Die Theorie der Herstellung und der Stabilität kolloider Lösungen, I.

Von P. P. von Weimarn, St. Petersburg.

Meinem Freunde WOLFGANG OSTWALD gewidmet.

Vorbericht.

Unter obiger Ueberschrift habe ich zwei Abhandlungen, die genau genommen in nicht sehr engem Zusammenhange sich befinden, vereinigt:

a) Die wichtigsten Grundlagen der allgemeinen Theorie der Dispersions-Methoden zur Herstellung disperser Systeme.

b) Die wichtigsten Grundlagen der allgemeinen Theorie der Kondensations-Methoden zur Herstellung disperser Systeme¹⁾.

Die Vorstellungen, welche als Grund dieser Theorien gelegt sind, sind sehr einfach:

Die Kondensationsmethoden stellen sich als stark gehemmte Prozesse der Kristallisation (für Suspensoide) und Verflüssigung (für Emulsoide) vor;

Die wichtigsten Dispersionsmethoden (einfache Peptisation) stellen sich als ein stark gehemmter Lösungsprozeß der dispersen Niederschläge vor.

Außer ihrer augenscheinlichen Einfachheit besitzen diese Vorstellungen die Verneinung der Spezifität des kolloiden Zustandes, resp. die Behauptung seiner Allgemeinheit.

¹⁾ Journ. d. russ. chem. Ges. 42, 214—226; 453—474 (1910).

a) Die wichtigsten Grundlagen der allgemeinen Theorie der Dispersions-Methoden zur Herstellung disperser Systeme.¹⁾

Einleitung.

In meiner größeren Abhandlung „Zur Lehre von den Zuständen der Materie²⁾“ habe ich schon einige Seiten der Erklärung der Theorie der Peptisation gewidmet, die durch den Prozeß der äußerst langsamen Lösung der dispersen Phase bedingt wird³⁾. Es versteht sich von selbst, daß ich damit nicht sagen wollte, daß die Peptisationserscheinungen in allen Fällen ausschließlich durch den Prozeß der langsamen Teilchenlösung der dispersen Phase bedingt werden, denn mir waren die Peptisationserscheinungen der Kolloide durch Lösungen hochmolekularer Körper (z. B. Gelatine, Agar-Agar u. a. m.) wohl bekannt. Namentlich im letzten Fall kann, wie es doch einem jeden einleuchtet, von einem langsamen Lösen der dispersen Phase nicht die Rede sein.

Es bietet keine besonderen Schwierigkeiten, alle Methoden der Peptisation und sogar alle Dispersions-Methoden durch eine einzige Theorie zu vereinigen; auf die letztere kam ich zu Weihnachten 1908, und sie hätte in meiner Abhandlung „Zur Lehre von den Zuständen der Materie“ erscheinen müssen, was aber, wie es den Lesern schon bekannt ist⁴⁾, dank dem veränderten Druckmodus längerer Abhandlungen nicht geschehen konnte.

In der Befürchtung, daß meine Ideen nicht richtig aufgefaßt werden könnten, sehe ich mich veranlaßt, diese kurze Abhandlung, in der nur die wichtigsten Grundlagen meiner Theorie ausgeführt werden, zu schreiben⁵⁾. Meine Befürchtungen beruhen durchaus auf einer realen Basis: So hat mein verehrter und teurer Freund Wolf-

¹⁾ Vgl. ebenfalls meine Berichte an die chem. Abt. der russ. physik.-chem. Gesellschaft: 1. Der Parallelismus zwischen der Peptisation und Auflösung (4. Dez. 1908); 2. Die Peptisation der kolloiden Niederschläge von BaSO_4 und anderer Körper durch Agar-Agar (7. Mai 1909).

²⁾ Koll.-Zeitschr. 4, 123—130 (1909).

³⁾ Koll.-Zeitschr. 4, 125—126 (1909).

⁴⁾ Koll.-Zeitschr. 5, 221 (1909).

⁵⁾ Genauerer siehe mein Werk „Kolloidwissenschaft und Struktur der Materie“. (In Vorbereitung.)

gang Ostwald besondere Aufmerksamkeit meinen Untersuchungen geschenkt und schreibt in seinem ausgezeichneten Werk „Grundriß der Kolloidchemie“ auf Seite 108, daß meine Theorie erstens kompliziert sei und zweitens die Peptisationserscheinungen grobdispenser Systeme nicht erkläre. Ferner erhielt ich vor kurzem von dem hervorragenden Dresdener Kolloidforscher A. Lottermoser ein liebenswürdiges Schreiben, in dem er unter anderem darauf hinweist, daß, obgleich unsere Ansichten über die Peptisationserscheinungen nicht wesentlich voneinander divergieren, er doch an meiner Bedingung II für alle Peptisationen zweifle

Selbstverständlich wird, wenn die Peptisationserscheinungen nicht einfach sind, auch ihre Theorie kompliziert; was aber die Peptisation grobdispenser Niederschläge anlangt, so muß ich bemerken, daß meine Theorie auch hierfür anwendbar ist. Was die Meinung meines hochverehrten Kollegen A. Lottermoser betrifft, so muß ich hinzufügen, daß es weiterhin sich zeigen wird, daß meine Bedingung II in allen Fällen der Peptisation ohne Ausnahme Geltung hat, wenn nicht rein mechanische Faktoren mitwirken (wie z. B. Verringerung des spezifischen Gewichts der dispersen Teilchen bei der Peptisation der Kolloide durch Lösungen hochmolekularer Körper u. a. m.).

Die weiter unten entwickelte Theorie befindet sich natürlich in mehr oder weniger naher Beziehung zu den Ansichten meiner Vorgänger auf diesem Gebiete. Um mich kurz zu fassen, werde ich die Geschichte dieser Frage nicht erörtern, halte mich aber für verpflichtet, darauf hinzuweisen, daß von besonderem Einfluß auf meinen Gedankengang die Arbeiten von A. Lottermoser, G. Quincke („Umhüllungstheorie“), F. G. Donnan und R. Zsigmondy waren.

Die Grundidee meiner Theorie, welche alle Dispersionsmethoden¹⁾ zur Herstellung disperser Systeme verallgemeinert, kann folgendermaßen formuliert werden: Wenn auf der Oberfläche der dispersen Teilchen aus beliebigen Gründen die Intensität der lösenden Kräfte wächst, aber nicht die Größe übersteigt, bei der die Umkristallisationsgeschwindigkeit oder die Lösungsgeschwindigkeit eine bedeutende wird, so werden die dispersen Teilchen durch das Dispersionsmittel peptisiert.

¹⁾ Die elektrische Zerstäubung der Metalle (G. Bredig-The Svedberg) und die Zerstäubung durch kurze Lichtwellen (The Svedberg, Koll.-Zeitschr. 6, 129—136, 1910) rechne ich zu den Kondensationsmethoden.

I. Klassifikation der Peptisationsmethoden.

In meiner Abhandlung „Ueber einige Oberflächeneigenschaften disperser kristallinischer Stoffe usw.¹⁾“ habe ich darauf hingewiesen, daß die Oberflächenschicht eines Kristalls sich in molekular-kinetischer Hinsicht den innern Schichten einer stark comprimierten Flüssigkeit nähert; nehmen wir nun an, daß ein Kriställchen K eines schwerlöslichen Körpers sich in einer im Verhältnis zum Kristall schwach übersättigten Lösung befindet, so ist dieses disperse Kriställchen in gewisser Hinsicht mit einem System zweier begrenzter vermengender Flüssigkeiten zu vergleichen. Damit will ich sagen, daß der Kern des dispersen Kristalls (auf Fig. 1 schraffiert) umgeben ist von einer Oberflächenschicht Δ , welche eine gesättigte Lösung des Dispersionsmittels in der Kristallsubstanz darstellt und die sich in dynamischem Gleichgewicht mit der gesättigten Lösung der Kristallsubstanz im Dispersionsmittel von der Dicke δ ²⁾ befindet. Man muß sich vergegenwärtigen, daß erstens die Konzentration des Dispersionsmittels in der Oberflächenschicht mit zunehmender Entfernung von der freien Kristalloberfläche abnimmt, zweitens aber bis zu einem gewissen Grade von der Konzentration der den Kristall umgehenden Lösung und von der Gegenwart der gelösten Nebensubstanzen abhängt. Die letztere Abhängigkeit wird einem klar, wenn man in Betracht zieht, daß auf die Verletzung des Orientierungsgrades der Moleküle der Oberflächenschicht dynamische (molekular-kinetische) Prozesse hinwirken, die sich auf der freien Kristalloberfläche abspielen.

Fig. 1

Aus dem Angeführten geht hervor, daß die Dichte und andere physikalische Eigenschaften des dispersen Kriställchens abhängig sind vom Dispersionsmittel und daß die Veränderung dieser Eigenschaften in einigen Fällen stark die Peptisation begünstigt. Ebenfalls geht aus dem Angeführten hervor, daß die chemische Zusammensetzung der feindispersen Phase sich von der grobdispersen unterscheidet; mit der Veränderung der Zusam-

¹⁾ Koll.-Zeitschr. 6, 32--38 (1910).

