**17. Über die Trübung kritischer Lösungen;
von D. Konowalow.**

Meine diesem Gegenstande gewidmete Arbeit ¹⁾ veranlaßte die Bemerkungen von Hrn. Bredig ²⁾, begründet teils auf den Angaben seiner älteren Monographie. ³⁾ Diese Monographie, in welcher von der Trübung kolloidaler Lösungen die Rede ist, wurde von mir nicht nur zitiert, sondern auch mit den Worten charakterisiert: „Bredig gibt eine fast vollständige Zusammenstellung der Tatsachen, welche die Vermutung bestätigen, daß die in Frage stehenden Lösungen nichts anderes als außerordentlich feine suspendierte mechanische Teilchen der kolloidalen Substanz enthalten.“ Hr. Bredig findet das nicht genügend. Als Beweis des Zusammenfallens unserer Resultate führt er einen Passus aus seiner Monographie an, wo er das Kennzeichen der kolloidalen Lösungen angibt, nämlich: „die Tatsache, daß die Arbeit, welche nötig ist, um ihre Komponenten, also ‚Lösungsmittel‘ und ‚Gelöstes‘ voneinander zu trennen, einen im Vergleich zu Kristalloidlösungen auffallend kleinen Betrag hat.“ Diese Tatsache ist längst und allgemein bekannt. Was ich behaupte und was meine Arbeit enthält ist aber neu, nämlich: daß in der Nähe vom kritischen Punkte die analogen Beziehungen auch für homogene Lösungen von Flüssigkeiten eigentümlich sind. Dieser Satz findet sich nicht in der Monographie des Hrn. Bredig und spricht gegen seine Ansicht, daß die entsprechende Eigenschaft der kolloidalen Lösungen als Beweis ihrer Inhomogenität dienen kann. Ich ergreife die

1) D. Konowalow, Ann. d. Phys. 10. p. 360. 1903.

2) G. Bredig, Ann. d. Phys. 11. p. 218. 1903.

3) G. Bredig, Anorganische Fermente. Leipzig, Engelmann 1901.

Gelegenheit, diesen Satz durch neue Tatsachen und Überlegungen zu beweisen. Ich will ein neues Beispiel der eigentümlichen Verhältnisse der Dampfspannungsgrößen in der Nähe des kritischen Punktes, nämlich für Lösungen von Dichloressigsäure und Isopentan, anführen. Es bedeuten: M den Gehalt der Lösung an Dichloressigsäure in Molenprozenten, S Teil-
druck des Pentans in Millimeter-Quecksilber, nach der von mir (l. c.) beschriebenen Methode gemessen.

$t = 0^{\circ}$			$t = 18,1^{\circ}$		
Nr.	M	S	Nr.	M	S
1	0	264,9	1	0	532,3
2	25,05	247,5	2	32,8	505,3
3	48,82	246,0	3	49,04	496,3
4	65,34	243,6	4	65,6	484,3
5	78,71	233,6	5	78,7	454,0

Wie man sieht, ändert sich die Dampfspannung des Isopentans in Lösungen mittlerer Konzentration wenig mit der Zusammensetzung der Lösung bei $18,1^{\circ}$ und fast gar nicht bei 0° . Wenn bei 0° die Menge der zu 100 Molekülen Pentan zugesetzten Menge Dichloressigsäure von 25—200 Molekülen, d. h. acht Mal, wächst, fällt der Dampfdruck nur von 247,5—243,6, d. h. um 1,5 Proz. seines Wertes. Diese Lösungen, mit bloßem Auge betrachtet, erscheinen vollkommen klar und durchsichtig auch bei 0° , zeigen aber nach Tyndalls Methode sehr schönes bläuliches Lichtbündel, welches bei 0° sehr deutlich hervortritt. Die Eigentümlichkeit der Dampfspannungsgrößen der Lösungen mittlerer Konzentration zeigt, daß diese Lösungen nahe dem kritischen Punkte sind. In der Tat bilden sie beim Abkühlen unter 0° zwei Schichten. Die kritische Temperatur liegt bei $-7,5^{\circ}$, die kritische Lösung enthält etwas mehr als 50 Molenproz. Pentan und zeigt in der Nähe der kritischen Temperatur mit bloßem Auge sichtbare Opaleszenz.

Die Notwendigkeit des von mir aufgestellten Satzes, daß im kritischen Gebiete die Dampfspannung der Lösungen verschiedener Zusammensetzung fast gar keine Unterschiede zeigt, erhellt auch aus folgenden Überlegungen. Wie ich gezeigt habe, müssen die Lösungen, welche zwei Schichten im Gleich-

gewichte bilden, die gleiche Dampfspannung haben.¹⁾ Zwei solche Schichten zeigen auch sehr nahe der kritischen Temperatur eine bedeutende Differenz der Zusammensetzung, da gerade in der Nähe der kritischen Temperatur der Unterschied in der Zusammensetzung der zwei Schichten sehr rasch mit der Entfernung von der kritischen Temperatur wächst. Überschreitet man die kritische Temperatur um einen kleinen Betrag, so ergeben diese zwei Schichten verschiedener Zusammensetzung vollkommen mischbare Lösungen, deren Dampfdruck sehr wenig differieren muß. Die früher von mir untersuchten Flüssigkeiten, Anilin und Amylen, geben z. B. bei $12,5^{\circ}$ zwei Schichten mit dem Gehalt von 28 und 60 Molenproz. Anilin. Man braucht diese zwei Lösungen nur um 2° höher zu erwärmen, um die kritische Temperatur ($14,5^{\circ}$) zu erreichen. Die Dampfspannung von Amylen in diesen Lösungen wächst dabei um etwa 8 Proz. ihres Wertes, und wenn auch diese Größe für beide Lösungen verschieden ist, kann dieser Unterschied nur eine unbedeutende Differenz der Dampfspannung hervorrufen.

