnliche Methoden vom molekularkinetischen Standpunkt aus noch nicht im Druck besprochen habe; meine Theorien betrafen bis jetzt nur die physiko-chemischen Methoden.

ionen (A. Lottermoser u. a). Für das dritte Mittel kann das System Benzol + die disperse Phase CuCl_2 als Beispiel dienen (P. P. von Weimarn und J. B. Kahan); der Zusatz eines geringen Wasserquantums erhöht in sehr bedeutender Weise die Stabilität der kolloiden Lösungen infolge des Kampfes zwischen dem Benzol und CuCl_2 um das Wasser; setzt man Wasser in genügender Menge zur Bildung von $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hinzu, so entstehen sehr instabile kolloide Lösungen dieses Körpers ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)¹⁾. Das Aufzählen aller möglichen Verschiedenartigkeiten der angeführten Mittel zur Erhöhung der Stabilität würde zu viel Zeit beanspruchen und ein ganzes Werk anfüllen, deshalb paßt es nicht in den Rahmen dieser Abhandlung.

Es muß in bezug auf alle Mittel zur Erhöhung der Stabilität kolloider Lösungen noch folgendes bemerkt werden: Die Erniedrigung der Löslichkeit der kolloiden Phase infolge des Zusatzes einer die Stabilität der kolloiden Lösung erhöhenden Substanz darf nicht die stabilisierende Wirkung des Zusatzes kompensieren oder übertreffen; die Vergrößerung der Löslichkeit der kolloiden Phase infolge des Zusatzes einer stabilisierenden Substanz darf keine irgendwie schnelle Umkristallisation und Auflösung der dispersen Teilchen hervorrufen. Diese Bedingungen sind experimentell leicht zu erfüllen, man braucht nur in dem einen oder anderen Sinne die Konzentration des Zusatzes zu verändern.

Schließt man die „Schutzwirkung“ der hochmolekularen Stoffe, welche gewöhnlich auch in großen Konzentrationen die Löslichkeit der dispersen Phase fast garnicht verändern, aus, so kann man folgenden idealen Grundsatz für die Erhöhung der Stabilität kolloider Lösungen aufstellen: die stabilisierende Substanz, welche fast gar nicht die minime Löslichkeit der kolloiden Phase verändert, muß das Dispersionsmittel nur dank dem Umstande weniger indifferent machen, daß in demselben sehr langsam aufgehörende molekulare Störungen hervorgerufen werden. Das Beispiel des Systems $\text{CuCl}_2 + \text{C}_6\text{H}_6$, von dem früher die Rede war, nähert sich diesem idealen Grundsatz. Wenn keine stabilisierenden Faktoren vorhanden sind, so erhält man eine merkliche Zeit hindurch dauernde kolloide Lösungen von minim löslichen Körpern bei gewöhnlich geringeren als

¹⁾ Bei großen Wassermengen geht das System aus einem suspensoiden in ein emulsoides über und die Stabilität wird von neuem erhöht (P. P. von Weimarn und J. B. Kahan).

¹
100000—der normalen Konzentrationen; in diesen Fällen ist U sehr groß und wir befinden uns im dritten Gebiet der Niederschläge, weil die beiden ersten Gebiete für wirklich verschwindend lösliche Körper hinter den Grenzen unserer Beobachtungsmittel liegen. Bei merklich löslichen Körpern (wie BaSO_4 in Wasser) kann man kolloide Lösungen im ersten Gebiet der Niederschläge erhalten (vgl. meine früheren Abhandlungen); die Stabilität dieser Lösungen übersteigt, wenn in denselben eine merkliche Menge von dispersen Teilchen enthalten ist, selten einige Stunden, bei sehr geringer Konzentration der dispersen Teilchen sind die Lösungen dagegen stabil, es ist aber fast unmöglich sie zu beobachten, weil es äußerst schwierig ist, die Teilchen infolge ihrer undichten Verteilung im Dispersionsmittel wahrzunehmen.