²⁾ Genauer gesagt erfolgt in der Schichtdicke δ eine Abnahme der Konzentration bis zu der Sättigungskonzentration.

mensetzung verändern sich natürlich auch die physikalisch-chemischen Eigenschaften der dispersen Phase. Aber daraus kann man nicht die Beweise für die Richtigkeit „rein chemischer“ Theorien für die Kolloide herleiten.

Stellen wir uns nun vor, daß wir eine grobe Kristallsuspension von nicht starker Konzentration irgendeines schwerlöslichen Körpers haben; führen wir in das Dispersionsmittel eine Substanz ein, die die Löslichkeit der dispersen Phase erhöht, und zwar so viel davon, daß die dispersen Teilchen eben anfangen sich langsam zu lösen, aber immer noch mit einer größeren als der Umkristallisationsgeschwindigkeit¹⁾. Dann wird augenscheinlich der Dispersitätsgrad der Suspension sich langsam vergrößern und zuerst erhält man ein Sol und dann eine echte Lösung.

Unter gleichen Umständen kann man einen grobdispersen Niederschlag zuerst in den Zustand der Suspension, dann in ein Sol und schließlich in eine echte Lösung überführen.

Der oben erwähnte Fall unterliegt vollkommen meiner Theorie.

Diese Beispiele der Peptisation bezeichne ich als „einfache Peptisation“; gehen wir zu einem andern Fall über: Gegeben ist ein Dispersionsmittel, und darin befindet sich in Form eines dispersen Niederschlages oder als Suspension irgendein fester kristallinischer Körper; führen wir in das Dispersionsmittel eine darin verhältnismäßig gut sich lösende (oder eine stabile kolloide Lösung ergebende) Substanz ein, die sich auch in den Oberflächenschichten der dispersen Kriställchen löst (oder an ihnen infolge kapillarer Kräfte anhaftet); und nehmen wir der Einfachheit wegen an, daß die Löslichkeit der dispersen Phase durch Zusatz der angegebenen Substanz sich nicht verändert hat. Man kann nun, dank der Anwesenheit auf der Oberflächenschicht der dispersen Phasen von Molekülen eines Körpers, die im Dispersionsmittel durch die Auflösungskräfte (oder in diesem speziellen Falle durch Kapillarkräfte) festgehalten werden, ein jedes disperses Teilchen als ein neues zusammengesetztes disperses Teilchen ansehen; auf der Oberfläche dieses Teilchens wuchs die Intensität der auflösenden Kräfte (die Festigkeit der Verbindung mit den Molekülen des Dispersionsmittels), ohne wesentlichen Einfluß weder auf die Umkristallisationsgeschwindigkeit noch auf die Löslichkeit der dispersen Phase auszuüben.

¹⁾ Hier ist die Rede von der Umkristallisation, welche durch verschiedene Löslichkeit von Teilchen nicht gleichen Dispersitätsgrades bedingt wird.

In diesem Falle tritt eine Peptisation ein, die ich als die „zusammengesetzte“ bezeichne.

Es kann auch rein mechanische Peptisationserscheinungen geben, wie z. B. bei der Vergrößerung der Zähigkeit des Dispersionsmittels und a. m.; es ist auch ebenso eine Kombination zweier geschilderter Typen der Peptisation möglich, worauf ich aber hier nicht näher eingehe.

Wie bekannt, gibt es eine „Auswaschmethode“, die ebenfalls eine Peptisationsmethode darstellt: Durch Auswaschen aus der Oberflächenschicht von Molekülen, die die Festigkeit der Bindung disperser Teilchen mit dem Dispersionsmittel verringern, wird die disperse Phase peptisiert.

Jetzt möchte ich einige Beispiele für beide Arten der Peptisation anführen, wobei ich bemerke, daß meine Theorie der Dispersionsmethode am richtigsten als „Löslichkeitsbeeinflussungstheorie der Peptisation“ bezeichnet werden könnte.

II. Beispiele der einfachen Peptisation.

In meiner Abhandlung „Zur Lehre von den Zuständen der Materie“ habe ich schon auf einige Beispiele hingewiesen¹⁾ und werde dieselben nicht noch einmal wiederholen, muß aber bei zwei anschaulichen Fällen der Peptisation etwas verweilen, die ich (zusammen mit B. W. Malyschew) vor kurzem zufällig bei Herstellung kolloider Lösungen von P, Te, Se und S zu beobachten Gelegenheit hatte. Die kolloide Lösung von Tellur²⁾ wurde hergestellt durch Eingießen in eine größere Menge Wasser (1000 ccm) von einigen Kubikzentimetern einer schwachen Te-Lösung in heißer wässriger KOH-Lösung (die Konzentration der Kalilauge entsprach der Sättigung bei Zimmertemperatur). Dabei scheidet sich Tellur in freiem Zustande infolge einer Reaktion aus, welche folgendermaßen ausgedrückt werden kann³⁾:

¹⁾ Koll.-Zeitschr. 4, 123—136; 5, 66 (1909).

²⁾ Auf dieselbe Art habe ich schon vor längerer Zeit kolloide Lösungen vieler chemischer Verbindungen erhalten, so ergibt sich z. B. beim Eingießen von einigen Kubikzentimetern einer schwachen wässrigen $CaCrO_4$ -Lösung in eine größere Menge von Aether (mit einem geringen Zusatz von Alkohol) ein sehr stabiles Sol $CaCrO_4$. Vgl. die Tabelle in der Koll.-Zeitschr. 4, 133 (1909).

³⁾ Moissan, Traité de chimie minérale T. 1, 500 (1904).

Je nach der Konzentration von Te (die Laugenmenge in der Lösung wurde konstant gehalten)¹⁾ erhält man bald Sole, bald mehr oder weniger grobe Suspensionen bis zu solchen, die vollständig trübe und kaum durchscheinend waren und im Niederschlage geringe Mengen Tellur enthielten. Bei all diesen Systemen vergrößert sich allmählich von selbst der Dispersitätsgrad bis zur vollständigen Lösung von Te. Die Auflösung der dispersen Teilchen hängt im gegebenen Falle von der Oxydation des feinzerstäubten Tellurs durch den Sauerstoff der Luft in Gegenwart eines Alkalis ab, wobei man, aller Wahrscheinlichkeit nach, ein leichtlösliches Kalisalz der Tellursäure erhält. Da Luft immer im Wasser enthalten ist, so dauert der Auflösungsprozeß für grobe Suspensionen vier bis sieben Tage, natürlich wenn das Gefäß hermetisch geschlossen ist und nur eine geringe Luftmenge sich über der Flüssigkeit befindet. War auf dem Boden des Gefäßes ein Te-Niederschlag, so genügt es häufig, denselben aufzuschütteln, um ihn zu peptisieren und auf diese Weise also am Niedersinken zu verhindern. Durch Verringerung der gelösten Luftmenge und des Alkalis kann man natürlich beliebig den Lösungsprozeß verlangsamen. Wichtig ist es zu bemerken, daß größere Te-Kristalle bei Gegenwart von Sauerstoff der Luft, von Wasser und schwachem Alkali sich äußerst langsam oxydieren²⁾.

Das gelöste Tellur, welches sich vorher im Zustande der Suspension oder eines Sols befunden, wird leicht durch Reduktion mit einer starken Lösung von Hydrazinchlorhydrat in ein Sol von stahlblauer Farbe übergeführt, das, wie schon A. Guthier gezeigt hat, nach einigen Stunden koaguliert. Die durch das Eingießen von Teitur-Lösungen erhaltenen Sole sind von grauer Farbe mit schwachem metallischen Schimmer.

Vollständig analoge Peptisationserscheinungen beobachtet man beim P. (Die Intensität der Peptisation hängt auch hier wesentlich von der gelösten Luftmenge ab.) Kolloider Phosphor wurde hergestellt durch Eingießen von einigen Kubikzentimetern einer alkoholischen Phosphor-Lösung in 1000 ccm kaltes Wasser³⁾. Der Uebergang

¹⁾ Meine gemeinsame Arbeit mit B. W. Malyschew über Herstellung kolloider Lösungen von Se, TeS und P wird noch im Laufe dieses Jahres in der Koll.-Zeitschr. veröffentlicht werden.

²⁾ Siehe weitere Beispiele in der Koll.-Zeitschr. 4, 198 – 202, 315 – 317; 5, 62 – 68 (1909).

³⁾ Hier will ich bemerken, daß es mir zusammen mit B. W. Malyschew gelungen ist, ein stabiles Sol von Se von prachtvoller rötlichroter Farbe durch

vom grobdispersen Niederschlag oder von grober Suspension zum Sol und Lösung dauert beim P drei bis vier Tage.

