Lösungen z. B. von Eiweißstoffen als Emulsoide (Fl+Fl) zu betrachten, denn diese Lösungen geben bei langsamer Kondensation feste und halb feste Kristalle.

Daß die Oberflächen solcher Kristalle eine mikroskopisch sichtbare Struktur besitzen, ist aus den oben erwähnten Eigenschaften der Oberflächenschichte ganz verständlich; diese Struktur äußert sich, wenn auch weniger stark, ebenfalls auf der Oberfläche der Kristalle auch nicht sehr hochmolekularer Körper.

Aus dem unten angeführten Zitate (der Sperrdruck stammt von mir) über die Kristallisation der Eiweißstoffe geht hervor, daß die allgemeine Theorie der Kondensation auch hier ihren Platz hat:

„Die zur künstlichen Darstellung der Eiweißkristalle von Hofmeister angegebene Methode beruht auf der Aussalzbarekeit der Eiweißstoffe. Diese Eigenschaft besteht darin, daß viele Eiweißarten in Salzlösungen von höherer Konzentration unlöslich sind.

So ist der Ovalbumin genannte Eiweißstoff des Hühnereies in verdünnten wässrigen Lösungen von Ammoniumsulfat zwar leicht löslich; er ist auch löslich in Ammoniumsulfatlösungen die zur Hälfte mit Ammoniumsulfat gesättigt sind. Erst wenn die Lösung noch konzentrierter wird, ungefähr wenn die Lösung mit 65 Proz. Ammoniumsulfat gesättigt ist, dann erst ist das Ovalbumin unlöslich.

Wenn man also allmählich den Salzgehalt einer Lösung von Ovalbumin steigert, so kommt eine untere Grenze, bei der das Eiweiß anfängt unlöslich zu werden.

Die Abscheidung erfolgt in diesem Falle, wenn man langsam diese Grenze überschreitet, nicht amorph, sondern in großen Kugeln, sogenannten Globuliten oder Sphärolithen¹⁰⁾.

¹⁰⁾ Fr. N. Schulz, Allgemeine Chemie der Eiweißstoffe (Stuttgart 1907), 4.

Ich denke, daß ein besonderer Hinweis nicht nötig ist, um einzusehen, daß diese Methode identisch ist mit der Herstellung schwerlöslicher Körper einfacher chemischer Zusammensetzung¹¹⁾ in groben Kristallen.

Meiner Meinung nach steht die Systematik von Wo. Ostwald mit den in ihr von mir eingetragenen Änderungen allen bis jetzt bekannten Tatsachen der Kolloidchemie in Uebereinstimmung und daher kann man eine solche Systematik als eine rationale Systematik der dispersen Systeme bezeichnen.

Zum Schlusse möchte ich bemerken, daß das Lösen des Dispersionsmittels und der in ihr sich befindenden fremden Körper in der Oberflächenschicht des Kriställchens stets eine so wichtige Rolle bei den Herstellungsmethoden der kolloiden Lösungen durch Peptisation¹²⁾ und Auswaschen spielt und so wesentlich die Stabilität der kolloiden Lösungen beeinflusst, daß man die physikalische Chemie des kolloiden Zustandes mit vollem Recht als „physikalische Chemie des Oberflächenschichtzustandes“ bezeichnen kann.

Die allgemeine Theorie dieser Erscheinung vom Standpunkte der Löslichkeitsbeeinflussung ist in meiner Abhandlung „Die Theorie der Herstellung und der Stabilität kolloider Lösungen“, die in den Kolloidchemischen Beiheften 1, 396 u. ff. (1910) erschienen ist, dargestellt¹³⁾.

¹¹⁾ P. P. von Weimarn, Zur Lehre von den Zuständen der Materie, § 14. Koll.-Zeitschr. 4 (1909).

¹²⁾ P. P. von Weimarn, Koll.-Zeitschr. 2, 206 (Fig. 3) (1908); 4, 123–130, 198, 254–255; 5, 66–68 (1909); 6, 35–36 (1910).

¹³⁾ Siehe auch P. P. von Weimarn, „Die wichtigsten Grundlagen der allgemeinen Theorie der Kondensations-Methoden zur Herstellung der dispersen Systeme“ und „Die wichtigsten Grundlagen der allgemeinen Theorie der Dispersions-Methoden zur Herstellung der dispersen Systeme“, Journ. d. russ. chem. Ges. 42, 214–226, 453–474 (1910).

Interessante Beispiele zusammengesetzter disperser Systeme.