Aus allem Gesagten ergibt sich die auf den ersten Blick paradox erscheinende Schlußfolgerung: Für ein „typisches“) Kolloid, welches bei allen möglichen experimentell erreichbaren U-Werten nicht einmal in Form von feinsten deutlichen Mikrokristallen erhalten werden kann, ist es unmöglich, eine kolloide Lösung von bedeutender Konzentration herzustellen, wenn im Dispersionsmittel nur keine stabilisierenden Prozesse stattfinden.

IV. Ausflockung.

Wie bekannt, sammeln sich bei der Koagulation die dispersen Teilchen zu Flocken von verschiedener Konsistenz; diese Flockenbildung nennt man „Ausflockung“ (G. Malfitano l. c.). Diesen Prozeß kann man durchaus nicht als charakteristisch für die Teilchen von kolloider Dispersität bezeichnen, weil wir schon aus dem auf den ersten Seiten dieser Abhandlung angeführten NaCl-Beispiel deutlich gesehen haben, daß die Flockenbildung auch den kleinen Mikrokristallen eigen ist. Ebenso wenig kann man die „Ausflockung“ als eine Aeußerung von Kristallisationskräften ansprechen, weil die Ansammlung von Teilchen zu Flocken nicht durch dieselben hervorgerufen wird. Nur dann, wenn die Teilchen sich dem Wirkungskreise der Moleküle nähern, ist ein Einfluß von Kristallisationskräften möglich, und tatsächlich äußert sich auch ein solcher, welcher sich in einer Umformung der Teilchen zu größeren, zuweilen (in den Fällen, wo

¹⁾ In einem anderen Dispersionsmittel kann dieses Kolloid natürlich ein „typisches Kristalloid“ sein.

die Löslichkeit nicht fast = 0) zu holoedrischen Kristallen offenbart (P. P. von Weimarn, M. Traube-Mengarini und A. Scala, J. Amann). Es muß noch bemerkt werden, daß die Umformung der kolloiden Teilchen zu deutlichen Kristallen nur dann verhältnismäßig schnell erfolgt, wenn die Teilchen wenig verunreinigt sind und das Lösungsmittel diese Umformung begünstigt (merkliche Löslichkeit).

Schlußwort.

Mit dieser Arbeit schließt die Publikation aller theoretischen und experimentellen Daten, welche in den Rahmen der Fortsetzung der mit dem § 29 abgebrochenen Abhandlung „Zur Lehre von den Zuständen der Materie“ gehören¹⁾. Wie bekannt, wurde diese Abhandlung im Januar 1908²⁾ zu drucken begonnen, und erst jetzt wird der Druck zu Ende geführt. Als Grund für diese Verzögerung erscheint (abgesehen von einer Reihe von Zufälligkeiten rein persönlichen Charakters, welche alle meine ursprünglichen Pläne und Berechnungen umstießen) die Notwendigkeit in den Jahren 1908—1910 das Laboratorium der physikalischen Chemie am Berginstitut einzurichten und die Vorlesungen über physikalische Chemie, welche früher vollständig fehlten, einzuführen. Die letztere Arbeit ist von mir jetzt zu Ende geführt worden, und ich hoffe, daß die ferneren Veröffentlichungen von neuen Untersuchungen auf dem Gebiete der Dispersoidchemie, welche von mir und von meinen Schülern im speziell dazu eingerichteten Laboratorium angestellt worden sind, einen systematischen und geordneten Charakter haben werden³⁾.

Zum Schluß möchte ich der besseren Uebersicht wegen die Arbeiten anführen, welche als Fortsetzungen der Abhandlung „Zur Lehre von den Zuständen der Materie“ dienen:

¹⁾ Vgl. meine Schlußbemerkung zu § 29 in Koll.-Zeitschr. 5, 221 (1909).

²⁾ Der erste Teil des Manuskripts wurde 1907 der Redaktion zugestellt, der Druck desselben aber durch die Uebersetzung verzögert.

³⁾ Dank der Einwilligung des Herausgebers vorliegender Zeitschrift werden diese Abhandlungen (welche hauptsächlich eine genaue experimentelle Bearbeitung der in meinen früheren Arbeiten nur kurz mitgeteilten oder angedeuteten Daten enthalten) periodisch in den „Kolloidchem. Beiheften“ unter dem Titel „Dispersoidchemische Mitteilungen aus dem Laboratorium der physikalischen Chemie des Berginstituts der Kaiserin Katharina II., St. Petersburg“ erscheinen [vgl. ebenfalls Grundzüge der Dispersoidchemie 119—121 (1911)].