Zum Schluß dieses Abschnitts möchte ich einen besonders interessanten Fall von Vergrößerung des Dispersitätsgrades anführen, bei dem die Löslichkeitserhöhung durch Temperaturänderung erzielt wird, die Stabilität des dispersen Systems wird durch die Zähigkeit des Dispersionsmittels bedingt. Diesen Fall will ich an einem Beispiel erläutern, das ganz besonders typisch ist, obgleich mir viele zu Gebote stehen. (Die Versuche machte ich gemeinsam mit J. B. Kahan.)

Stellen wir uns zwei Lösungen von Schwefel in Aethylalkohol (ca. 99,8 Proz.) her, die eine um 0,02 Proz. herum, die andere doppelt so stark. Von der ersten Lösung gießen wir 5 ccm in ein Probierglas und tauchen das letztere schnell in flüssige Luft, dann erhalten wir ein vollständig durchsichtiges Glas, ohne die geringsten Spuren von Opaleszenz. Nachdem ich das Probiergläschen aus der flüssigen Luft herausgenommen, tauchte ich es in absoluten Alkohol ein, um auf diese Weise die Kondensierung und das Gefrieren von Wasserdämpfen auf den Wandungen des Probiergläschens zu verhindern. In dem Verhältnis, wie die Temperatur steigt, wird auch die Opaleszenz des Glases stärker, bis bei weiterer Temperaturerhöhung die Opaleszenz schwächer wird, wobei kurz vor dem völligen Verschwinden das disperse System eine prachtvolle violette Färbung zeigt, was auf einen äußerst hohen Dispersitätsgrad der dispersen Phase hinweist. Die zunehmende Opaleszenz entspricht dem Kondensationsprozeß die abnehmende dem Dispersionsprozeß. In Anbetracht dessen, daß das Dispersionsmittel bei niedriger Temperatur recht zäh ist, erhält sich die violette Opaleszenz ziemlich lange.

Nimmt man die zweite doppelt stärkere Lösung von Schwefel in Alkohol, so erhält man ein opalisierendes Glas und die übrigen Erscheinungen sind analog den oben geschilderten.

Eingießen von einigen Kubikzentimetern einer kochenden Lösung von rotem kristallinen Se in CS_2 in ein größeres Volum (1000 ccm) kalten Aether zu erhalten. Diese Lösung koaguliert nicht beim Gefrieren in flüssiger Luft. Die einfache Herstellungsmethode, die wunderhübsche Färbung lassen diese Herstellung des kolloiden Se als ein geeignetes Experiment für ein Kolleg erscheinen. Unter dem Einfluß des Oxydationsprozesses verändern die suspensoiden Se-Lösungen im Aether sehr langsam ihre Dispersität und gehen fast gänzlich in echte Lösungen von Verbindungen des Se mit dem Sauerstoff über. Dasselbe beobachtet man auch, aber in bedeutend geringerem Maße bei schwachen kolloiden Lösungen von Schwefel im Wasser.

Ich habe ein Beispiel von Erhöhung des Dispersitätsgrades dank der infolge von Temperaturveränderung eingetretenen Löslichkeits-erhöhung angeführt, um zu zeigen, daß dieser Prozeß wesentlich von der „einfachen Peptisation“ abweicht und kein stabiles hoch-disperses System ohne Einwirkung von neuen stabilisierenden Faktoren ergeben kann.

Im vorher erwähnten Beispiele der „einfachen Peptisation“ von Tellur wird die langsame Auflösung der Teilchen der dispersen Phase durch die Bildung von im Dispersionsmittel leichtlöslichem tellursauren Kali an der Oberfläche der dispersen Teilchen bedingt. Wenn wir (Fig. 2) zwei Tellurteilchen A und B von verschiedener Dispersität

Fig. 2

haben, welche sich nah voneinander befinden, so ist es leicht zu verstehen, daß A sich nicht auf Kosten vom kleineren B durch Diffusion vergrößern kann. Die Oberflächen beider sind mit von der Sättigung weit entfernten Lösungen von tellursaurem Kali umgeben,

aber nicht mit einer mit Tellur gesättigten Lösung von verschiedener Konzentration, welche freies metallisches Tellur bei der Konzentrationszunahme ausscheidet, und deshalb ist es klar, daß das B-Tellurteilchen nicht durch Diffusion auf A übergehen kann.

Die Vergrößerung der dispersen Teilchen auf Kosten von anderen könnte geschehen, wenn sie nicht von Alkali und von Sauerstoff umgeben wären, es befänden sich dann in der Lösung nur Moleküle von Tellur und tellursaurem Kali. Die Anwesenheit von tellursaurem Kali im Ueberschuß begünstigt aller Wahrscheinlichkeit nach die Löslichkeit von Tellur im Wasser; dabei würde natürlich die Umkristallisation von Tellur mit viel größerer Geschwindigkeit vor sich gehen, als wenn tellursaures Kali ohne Einfluß auf die Löslichkeit wäre. Die Umkristallisation durch Diffusion findet dann statt, wenn aus der die dispersen Teilchen umgebenden Lösung metallisches Tellur (und nicht Salze der Tellursäure) sich ausscheiden; unter den angeführten Bedingungen des Experiments gibt es keine gesättigten Tellurlösungen auf der Oberfläche der dispersen Teilchen — deshalb auch keine Umkristallisation.

Im angeführten Falle von Schwefel wird die Umkristallisation, wenn man die erhöhte Temperatur nach Erreichung eines hohen Dispersitätsgrades konstant erhält, die feinen Teilchen vernichten, denn sie werden von einer gesättigten Schwefellösung umgeben sein und

bei erhöhter Konzentration Schwefel (und nicht Schwefelverbindungen) ausscheiden. Nur durch Verkleinerung des Diffusionskoeffizienten im Dispersionsmittel, wie z. B. durch Vergrößerung der Zähigkeit des Dispersionsmittels, wird es gelingen, das System bei hohem Dispersitätsgrade zu erhalten. Bei der Schwefellösung in Alkohol erreicht man das leicht durch schnelle Temperaturniedrigung bis zum Erstarren des Dispersionsmittels, wobei man ein feinopalisierendes Glas erhält.

Ich glaube, daß jetzt dem Leser die Bedeutung der zweiten Bedingung meiner Peptisationstheorie klar geworden ist:

II. „Die peptisierende Substanz (Peptisator) muß die Fähigkeit besitzen, bei genügend großer¹⁾ Konzentration in der Lösung eine beständige, lösliche chemische Verbindung mit der Substanz, welche sich peptisiert, zu ergeben. Bei genügend kleiner Konzentration des Peptisators aber muß keine obenerwähnte Verbindung entstehen²⁾.“

Was die erste Bedingung der Peptisation betrifft:

I. „Die feste kristallinische Substanz muß aus Kriställchen von solch kleinen Dimensionen bestehen, bei denen die physikalischen und chemischen Eigenschaften schon Funktionen der Größe des kristallinischen Korns sind“, so ist sie an und für sich schon so klar, daß sie keiner besonderen Erläuterung bedarf, ich weise nur darauf hin, daß z. B. große Tellurkristalle sich mit einer Geschwindigkeit = 0 bei erwähnter Bedingung lösen und natürlich nicht peptisiert werden.

Die III. Bedingung: „Das Medium, in dem der Peptisationsprozeß vor sich geht, darf bei Abwesenheit des Peptisators in ihm die zu peptisierende Substanz praktisch gar nicht lösen³⁾“, ist es sehr wichtig richtig zu verstehen.

Es ist selbstverständlich, daß, wenn im Dispersionsmittel bei Abwesenheit des Peptisators die zu peptisierende Substanz merklich sich löst, keine Peptisation erfolgt, weil entweder die ganze Substanz sich löst, oder man eine gesättigte Lösung mit einem Niederschlage erhält, der, auch in feindispersen Zustande hineingebracht, bei merklicher Löslichkeit in einen grobdispersen umkristallisiert. Von Bedeutung ist es, daß die Umkristallisation nicht immer stattfindet⁴⁾. Bringen wir

¹⁾ Ich ersuche den Leser, immer im Auge zu behalten, daß große und kleine Konzentrationen nur relative Begriffe sind.

²⁾ Koll.-Zeitschr. 4, 127 (1909).

³⁾ Bei sehr komplizierten Körpern braucht diese Bedingung nicht ganz eingehalten zu werden.

⁴⁾ Hier ist die Rede nur von der Diffusionsumkristallisation. Ueber „Berührungsumkristallisation“ siehe Kolloidchem. Beihefte 1, 345 (1910).

z. B. ein feines Kupferpulver in verdünnte Salpetersäure, so beginnen die Kupferkriställchen langsam sich zu lösen, eine Umkristallisation findet hierbei aber doch nicht statt, wenn der Lösungsprozeß auch noch so langsam vor sich geht. Die Auflösung wird hier durch Bildung von salpetersaurem Kupfer bedingt, und aus dieser Lösung kann man durch einfache Konzentrationsvergrößerung kein metallisches Kupfer zurückgewinnen; es gibt in diesem Fall ebensowenig wie auch beim Tellur (siehe oben) eine Umkristallisation.