Der oben angeführte Satz bildet den Ausgangspunkt meiner Erklärung der Opaleszenz der Lösungen, indem ich die Wirkung des in reinen Flüssigkeiten enthaltenden feinen Staubes zu Hilfe nehme. Hr. Bredig will die Rolle dieses Staubes nicht anerkennen, da diese Ursache ihm zufällig erscheint und nicht mit der von Friedländer konstatierten Stabilität der kritischen Trübung im elektrischen Potentialgefälle und ihrer quantitativen Reproduzierbarkeit stimmt. Die Stabilität der kritischen Trübung im elektrischen Potentialgefälle könnte noch gegen die Annahme der zweiphasigen Gebilde, nicht aber gegen meine Ansicht sprechen. Die Staubpartikeln mit spezifischen Hüllen, welche sich um dieselben in der Lösung bilden, brauchen nicht immer eine scharf begrenzte Phase darzustellen und durch das elektrische Potentialgefälle fortgeführt zu werden. Das elektrische Potentialgefälle hat ja sich auch bis jetzt bei Bereitung von staubfreien optisch leeren Flüssigkeiten wirkungslos gezeigt. Anders verhalten sich die Staubpartikeln, wenn sie sich mit einem festen Niederschlag umhüllen. Wir müssen jetzt die Wirkung des feinen, überall

1) D. Konowalow, Wied. Ann. 14. p. 219. 1881.

verbreiteten Staubes schon bei sehr vielen Naturerscheinungen berücksichtigen. Wie wenig dieses Agens auch im gegebenen Falle als zufällig betrachtet werden kann, zeigen namentlich die großen Schwierigkeiten, von Staub freie, optisch leere Flüssigkeiten darzustellen. Die Menge dieses feinen Staubes und seine Wirkung auf gelöste Körper müssen sich wohl ändern. Die Opaleszenz in verschiedenen Lösungen ist auch sehr verschieden. Warum aber in einem gegebenen Falle die Opaleszenz nicht reproduzierbar sein soll, ist nicht klar. Auch jetzt habe ich nicht die Absicht, das Entstehen feiner Trübungen und Niederschläge im ganzen Umfange zu analysieren. Wie mannigfaltig diese Erscheinungen sind, ist speziell aus einer langen Reihe der Arbeiten von Quincke ersichtlich. Ich will auch nicht die Existenz echter Suspensionen und Emulsionen in Abrede stellen. Ich wollte nur zeigen, daß weder die fast mit der Konzentration unveränderliche Dampfspannung, noch das in einer Lösung sichtbare Lichtbündel als Grundlage dienen kann, kolloidale Lösungen im allgemeinen als mechanische Gemenge zu betrachten. Meine Schlußfolgerungen können in dem umgekehrten Satze zusammengefaßt werden: *kolloidale Lösungen sind echte Lösungen, welche eine fast von der Konzentration unabhängige Dampfspannung haben, infolgedessen sehr leicht mechanische Gemenge bilden können und oft stark opalisieren.*

Zum Schluß kann ich nicht umhin die Ansprüche, welche Hr. Bredig in Friedländers Namen macht, zu beantworten. Die Arbeit von Friedländer habe ich zweimal zitiert. Nun macht mir Hr. Bredig den Vorwurf, vergessen zu haben anzugeben, daß die Polarisation des von kritischer Trübung reflektierten Lichtes von Hrn. Friedländer auf seine Veranlassung vor mir konstatiert wurde. Der Inhalt meiner Beobachtungen mit dem Lichtbündel ist aber nicht der Nachweis der Polarisation, und diese Eigenschaft des reflektierten Lichtes habe ich überhaupt nicht als etwas Neues betrachtet. Ich habe die Tyndallsche Methode benützt, um die kontinuierlichen Änderungen der Stärke und Färbung des reflektierten Lichtes zu konstatieren. Der Schluß, welchen ich aus diesen Beobachtungen gezogen habe, enthält nur diese für die Theorie der Erscheinung wichtige Korrektur der früheren Angabe betreffend die kritische Opaleszenz. Während in früheren

Arbeiten nur von der mit bloßem Auge sichtbaren Opaleszenz des kritischen Gebietes und darum von ihrem Eintreten und Verschwinden die Rede ist, habe ich gezeigt, daß in der Wirklichkeit die Erscheinung schon bei ungemischten Flüssigkeiten ihren Anfang hat und im kritischen Gebiete sich nur in der Weise entwickelt, daß sie sich mit bloßem Auge beobachten läßt. Diesen Schluß sowie die Beschreibung der Versuche mit Lichtbündel enthält die Abhandlung von Friedländer nicht.

St. Petersburg, Universität, 20. Mai/2. Juni 1903.

(Eingegangen 6. Juni 1903.)