Kolloidchemische Beihefte.

1. Uebersättigung und Unterkühlung als grundlegende Ursachen des dispersen Zustandes der Materie. 1, 331 (1910).
2. Die Theorie der Herstellung und der Stabilität kolloider Lösungen, I. 1, 396 (1910) — II. 4, 101 (1912).
3. Zur Systematik des Aggregatzustandes der Materie. 4, 65 (1912).

Kolloid-Zeitschrift.

4. Ueber einige Oberflächeneigenschaften disperser kristallinischer Stoffe und über die Beziehung dieser Eigenschaften zu dem Dispersitätsgrad. 6, 32 (1910).
5. Zur Geschichte meiner Vektorialitätstheorie der Materie. 7, 256 (1910)²⁾.
6. Theorie der Uebergangserscheinungen zwischen Kolloiden und wahren Lösungen. 8, 24 (1911).

12./25. September 1911.

²⁾ Vgl. ebenfalls P. P. von Weimarn, *Grundzüge der Dispersoidchemie* (Dresden 1911, Verlag von Theodor Steinkopff).

Erklärung zu den Tafeln.

Die soeben beschriebenen Versuche mit Propylalkohol und einer gesättigten wässerigen Lösung von NaCl sind dennoch weniger lehrreich¹⁾, als die, welche mir zu meinen Demonstrationen während der Vorlesungen über Kolloidchemie in der Kaiserlichen St. Petersburger Universität dienen.

Diese Vorlesungsdemonstrationen werden in der vorliegenden Abhandlung durch die Tafeln I, II und III illustriert; der Inhalt derselben wird vollkommen verständlich durch folgende kurze Erläuterungen:

Auf Tafel I zeigt Fig. 1 zwei Kristalldrüsen von NaCl, welche sich in der Natur bei sehr langsamer Bildung der festen Phase aus großen Lösungsmengen gebildet haben; die fünf ersten Kristalle der Fig. 2 auf Tafel I haben sich gleichfalls in der Natur gebildet (sogen. „angeschossenes Salz“), die übrigen drei wurden bei der Kristallisation wässriger Lösungen von NaCl unter den gewöhnlichen Bedingungen im Laboratorium erhalten. Alle Kristalle der Tafel I sind in ca. $\frac{1}{3}$ natürlicher Größe abgebildet.

¹⁾ Außerdem erfordert ihre Ausführung eine bedeutende Fertigkeit in der schnellen Herstellung mikroskopischer Präparate, da der Propylalkohol sich rasch verflüchtigt und sich die Löslichkeit des Niederschlages vergrößert, wodurch sich seine Körner rascher unkrystallisieren.

Fig. 3. Zu 15 ccm einer gesättigten wässrigen Lösung von NaCl wurden 20 ccm Methylalkohol zugefügt; 15 Minuten nach der Mischung beider Flüssigkeiten wurde der Niederschlag auf einen Objektträger übergeführt, mit einem Deckglas bedeckt und photographiert.

Wie aus dem Mikrogramm ersichtlich, besteht der Niederschlag aus Würfeln (Objektiv 4b, Okular 18, Vergrößerung ca. 300 mal).

Die Niederschläge von NaCl in den Tafeln II und III sind auf folgende Weise erhalten worden:

Fig. 4. Zu 40 ccm Propylalkohol wurden 4 ccm einer gesättigten Lösung von NaCl in Methylalkohol zugesetzt; nach 30 Minuten wurde der Niederschlag unter denselben Bedingungen photographiert wie im vorhergehenden Fall.

Der Niederschlag besteht aus Würfeln (sehr wenigen) und Würfel-Oktoedern; die Kanten des Oktoeders sind nicht vollständig regelrecht ausgebildet¹⁾. Infolge von Lichtreflexen sind die Würfel-Oktoeder auf Fig. 4 nicht reliefartig herausgekommen.