Die Auflösung kann auch eine Folge der Bildung stabiler Komplexverbindungen sein, welche sich nur bei hohen Konzentrationen (d. h. bei geringer Menge vom Dispersionsmittel) und niedrigen Temperaturen als Niederschlag ausscheiden. In diesem Fall und bei der gewöhnlichen Auflösung findet eine Umkristallisation statt. Wie ich schon früher erwähnt habe¹⁾, hat Debray sich dieses Falles bedient, um den feinkörnigen Niederschlag AgCl umzukristallisieren. Es ist ersichtlich, daß es (z. B. bei Te , P , Se) am günstigsten ist, solche Peptisatoren zu wählen, welche eine äußerst langsame Reaktion mit der zu peptisierenden Substanz eingehen und die leichtlösliche, auch bei verhältnismäßig kleinen Konzentrationen stabile Verbindungen ergeben.

Es ist interessant, daß man durch die Peptisation unter bestimmten Bedingungen grobdisperse von den feindispersen Teilchen leicht zu trennen imstande ist. In der Tat werden bei der Peptisation eines Niederschlages von ungleicher Korngröße die feineren Körnchen im Dispersionsmittel früher suspendiert als die größeren, wobei die größten auf dem Boden des Gefäßes unpeptisiert bleiben (in einem gewissen Zeitraum der Peptisation); wenn man nun die kolloide Lösung vom Niederschlage abgießt und den letzteren mikroskopisch untersucht, so findet man, daß er kristallinisch ist, obgleich er bei Gegenwart feindisperser Teilchen „amorph“ erschien. Das gelang mir z. B. mit „amorphem“ Selen durchzuführen. Auf diese Weise kann man der Peptisation sich ebenso bedienen, wie des Aufschlämmens zur Trennung eines gröberen Korns vom feinen.

Zum Schlusse dieses Abschnitts führe ich eine Tabelle aller mir aus der Literatur bekannten Fälle der einfachen Peptisation an (siehe nächste Seite).

In den beiden mit *) bezeichneten Fällen sind, soviel ich weiß, die komplexen Verbindungen nicht getrennt worden; jedoch steht ihre

¹⁾ Koll.-Zeitschr. 4, 127 (1909).

Der zu peptisierende Niederschlag	Der Peptisator	Die im Dispersionsmittel leichtlösliche chemische Verbindung
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$	Alkalien	Aluminate
do.	{ Säuren und leicht hydrolysierbare Salze dieser Säuren	Neutrale und basische Aluminiumsalze z. B. AlCl_3
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ und ihm ähnliche Hydroxyde u. Hydroxydule		Erscheinungen analog denen des Al-Hydroxyds
$\text{SiO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$	Alkalien	Silikate
do.	Säuren	Komplexe Verbindungen*)
Sulfide	Schwefelwasserstoff	Komplexe Verbindungen*)
Schwerlösliche Ag-Salze	AgNO_3 u. Haloidsalze vieler Metalle	Gut bekannte komplexe Salze

Existenz, wie ich gleich anführen werde, außer allem Zweifel: Nach der Ionentheorie erhöht ein Zusatz von solchen Substanzen zum gelösten Körper, die mit ihm gleiche Ionen besitzen, nur dann seine Löslichkeit, wenn komplexe Verbindungen entstehen. Die Herstellung deutlicher Kristalle von Si-Hydroxyd aus starken salzsauren Lösungen (Doveri) und von Sulfidkristallen bei starker H_2S -Konzentration in der Lösung (de Sénarmon, C. Doelter u. a.) sind offenbare Beweise für die Löslichkeitserhöhung.

Ich habe schon früher erwähnt¹⁾, daß die von mir durch die Kondensationsmethode erhaltenen gallertartigen Substanzen sich leicht peptisieren lassen müssen und sie werden auch in der Tat peptisiert. Wie bekannt, habe ich in feindispersen kolloiden Zustände Sulfate, Karbonate, Phosphate u. a. erhalten; in vielen Fällen können als Peptisatoren für die Sulfate Schwefelsäure, für Karbonate Kohlensäure²⁾ usw. dienen, denn es bilden sich bei hohen Konzentrationen dieser Säuren deutlich lösliche saure Salze; als Dispersionsmittel ist ein Gemisch von Wasser mit Alkohol zu empfehlen.

¹⁾ Koll.-Zeitschr. 5, 68 (1909).

²⁾ Meiner Meinung nach sind die von C. Neuberg und B. Rewald beobachteten Erscheinungen (cf. Koll.-Zeitschr. 2, 321—327, 354—357, 1908) mit den Karbonaten auf Peptisation zurückzuführen.

In Anbetracht dessen, daß A. Lottermoser auf diesem Gebiete schon lange, wie schon früher mitgeteilt¹⁾, tätig ist, habe ich keine systematischen Untersuchungen betreffend die Peptisation durch Zusatz von verschiedenen Ionen ausgeführt und führe auch augenblicklich solche nicht aus.

Das durch Experimente erlangte Material genügt schon zur Erhärtung meiner Peptisationstheorie; es ist leicht, durch meine Methode der Reaktionen in konzentrierten Lösungen einen beliebigen Körper als einen kolloiden Niederschlag zu erhalten, und es bietet keine Schwierigkeiten, den zugehörigen Peptisator zu finden. Also: durch Peptisation kann jeder Körper in kolloide Lösung übergeführt werden.

III. Beispiele der zusammengesetzten Peptisation.

Ich begnüge mich mit zwei Beispielen:

1. Bereiten wir uns einen feindispersen Niederschlag von BaSO_4 auf folgende Weise²⁾: Nehmen wir zwei sehr kleine Tröpfchen von gesättigten MnSO_4 - und $\text{Ba}(\text{CNS})_2$ -Lösungen und mischen sie zusammen; die dabei erhaltene Gallerte vermengen wir mit 3 ccm einer kalten (20°C) ca. 0,1 Proz. starken Agar-Agar-Lösung (die Agar-Agar-Lösung ist schon zwei Tage früher bereitet und bei einer Temperatur von 20°C in hermetisch geschlossenem Gefäß aufbewahrt worden), dann erhalten wir eine weiße durchscheinende gallertartige Masse. Diese Masse übergießen wir in einem großen Becherglase mit 500 ccm einer 0,1proz. Agar-Agar-Lösung, rühren um und erwärmen sie. Zu Beginn des Erwärmens sammelt sich im oberen Teile des Glases eine voluminöse halbdurchsichtige Gallerte von milchweißer Opaleszenz, unten dagegen ist die Lösung vollkommen durchsichtig. Bei weiterem Erwärmen und Rühren mit einem Glasstabe zergeht die Gallertschicht und wir erhalten eine opaleszierende Flüssigkeit; so wie sie anfängt zu kochen, unterbricht man das Erhitzen, und die heiße Flüssigkeit wird durch ein doppeltes Filter in ein hermetisch geschlossenes Gefäß filtriert; man erhält ein schwach opaleszierendes Filtrat, das im Laufe der Zeit (in 5 bis 10 Tagen) immer trüber wird, bis schließlich in der Lösung sich gallertartige Flocken ($\text{Agar-Agar} + \text{BaSO}_4$) bilden, deren spezifisches Gewicht sehr nahe dem des Wassers kommt, denn bis jetzt (nach Verlauf von 10 Monaten) befinden sie sich in der Flüssig-

¹⁾ Koll.-Zeitschr. 4, 130 (1909).

²⁾ Berichtet der russ. chem. Ges. 7. (20.) Mai 1909.

keit noch in der Schwebe und es ist noch kein Niederschlag weder an der Oberfläche der Flüssigkeit, noch auch am Boden des Gefäßes wahrzunehmen. Nimmt man aber größere Mengen BaSO_4 , so wird durch dasselbe fast alles Agar-Agar in den Niederschlag mitgerissen¹⁾. Um mich davon zu überzeugen, habe ich folgenden Versuch angestellt: 100 ccm einer vom Niederschlage ($\text{BaSO}_4 + \text{Agar-Agar}$) abgeheberten Lösung engte ich auf 2 bis 3 ccm ein und goß sie in absoluten Alkohol; erst nach einiger Zeit bildete sich eine Trübung von nur in sehr geringem Quantum ausfallendem Agar-Agar. Dieses Experiment zeigt deutlich, daß die wahre Löslichkeit von Agar-Agar bei Zimmertemperatur äußerst gering ist und daß die größere Menge desselben sich in suspensoidem Zustande befindet. Es wird also bei starker Konzentration von Agar-Agar im Verhältnis zur Menge des gallertartigen BaSO_4 -Niederschlages das letztere peptisiert und umgekehrt BaSO_4 pektisiert Agar-Agar. Der eben geschilderte Vorgang ist äußerst einfach: die dispersen Teilchen von Agar-Agar und BaSO_4 werden durch Kapillarkräfte in zusammengesetzte disperse Teilchen verbunden, deren Eigenschaften von ihrer Zusammensetzung abhängen (x disperse Agar-Agar-Teilchen + y disperse BaSO_4 -Teilchen), die wiederum von der relativen BaSO_4 -Menge und Agar-Agar im Dispersionsmittel abhängt. Wenn im zusammengesetzten Teilchen viele disperse BaSO_4 -Teilchen vorhanden sind, so erfolgt die Pektisation, im umgekehrten Falle — die Peptisation. Man sieht, daß der geschilderte Fall der Peptisation schwerlöslicher gallertartiger Niederschläge durchaus allgemein ist.