Von P. P. von Weimarn, St. Petersburg. (Eingegangen am 12. Mai 1910)

Es ist schon früher von mir bewiesen worden¹⁾, daß beim Vermischen stark konzentrierter reagierender Lösungen

¹⁾ Journ. d. russ. chem. Ges. 38–40 (1906–1908); Koll.-Zeitschr. 2, 3, 4, 5 (1907–1908).

ein beliebiger im gewählten Dispersionsmittel schwer löslicher Körper in Form grobzelliger Gallerte erhalten wird. Nehmen wir folgende Reaktionen in Probiergläsern vor und verwenden

dazu fast gesättigte Lösung, so erhalten wir wasserklare grobzellige Gallerten:

Bei Vornahme dieser Operationen taucht man die Probiergläschen schnell in ein Gemisch von Aether mit festem CO_2 (oder noch besser in flüssige Luft); nach einigen Minuten bemerken wir, daß die Lösung in den Zellen und außerhalb derselben zu klaren festen Gläsern erstarrt ist. Die Bedingungen für die Bildung der erwähnten zusammengesetzten dispersen Systeme habe ich theoretisch schon zu Anfang des Jahres 1906 vorhergesagt²⁾ und bezeichnete diese Systeme als „typische feste Gallerten“; ich halte es auch augenblicklich für zweckmäßig, die Bezeichnung beizubehalten.

Die Ursache der Bildung grobzelliger Gallerte von BaSO_4 , CaSO_4 usw. und der Bildung von glasartigen festen Lösungen von MnSO_4 , $\text{Ca}(\text{CNS})_2$, $\text{Mn}(\text{CNS})_2$ usw. ist die gleiche, nämlich die große Geschwindigkeit der Kondensation der Moleküle zu Kristallen. Infolge dieser Geschwindigkeit tritt die Kristallisation in unzähligen Punkten zu gleicher Zeit ein, woei sich in diesen Punkten winzigste Kriställchen bilden, die für mikroskopische (in einigen Fällen sogar für ultramikroskopische) Untersuchungen zu klein sind, aber zu groß, um durch Zusammenstöße und Berührungen sich zu größeren Kristallen auszuwachsen. Wie ich schon früher schrieb³⁾, üben auf den

Kristallisationsprozeß bei der Bildung der Gläser einen wesentlichen Einfluß die Eigentümlichkeiten der Körper aus, in vielen Hydratformen zu erscheinen oder sich in verschiedenen polymorphen Kristallen auszubilden. Dieser Einfluß äußert sich darin, daß die dispersen Teilchen verschiedener Kristallform einander hindern zu größeren Kristallen zusammenzuwachsen.

Durch Variierung der Kondensationsgeschwindigkeit (W) kann die Lösung in den Zellen, z. B. in den Sphärolithen, kristallisieren (bei langsamer Erwärmung der erhaltenen Gläser tritt auch die Kristallisation in den Zellen ein), wodurch dann die Form der Zellen mit unbewaffnetem Auge deutlich zu sehen ist.

Zum Schluß möchte ich als Resultat meiner vierjährigen Arbeit (1906—1910) auf dem Gebiet der dispersen Systeme das folgende allgemeine Gesetz aufstellen: Durch Variierung der Kondensationsgeschwindigkeit (W) kann ein beliebiger Körper, unabhängig von seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften (wie z. B. chemische Zusammensetzung, Löslichkeit usw.), als Kristall beliebigen Dispersitätsgrades erhalten werden.

St. Petersburg, 27. Jan. (9. Febr.) 1910.

²⁾ Journ. d. russ. chem. Ges. 38, 469 (1906).

³⁾ Journ. d. russ. chem. Ges. 40, 1787 (1908); Koll.-Zeitschr. 5, 122 (1909).

Ueber die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen kolloidem Schwefel und Silbersulfat.

Von M. Raffo und A. Pieroni.

(Eingegangen am 15. Juli 1910)

Der eine von uns hat kolloiden Schwefel erhalten, indem er unter günstigen Verhältnissen Natriumhyposulfit auf Schwefelsäure wirken ließ. Die Details der Methode, sowie die Eigenschaften des Produkts wurden bereits mitgeteilt¹⁾. Das Studium dieses Kolloides fortsetzend, haben wir beobachtet, daß beim Hinzufügen von kolloidem Schwefel zu einer Silbernitrat- oder sulfatlösung sich zunächst ein gelber Nieder-

schlag bildet, welcher dann rot und endlich schwarz wird. Dieser Niederschlag wurde von uns analysiert und als Schwefelsilber erkannt. Der Uebergang der verschiedenen Farben ist nur dann sichtbar, wenn die Lösungen der Silbersalze genügend verdünnt sind, indem bei Anwendung konzentrierter Lösungen gleich der schwarze Niederschlag von Schwefelsilber entsteht. Die Reaktion verläuft quantitativ und um so rascher, je konzentrierter die Lösungen sind.

¹⁾ Ueber kolloiden Schwefel, Koll.-Zeitschr. 2, 358 (1908).