Fig. 5. 4 ccm einer gesättigten Lösung von NaCl in Methylalkohol wurden in ein Gemisch von 30 ccm Propylalkohol und 10 ccm Aether eingegossen. Nach 1 Stunde 20 Minuten wurde nach Absitzenlassen der Niederschlag photographiert (die Herstellung des Präparates und die Vergrößerung waren dieselben, wie bei Fig. 3 und 4). Der Niederschlag zeigt Wachstumsform²⁾.

Fig. 6. 4 ccm einer gesättigten Lösung von NaCl in Methylalkohol wurden in ein Gemisch von 20 ccm Propylalkohol und 20 ccm Aether gegossen. Nach 3 Stunden 30 Minuten hatte sich die Flüssigkeit noch nicht vollkommen geklärt, doch hatte sich ein bedeutender Teil des Niederschlages auf dem Boden des Probierglases angesammelt. Dieser Niederschlag wurde denn auch photographiert, jedoch bei einer sechsmal stärkeren Vergrößerung, als die Niederschläge von Fig. 3—5 (Objektiv 3 mm, Okular 18, Vergrößerung 1800 mal), da bei einer 300 maligen Vergrößerung der Niederschlag „amorph“, feinkörnig, erscheint.

Wie aus Fig. 6 ersichtlich, stellen die größeren Körner Kristallskelette dar.

Fig. 7. In eine Mischung aus 30 ccm Aether und 10 ccm Propylalkohol wurden 4 ccm einer gesättigten NaCl-Lösung in Methylalkohol gegossen. Man erhält eine milchig trübe Flüssigkeit, welche sich in 24 Stunden nicht vollständig aufhellt, jedoch einen voluminösen Niederschlag von feinkörniger, „amorpher“ Struktur bildet.

Fig. 8. In 40 ccm Aether wurden 4 ccm einer gesättigten Lösung von NaCl in Methylalkohol gegossen. Die Flüssigkeit ist stark opaleszierend mit der für dispersoide Systeme charakteristischen rötbraunen Färbung bei durchfallendem Licht. Nach 24 Stunden erhält man einen ganz geringfügigen Niederschlag (die Mikrophotographie ist in Fig. 8³⁾ gegeben), die Flüssigkeit bleibt im übrigen unverändert.

¹⁾ Die kristallographische Untersuchung dieses Niederschlages wird im Berg-Institut ausgeführt werden.

²⁾ Die Oberfläche der Wachstumsform ist bei gleichem Volumen größer als die der vollkantigen Kristalle.

³⁾ Es ist nötig, zu bemerken, daß bei diesen Niederschlägen (Fig. 7 und Fig. 8) sich leicht sekundäre „Wabenstrukturen“ usw. bilden.

Wenn man eine geringere Menge als 4 ccm der gesättigten NaCl-Lösung in Methylalkohol in stark abgekühlten Aether (z. B. -80°) eingießt, so erhält man dispersoide Lösungen fast bis zum molekularen Dispersitätsgrade.

Man muß im Auge behalten, daß die Löslichkeit der festen Phase von NaCl in den angeführten Gemischen sich progressiv verringert, die Schnelligkeit ihrer Bildung dagegen wächst.

Die hier zu beobachtenden Beziehungen sind dem Wesen nach dieselben wie bei BaSO₄, welche bereits in meinen früheren Arbeiten beschrieben sind.

Als Ergänzung zu den Abbildungen der BaSO₄-Niederschläge bringe ich hier Abbildungen von natürlichen Kristallen von schwefelsaurem Barium (Fig. 9)

Es ist wichtig, zu bemerken, daß man nicht nur NaCl, sondern auch alle Salze der Alkalimetalle (Na, K, Li, Rb, Cs, NH₄) von den Typen: RCl, RBr, RJ, RCN, RCNS, R₂CO₃, R₂SO₄, RNO₃ auf dieselbe Weise in den verschiedenen Dispersitätsgraden erhalten kann (P. P. von Weimarn und A. L. Stein) und es besteht kein Zweifel an der Allgemeingültigkeit der angegebenen Methode (siehe meine früheren Arbeiten) für beliebige Körper,