2. Das zweite Beispiel steht im nahen Zusammenhang mit dem sogenannten „Schuttkolloid“: Wenn man bei der Darstellung einer kolloiden CuCl_2 -Lösung in Benzol²⁾ die Reaktion zwischen einer Lösung von oleinsaurem Kupfer in vollständig entwässertem Benzol einerseits und trockenem Chlorwasserstoff andererseits erfolgen läßt, z. B. bei einer Konzentration $\frac{N}{1000}$, so entdeckt man, daß nur bei einem Ueberschuß von oleinsaurem Kupfer stabile kolloide Lösungen von Kupferchlorid erhalten werden; führt man aber die Reaktion zu Ende d. h. in Abwesenheit von oleinsaurem Kupfer, bei einer Kon-

¹⁾ Journ. d. russ. chem. Ges. 41, 322, 728 (1909). Koll.-Zeitschr. 6, 179, 180 (1910).

²⁾ Kupferchlorid habe ich im Jahre 1906 (Koll.-Zeitschr. 2, 304) in kolloidem Zustande hergestellt; jetzt habe ich zusammen mit J. B. Kahan die Darstellungsbedingungen quantitativ bestimmt. (Journ. d. russ. chem. Ges. 42, 372, 1910.)

zentration $\frac{N}{1000}$, so scheidet sich ein gallertartiger flockiger CuCl_2 -Niederschlag aus. Das oleinsäure Kupfer, gelöst in Benzol, stellt eine echte Lösung eines hochmolekularen Körpers dar, dessen Moleküle, wenn sie sich de facto auch in gelöstem Zustande befinden, doch von den lösenden Kräften geringer Intensität, verglichen mit den lösenden Kräften im System $\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$, zusammengehalten werden. Praktisch ist CuCl_2 unlöslich in Benzol, deshalb wirken in reinem Benzol auf die Oberfläche der dispersen CuCl_2 -Teilchen kapillare Kräfte sehr geringer Intensität im Vergleich zu den lösenden Kräften, welche die Moleküle des oleinsäuren Kupfers im Benzol zusammenhalten.

Hieraus sieht man, daß, ebenso wie im ersten Beispiel, die zusammengesetzten dispersen Teilchen (x disperse CuCl_2 -Teilchen $+ y$ oleinsäure Kupfermoleküle) mehr oder weniger die Fähigkeit besitzen, im Benzol in suspensoidem Zustande sich zu halten; die Zusammensetzung der dispersen Teilchen hängt von der jeweiligen Konzentration an CuCl_2 und an oleinsäurem Kupfer im Benzol ab. Bei geringer Konzentration der dispersen Teilchen im Benzol und bei einem Ueberschuß an oleinsäurem Kupfer erhält man stabile suspensioide Lösungen; im entgegengesetzten Falle muß das oleinsäure Kupfer von den dispersen CuCl_2 -Teilchen in den Niederschlag mitgerissen werden. Beides kommt vor; um aber alles oleinsäure Kupfer aus der echten Benzollösung auszuscheiden, ist eine große Menge von dispersen CuCl_2 -Teilchen erforderlich; durch Experimente ist es festgestellt, daß unter den angeführten Bedingungen ein beträchtliches Quantum von oleinsäurem Kupfer als Niederschlag ausgeschieden wird (man erhält einen grünlichbraunen und nicht einen schwarzbraunen Niederschlag von CuCl_2).

Aus dem eben ausgeführten Peptisationsprozeß wäre es falsch zu schlußfolgern, daß, wenn im Dispersionsmittel disperse CuCl_2 -Teilchen und irgendeine in diesem Mittel leichtlösliche Substanz sich befinden, die letztere unbedingt CuCl_2 peptisieren müßte; es ist notwendig, daß auch die folgende Bedingung erfüllt wird: eine leichtlösliche Substanz (Peptisator) muß sich dauernd in der Oberflächenschicht der dispersen Teilchen halten infolge ihrer Auflösung in der betreffenden Schicht und der Bildung einer kapillaren Verbindung. Wenn z. B. die oben

erwähnte Reaktion bei $\frac{N}{1000}$ in äquivalenten Verhältnissen ausgeführt

wird, so erfolgt sofort ein Ausscheiden des CuCl_2 -Niederschlages, wenn auch in der Lösung die im Benzol leichtlösliche Oleinsäure sich befindet.

IV. Von der Stabilität suspensoider Lösungen.

A. Die Fähigkeit der dispersen Teilchen, sich gegenseitig zu verbinden.

Stellen wir uns eine echte molekulare Lösung im Dispersionsmittel vor, die durchaus nicht imstande ist, die gelösten Moleküle in Ionen zu zerspalten; theoretisch können wir die disperse Phase einer derartigen Lösung durch Kataphorese trennen; mit anderen Worten, wenn wir ins Dispersionsmittel eine elektrische Energie einführen, so verändern wir die Lösungsfähigkeit desselben und die gelösten Moleküle sammeln sich an einem von den beiden Polen; ging die Kataphorese langsam vor sich, so muß sich die Substanz in deutlichen Kristallen am Pol ausscheiden. Nach Unterbrechung der Kataphorese und nachdem das Dispersionsmittel in den ursprünglichen Zustand zurückgekehrt ist, muß die am Pol ausgeschiedene Substanz wiederum in eine echte Lösung unter dem Einfluß der lösenden Kräfte im Dispersionsmittel übergehen.

Nehmen wir jetzt eine suspensoider Lösung und unterwerfen wir dieselbe der Kataphorese, so werden an einem der Pole die suspendierten Teilchen sich sammeln; unterbrechen wir die Kataphorese, so werden dieselben nicht immer imstande sein, von selbst wieder in den suspensoiden Zustand überzugehen. Der reversible Prozeß hängt im gegebenen Falle von zwei Faktoren ab, erstens vom Dispersitätsgrad der Teilchen in der suspensoiden Lösung vor der Kataphorese und zweitens von der Beschaffenheit des Dispersionsmittels.

Ich will den Einfluß dieser Faktoren sofort näher untersuchen:

1. Nicht nur die einzelnen Moleküle sind in der Lage, bei ihrem gegenseitigen Zusammentreffen zu gleichartigen Kristallen auszuwachsen, sondern auch hochdisperse Teilchen besitzen diese Fähigkeit. Abhängig vom Dispersitätsgrad wechselt diese Fähigkeit ihre Intensität und mit letzterer auch den Charakter der Verbindung disperser Teilchen. Bei einem dem molekularen nahen Dispersitätsgrad verbinden sich die dispersen Teilchen, ähnlich den einzelnen Molekülen zu einem gleichartigen Kristallganzen, aber allerdings langsamer als die Moleküle. Bei weiterer Verringerung des Dispersitätsgrades wachsen die Teilchen anfangs zu einem Aggregat, das sich schneller oder langsamer zu

einem Kristallganzem — zu einem gleichartigen Kristall — umformt. Die Stabilität der sich zuerst bildenden Aggregate ist um so geringer, je größer die diese Aggregate zusammensetzenden dispersen Teilchen sind.

Ich muß bemerken, daß außer der angeführten „Kristallisationsverbindung“ der dispersen Teilchen, unter dem Einfluß verschiedener Gründe es auch eine „Kapillarverbindung“ geben kann; so dienen Stäubchen in der BaSO_4 -Suspension sozusagen als Zentra der Kondensation für die dispersen Teilchen¹⁾. Die „Kristallisationsverbindung“ der Teilchen ist stabiler als die „Kapillarverbindung“, und deshalb muß man besonders die erstere vermeiden, falls man Suspensioide reversibel erhalten will. In einigen Fällen ist es zwischen „Kristallisations-“ und „Kapillar“-Verbindungen unmöglich, einen scharfen Unterschied durchzuführen.

2. Die Beschaffenheit des Dispersionsmittels ist auch von wesentlichem Einfluß; ein Beispiel wird das erläutern: Befand sich eine suspensioide Lösung im Zustande der einfachen Peptisation, so geht nach Unterbrechung der Kataphorese sogar ein verhältnismäßig grobdisperser Niederschlag von neuem dank der Peptisation in Lösung über; fehlen aber die Bedingungen der Peptisation, so ist die Reversibilität des Prozesses wenn auch möglich, so doch in seltenen Fällen tatsächlich nur dann, wenn die feindispersen Teilchen keine stabilen grobdispersen Aggregate dank der „Kristallisationsverbindung“ disperser Teilchen ergaben; solche Erscheinungen beobachtet man bei den suspensoiden Lösungen hochmolekularer Körper, wie z. B. bei der suspensoiden Agar-Agar-Lösung, welche bei Zimmertemperatur nicht gelatinisiert.

B. Peptisation und Stabilität suspensoider Lösungen.

1. Die Möglichkeit, eine suspensioide Lösung geringer Konzentration in einem, in bezug auf die disperse Phase vollständig passiven Dispersionsmittel herzustellen.

Stellen wir uns ein in bezug auf irgendeine disperse Substanz chemisch und physikalisch passives Dispersionsmittel x vor, mit anderen Worten, nehmen wir an, der Körper x löst sich absolut nicht, weder physikalisch noch chemisch im Dispersionsmittel: die Substanz x ist in verschiedenen Dispersitätsgraden gegeben, z. B. von 200 $\mu\mu$ bis 2 $\mu\mu$. Es unterliegt keinem Zweifel, daß man eine Suspension ge-

¹⁾ Koll.-Zeitschr. 3, Taf. IX, Fig. 4 (1908).

ringer Konzentration im passiven Dispersionsmittel herstellen kann, denn es liegt im Bereich der Möglichkeit, in das Dispersionsmittel disperse Teilchen von so kleinen Dimensionen und in so geringer Anzahl einzuführen, daß die Entfernungen der Teilchen voneinander sehr bedeutende sind und infolgedessen der Prozeß der Bildung des Niederschlages und der gegenseitigen Verbindung beträchtlich ausgedehnt wird. Die Frage der Herstellung einer suspensoiden Lösung geringer Konzentration im passiven Dispersionsmittel ist nicht so einfach. Man könnte glauben, daß The Svedberg¹⁾ diese Frage in negativem Sinne entscheidet, was aber meiner Meinung nach nicht in seiner Absicht liegt, denn das Nichterhalten von Pt-Sol im reinsten $C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$ durch elektrische Zerstäubung von metallischem Pt spricht doch nur dafür, daß man ein Pt-Sol unter den obigen Verhältnissen nicht durch elektrische Zerstäubung erhalten kann. Ich bin der Ansicht, daß es durchaus möglich ist, ein Pt-Sol von geringer Konzentration in Aether durch Kondensation der Pt-Moleküle (z. B. sehr verdünnter Pt-Dämpfe) im genannten Dispersionsmittel zu erhalten. In der Tat geht aus der Formel²⁾

$$W = K \cdot \frac{Q - L}{L}$$

klar hervor, daß man bei genügend kleinem $Q - L$ und sogar bei verschwindend kleinem L die Kondensation beliebig verlangsamen kann; wir werden also im Laufe der Kondensation eine suspensoiden Lösung haben. Einem jeden wird es einleuchten, daß die einzelnen voneinander weit entfernten (bei sehr kleinem $Q - L$) Pt-Moleküle sich nicht bald zu schnell zu Boden sinkenden Komplexen kondensieren werden.

Die Passivität des Dispersionsmittels ist also, wie aus meiner Peptisationstheorie hervorgeht, auf die Stabilität suspensoider Lösungen in dem Sinne von Einfluß, daß sie nicht die Darstellung stabiler Sole hoher Konzentration gestattet, jedoch nicht vollständig die Möglichkeit ausschließt, stabile Sole von genügend geringer Konzentration zu erhalten.

Wie ich schon in einer früheren Abhandlung³⁾ erwähnt habe, werden die dem molekularen Dispersitätsgrad nahen und im passiven Dispersionsmittel befindlichen dispersen Teilchen durch den inneren Druck des Dispersionsmittels sozusagen einander entgegengestoßen,

¹⁾ Koll.-Zeitschr. 2, 146 (1907).

²⁾ Koll.-Zeitschr. 6, 210 - 213 (1910).

³⁾ Uebersättigung und Unterkühlung, usw. Kolloidehem. Beih. 1, 338 (1910).

denn man kann im angeführten Falle nicht wie für größere in eine Flüssigkeit eingetauchte Körper annehmen, daß der innere Druck keine Wirkung ausübt. Wenn wir zwischen die Moleküle eines physikalisch und chemisch vollständig passiven Dispersionsmittels allerfeinste disperse Teilchen einführen, so müssen wir in der Tat eine Arbeit gegen die gegenseitige Anziehung der Moleküle des Dispersionsmittels, mit anderen Worten, gegen den Normaldruck auf die Oberfläche des Dispersionsmittels verrichten. Daraus folgt, daß das Dispersionsmittel um so mehr die Kondensation der in dasselbe gewaltsam eingeführten feindispersen Teilchen in grobdisperse Aggregate begünstigt, je größer der Normaldruck ist.

	Normaldruck in Atm. bei 20°	Dielektrizitätskonstante [$\lambda = \infty$; $t = 18$]
H ₂ O	18000	81
C ₂ H ₅ . OH	3600	27
C ₂ H ₅ . O . C ₂ H ₅	1600	4

Diese Tabelle der Normaldrucke und Dielektrizitätskonstanten einiger Flüssigkeiten habe ich angeführt, damit nicht aus dem oben angeführten Einflusse des Normaldruckes auf die Stabilität kolloider Lösungen irrige Schlußfolgerungen gezogen werden. Aus dieser Tabelle ersieht man, daß, wenn man für die drei bezeichneten Flüssigkeiten im Verhältnis zu ihnen eine vollkommen gleich passive disperse Phase findet, man fürs Wasser bei derselben Konzentration der dispersen Phase in allen drei Mitteln eine kolloide Lösung geringster Stabilität erhält. Andererseits zeigt die Tabelle, daß es äußerst schwierig ist, eine für das Wasser gleich passive Phase wie für Aether zu finden, denn die Reaktionsfähigkeit des Wassers ($D = 81$) ist bedeutend größer als beim Aether ($D = 4$). Es ist deshalb auch im Wasser leichter als im Aether, eine verhältnismäßig konzentrierte suspensoide Pt-Lösung zu erhalten. Ich muß hinzufügen, daß, genau genommen, der Einfluß des Normaldruckes auf den Kondensationsprozeß und die Stabilität kolloider Lösungen nur für Körper gilt, die fast absolut unlöslich sind und sich passiv zum Dispersionsmittel verhalten.

2. Die Peptisationsbedingungen als direkte Faktoren der Stabilität disperser Systeme.

Aus allem Angeführten geht klar hervor, daß die Peptisationsbedingungen im dispersen System von großem Einfluß auf die Stabilität

sind. Es ist in der Tat nicht schwer zu begreifen, daß, welcher Art auch die von uns zur Trennung der dispersen Phase vom Dispersionsmittel angewandte Energie sei, eine um so größere Arbeit geleistet werden muß, je größer die Intensität der lösenden oder kapillaren (dispergierenden) Kräfte an der Berührungsstelle des Dispersionsmittels mit der Oberflächenschicht der dispersen Teilchen ist. Man darf niemals aus dem Auge lassen, daß das Dispersionsmittel sich in der Oberflächenschicht der dispersen Teilchen löst, ebenso können auch ins Dispersionsmittel gebrachte Fremdkörper sich in derselben lösen. In direkter Abhängigkeit von der Festigkeit, mit der das Dispersionsmittel in Lösung in der Oberflächenschicht der dispersen Teilchen gehalten wird, befindet sich auch die Stabilität des dispersen Systems.

In meiner Abhandlung „Zur Lehre von den Zuständen der Materie“¹⁾ habe ich genügend Beispiele für den stabilisierenden Einfluß der Peptisationsbedingungen angeführt; so habe ich z. B. darauf hingewiesen, daß die in einige starke Salzlösungen gegossenen kolloiden Silberlösungen bei Gegenwart des Luftsauerstoffs nicht koagulieren, sondern langsam peptisiert werden bis zur völligen Auflösung; bei Mangel an Sauerstoff tritt dagegen Koagulation ein.

Zum Schluß dieses Abschnitts führe ich einen Versuch an, den ich gemeinsam mit B. W. Malyschew mit Te angestellt habe, um meine Peptisationstheorie nochmals zu kontrollieren. Es wurden zwei Gefäße A und B mit je 1000 ccm Wasser gefüllt; in das Gefäß A wurde durch andauerndes Kochen möglichst von Luft befreites Wasser gegossen und derartig hermetisch geschlossen, daß äußerst wenig Luft über der Oberfläche blieb, in das Gefäß B dagegen mit Luft gesättigtes Wasser mit viel Luft über dem letzteren. In beiden Gefäßen wurden ziemlich grobdisperse Systeme von Te durch schnelles Eingießen von je 5 ccm einer heißen Lösung von Te in — bei Zimmertemperatur gesättigte — Kalilauge hergestellt (5 ccm der Lösung enthielten 0,1 g metallisches Te). Das Gefäß A wurde sofort mit einem fast die Flüssigkeit berührenden Kork geschlossen, während in das Gefäß B einige Minuten hindurch reiner Sauerstoff eingeleitet und die Lösung häufig durchgeschüttelt wurde, um sie mit der darüber befindlichen Luft in innige Berührung zu bringen, wobei die Luft durch häufiges Entkorken erneuert wurde. Die hierbei erhaltenen Resultate fasse ich in folgender Tabelle zusammen:

¹⁾ Koll.-Zeitschr. 4, 123—130, 315—317; 5, 62—68 (1909). Ich füge hinzu, daß durch Peptisation erhaltene Kolloidlösungen bisweilen den Kolloidlösungen hochmolekularer Körper (wie z. B. Agar-Agar) nahe kommen.

	15 Min.	12 Std.	48 Std.	72 Std.
	nach dem Zusammengießen der Lösungen			
Lösung A	eine schwärzlich-graue das Licht nicht durchlassende Suspension	geringer schwarzer Niederschlag	der Niederschlag stärker geworden; die Lösung über demselben fast klar	dasselbe
Lösung B	eine schwärzlich-graue das Licht nicht durchlassende Suspension	schwarzgraue das Licht gut durchlassende suspensioide Lösung	hellgraue suspensioide Lösung	farblose schwach getrübbte Lösung; der Uebergangsprozeß des Teintellursaures Kali ist fast beendet

Nach 72 Stunden wurde das Gefäß A geöffnet und durch häufiges Schütteln mit der Luft in Berührung gebracht; nach 240 Stunden erhielt man eine hellgraue Kolloidlösung.

Dieses Beispiel, nicht weniger anschaulich als das früher angeführte mit Silber, beweist die Richtigkeit meiner Theorie.

C. Die Analogie und der Unterschied zwischen echten und kolloiden Lösungen^{1) 2)}.

1. Der gasförmige und der gelöste Zustand.

Wie bekannt, ist für Gase von geringer räumlicher Konzentration (resp. Dichte) die folgende Gleichung anwendbar:

$$pv = RT \quad (I)$$

für Gase von bedeutender räumlicher Konzentration (resp. für Gase unter hohem Druck) dagegen muß man schon sowohl mit der Raumausdehnung der Moleküle als auch mit den Attraktionskräften rechnen. Die Ausdehnung der Moleküle verkleinert natürlicherweise

¹⁾ Vgl. Koll.-Zeitschr. 2, 202—205 (1908); 5, 119 (1909).

²⁾ Dieser Abschnitt ist zuerst in Nr. 5 der „Berichte des Berginstituts“ 1910 abgedruckt worden.

den Inhalt des Raumes, in dem die molekulare Bewegung vor sich geht, infolgedessen wird die Häufigkeit des molekularen Anpralls (resp. der Druck) größer als bei Molekülen, die nicht über eine derartige Ausdehnung verfügen. Das Vorhandensein der Attraktionskräfte dokumentiert sich durch Veränderung der molekularen Trajektorie; infolge der Attraktion sind die einzelnen Abschnitte der molekularen Trajektorie nicht mehr gerade, sondern gekrümmte Linien, wobei die Krümmung um so größer ist, je intensiver die molekulare Attraktion. Die molekularen Attraktionskräfte beeinflussen den vom Gas nach außen ausgeübten Druck, denn die Kraft der molekularen Stöße verringert sich infolge der gegenseitigen Anziehung der Moleküle. Es folgt daraus, daß die Gleichung (I) für Gase von bedeutender räumlicher Konzentration nur dann anwendbar sein wird, wenn man in geeigneter Weise den Druck und das Volum modifiziert. Eine in diesem Sinne modifizierte Gleichung wird, wie einem jeden bekannt sein dürfte, „die van der Waals'sche Zustandsgleichung“ genannt und kann z. B. folgendermaßen zum Ausdruck gebracht werden:

$$(p + K_1) (v + K_2) = RT \quad (II)$$

Es wird allgemein für den gasförmigen Zustand angenommen, daß das Dispersionsmittel, d. h. „Leere“, von keinem Einfluß auf die Bewegung der Moleküle¹⁾ ist; zieht man aber die Anziehung zwischen der „Leere“ und den Gasmolekülen in Betracht, so müßte die Gleichung (II) folgende Form annehmen:

$$(p + K_1 + K_2) (v + K_3) = RT. \quad (III)$$

Jetzt möchte ich zeigen, daß die Gleichung (III) für den gelösten Zustand im allgemeinen anwendbar ist. In echten Lösungen bedeutender Konzentrationen ist von Bedeutung nicht nur die gegenseitige Anziehung der gelösten Moleküle, sondern auch die Anziehung zwischen den Molekülen des gelösten Körpers und dem Dispersionsmittel, und die letztere ist von Einfluß auf die Krümmung der Trajektorien der gelösten Moleküle, und zwar um so mehr, je größer die Intensität der Anziehung ist. Auf Grund des Angeführten wird die Gleichung für den gelösten Zustand also lauten:

$$(P + K_1' + K_2') (V + K_3') = RT \quad (IV)$$

worin P den durch ein Osmometer gemessenen osmotischen Druck bedeutet. Der Faktor K_1' ist ebenso wie in der van der Waals'schen Gleichung positiv, K_3' dagegen negativ; es ist nicht schwer nachzu-

¹⁾ Vgl. meine Anschauung von „Leere“. Koll.-Zeitschr 2, 270 (1908); 5, 157 (1909).

weisen, daß $K_2' < 0$ — mit anderen Worten, dank dem Vorhandensein von Attraktionskräften zwischen den Molekülen des Lösungsmittels und des gelösten Körpers ist der beobachtete osmotische Druck größer als unter denselben Bedingungen bei Gasen. In der Tat befindet sich im Osmometer die Lösung, außerhalb der halbdurchlässigen Membran das Lösungsmittel; das letztere wird in das Osmometer nicht nur durch die molekularen Stöße der gelösten Moleküle an die Membran hineingetrieben, sondern infolge der unmittelbaren Anziehung durch diese Moleküle der Moleküle des Lösungsmittels. Es ist selbstverständlich, daß von einer Verringerung der Stoßkraft der gelösten Moleküle hierbei nicht die Rede sein kann, denn im gegebenen Falle gibt es nicht in dem Sinne wie bei Gasen eine Oberflächenschicht; im Gegenteil, das Vorhandensein von Lösungsmittel auf der einen Seite der Membran, dessen Moleküle die gelösten Moleküle an sich zu ziehen bestrebt sind, wird die Stärke des Stoßes erhöhen. Indem man also sich an die allgemein angenommenen¹⁾ Ansichten über den gasförmigen Zustand hält, muß man zum Schlusse gelangen, daß der gelöste Zustand sich wesentlich vom gasförmigen durch das Vorhandensein der Attraktion zwischen den gelösten Molekülen und den Molekülen des Dispersionsmittels unterscheidet, was durch die Krümmung der molekularen Trajektorie und durch Erhöhung des osmotischen Druckes im Osmometer um eine gewisse Größe im Verhältnis zum Gas zum Ausdruck gelangt.

Es ist nicht schwer zu begreifen, daß diese Erhöhung auch für jene verdünnten Lösungen, welche keine besondere Anziehung zwischen den Molekülen des Lösungsmittels und des gelösten Körpers offenbaren, nicht groß ist und man kann annehmen:

$$p \cdot V = RT.$$

Ich werde mich hier nicht mit der Erklärung der Frage vom geringfügigen Einfluß der Attraktionskräfte auf den osmotischen Druck befassen, sondern beschränke mich darauf, ein Zitat aus einer meiner früheren Abhandlungen anzuführen²⁾: „Die Bindung des Wassers in den Kristalloidhydraten sinkt mit Verminderung der Größe des kristallinen Kornes. Anfangs zeigt sich das in der erhöhten Spannung der Dämpfe und im Sinken der Uebergangspunkte in niedere Hydrate, dann aber in jenen Erscheinungen, denen der Ausdruck ‚Adsorptions-

¹⁾ Vgl. die vorhergehende Anmerkung.

²⁾ Koll.-Zeitschr. 2, 374 (1908).

wasser¹ entsprungen ist. Da in Lösungen keine anderen kristallinen Massen, als nur solche von äußerster Kleinheit vorkommen können, so kann auch das Kristallwasser beim Uebergang des Kristalloidhydrats in Lösung sich nicht bemerkbar (in einigen Fällen innerhalb der Grenzen unserer jetzigen Methoden) von der übrigen Wassermenge der Lösung unterscheiden. Jedoch liegt darin kein Grund, das Vorhandensein von Hydraten in Lösungen zu bestreiten.“

2. Der osmotische Druck kolloider Lösungen.

Folgende drei Faktoren sind von Einfluß auf den osmotischen Druck der Suspensoide und Emulsoide:

- I. Der Dispersitätsgrad.
- II. Die Konzentration der dispersen Phase im Dispersionsmittel.
- III. Die Attraktion zwischen der dispersen Phase und dem Dispersionsmittel¹⁾.

Für ideale verdünnte molekulardisperse kolloide Lösungen, die physikalisch und chemisch vollkommen passiv in bezug auf die disperse Phase des Dispersionsmittels sind, gilt folgende Zustandsgleichung: $P \cdot V = RT$.

Für gewöhnliche reale kolloide Lösungen haben wir

- a) bei Vorhandensein verhältnismäßig bedeutender Attraktion zwischen der dispersen Phase und dem Dispersionsmittel die Gleichung:

$$(P + K_2) (V + K_3) = RT$$

- b) dagegen beim Fehlen der Attraktion: $P \cdot (V + K_3) = RT$

- c) und im allgemeinen: $(P + K_1 + K_2) (V + K_3) = RT$, wobei natürlich die dispersen Teilchen als Moleküle angesehen werden.

Man kann ein der idealen verdünnten molekulardispersen Kolloidlösung nahe kommendes disperses System bei Verwirklichung der Reaktion der Synthese $A + B = AB$ in absolut nicht lösendem und mit dem Körper AB chemisch keine Reaktion eingehendem Dispersionsmittel erhalten. Damit durch den Kondensationsprozeß, der im erwähnten Fall unvermeidlich vor sich geht, nicht plötzlich viele Teilchen von nicht molekularer Dispersität entstehen, muß man die Reaktion zur Darstellung des Körpers AB in äußerst verdünnten Lösungen vornehmen; trotzdem kann man nicht verhindern, daß nicht-molekulardisperse Teilchen entstehen, aber im Grenzzustande, d. h. im idealen Fall, kann man annehmen, daß $P \cdot V = RT$, wobei

¹⁾ Besonders bei peptisierten Kolloidlösungen darf man diesen letzten Faktor nicht aus dem Auge lassen.

P gleich ist dem Gasdruck unter gleichen Bedingungen. Für Kolloidlösungen von geringerem Dispersitätsgrade, die aber physikalisch und chemisch gleich passiv zum Dispersionsmittel sich verhalten, werden wir α) bei sehr geringer Konzentration die Gleichung $P \cdot V = RT$ haben, wobei P gleich ist dem Gasdruck bei gleichen Bedingungen (natürlich wird mit Verkleinerung des Dispersitätsgrades auch P kleiner) und β) bei hoher Konzentration: $P \cdot (V + K_3) = RT$.

Für peptisierte Kolloidlösungen bekommt die Gleichung in Betracht der Attraktion zwischen der dispersen Phase und dem Dispersionsmittel folgende Fassung:

$$\alpha) (P + K_2) \cdot V = RT \quad \beta) (P + K_2) (V + K_3) = RT$$

Die allgemeine Gleichung $(P + K_1 + K_2) (V + K_3) = RT$ ist fast ganz ohne Bedeutung für die Kolloidlösungen, weil entweder das Zusammentreffen der dispersen Teilchen selten stattfindet, oder weil in der Mehrzahl der Fälle bei hoher Konzentration und bei hohem Dispersitätsgrad diese Teilchen sich schnell vereinigen, deshalb kann man $K_1 = 0$ annehmen.

Nach den Arbeiten von J. Perrin und The Svedberg zu urteilen, können die Kolloidlösungen als echte Lösungen angenommen werden, wobei als Moleküle die dispersen Teilchen anzusehen sind, ich will aber auf einen wesentlichen, aus folgendem Beispiel zu ersiehenden Unterschied zwischen den echten und kolloiden Lösungen hinweisen.

3. Der Unterschied zwischen suspensoiden (kolloiden) und suspensiden (echten) Lösungen.

Bereiten wir uns eine ideale verdünnte molekulardisperse suspensoid Lösung eines beliebigen Körpers, so haben wir dafür die Gleichung: $P \cdot V = RT$, dagegen für eine echte Lösung desselben Körpers bei derselben Konzentration im allgemeinen die Gleichung: $(p + K_2) \cdot V = RT$, wobei $p > P$ ist; haben wir ein geeignetes Lösungsmittel gefunden, so können wir uns bis zu einem gewissen Grade $p = P$ nähern, wenn K_2 sich 0 nähert, aber wir sind nicht imstande den langsam, jedoch unvermeidlich fortschreitenden Kondensationsprozeß, d. h. die Verringerung des Dispersitätsgrades, aufzuhalten. Darin besteht auch der Unterschied zwischen den suspensoiden und suspensiden (echten) Lösungen. Dieser Unterschied wird verringert durch

¹⁾ Wie bekannt, ist das Molekulargewicht (die Teilchengröße) mit dem osmotischen Druck durch die Gleichung $M = 22,42 (1 + 0,00367 t) \frac{C}{P}$ verbunden, worin C die Gramm-Anzahl der Substanz im Liter ausdrückt.

das Vorhandensein übersättigter Lösungen¹⁾. Wenn nun auch vom kinetisch-molekularen Standpunkt aus kein wesentlicher Unterschied zwischen den kolloiden und echten Lösungen *eines und desselben* Körpers zu konstatieren ist, so existiert doch ein solcher vom Standpunkt der Phasenlehre aus.

Es war bis jetzt die Rede von kolloiden und echten Lösungen *eines und desselben* Körpers; es versteht sich nun von selbst, daß, wenn wir echte und kolloide Lösungen *verschiedener* Körper miteinander vergleichen, es vom Standpunkte der Phasenlehre aus keinen wesentlichen Unterschied gibt; der Uebergang ist etwa folgender:

Zum Schlusse muß ich bemerken, daß es Ansichten von osmotischen Erscheinungen der Kolloidlösungen gibt²⁾, die direkt den von mir ausgeführten entgegengesetzt sind; so schreibt A. A. Jakowkin: „Den kolloiden Lösungen, welche einen höchst geringen osmotischen Druck zeigen, schreiben wir gewöhnlich ein sehr großes Molekulargewicht zu. Aber schwerlich kann das in allen Fällen und vollkommen richtig sein, da die kolloiden Lösungen sich auch dadurch auszeichnen, daß sie eine sehr geringe Affinität zwischen dem gelösten Stoffe und dem Lösungsmittel zeigen. Infolgedessen hängt hier der geringe osmotische Druck nicht nur von dem hohen Molekulargewicht ab, sondern auch von der geringen Affinität. Bei den großen Fortschritten der Lehre von kolloiden Lösungen in der letzten Zeit, können wir erwarten, daß man auch Lösungen solcher Kolloide erhalten wird, für welche kein Grund vorhanden sein wird, ein hohes Molekulargewicht anzunehmen.“

Ich kann mich mit den Ansichten von A. A. Jakowkin nicht einverstanden erklären, denn die hochmolekularen Kolloidlösungen

¹⁾ Vgl. Koll.-Zeitschr. 5, 212—221 (1909). Ausführlicher über die Uebergangserscheinungen in „Kolloidwissenschaft und Struktur der Materie“ (in Vorbereitung).

²⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 70, 175—176 (1910).

besitzen einen durchaus meßbaren osmotischen Druck, der nicht geringer sein muß als der des Gases unter gleichen Bedingungen. Das Fehlen der „Affinität“ ruft, wie oben gezeigt wurde, entweder eine Kondensation der Moleküle in grob-disperse Teilchen hervor, oder macht den osmotischen Druck dem des Gases gleich, aber auf keinen Fall kleiner.

Schluß.

In vorliegender Abhandlung habe ich mit Absicht die elektrische Teilchenladung der dispersen Phase und die Ionenreaktion nicht erwähnt, weil ich die „Löslichkeitsbeeinflussung“¹⁾ für ein allgemeineres Prinzip halte, als die „Ionenreaktion“, die natürlicherweise nur für Elektrolyte in Betracht kommt. Ich zweifle nicht im geringsten daran, daß die Löslichkeit im letzten Falle eng mit der Ionenreaktion verbunden ist, denn das geht genügend klar aus den bemerkenswerten Arbeiten von A. Lottermoser hervor. Indessen auch hier scheint mir die Erklärung der Erscheinungen vom Standpunkt der „Löslichkeitsbeeinflussung“ viel natürlicher. Ebenso bin ich von der elektrischen Ladung der dispersen Teilchen überzeugt und daß von derselben die Stabilität kolloider Lösungen abhängt. Wenn ich aber trotzdem die „Löslichkeitsbeeinflussung“ voranstelle, so tue ich es aus dem Grunde, weil ich, von dieser Theorie ausgehend, bei meinen Experimenten keine Mißerfolge zu verzeichnen gehabt habe. An der Hand dieser Experimente nun mußte ich zur Ueberzeugung gelangen, daß die Veränderung der lösenden oder kapillaren Kräfte an der Grenzfläche zwischen der dispersen Phase und dem Dispersionsmittel, die natürlich von elektrischen und anderen Erscheinungen begleitet wird, von allergrößtem Einfluß auf die Stabilität der dispersen Systeme ist. Aus diesem Grunde könnte man die Kolloidchemie und -physik die Chemie und Physik des Oberflächenzustandes der festen und flüssigen Körper bezeichnen.

(Zweite Abhandlung folgt in einem der nächsten Hefte.)

¹⁾ Die Bedeutung dieses Prinzips kommt noch deutlicher in „Kolloidwissenschaft und Struktur der Materie“ (in Vorbereitung) zum Ausdruck.