Wird nun diese bläulichige Masse 3 bis 4 mal durch Dekantieren mit destilliertem Wasser gewaschen, dann verteilt sich der Niederschlag im Waschwasser, ohne sich wieder abzusetzen, und geht dann in wenigen Stunden vollkommen in Lösung über. Es resultiert also die kolloidale Lösung des weißen Zinnoxysulfides in Wasser: Diese reagiert auf Lackmus sauer und Säuren bewirken in ihr keine Fällung. Daraus darf aber im Verein mit den übrigen Beobachtungen der Schluß gezogen werden, daß die kolloidale wässrige Lösung die zweibasische Säure, $\text{Sn}_2\text{S}_3\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$, von der Konstitution:

enthält. Gleich dem Verhalten aller anderen kolloidalen Lösungen, werden auch in dieser

durch Neutralsalze, wie Kochsalz, Natriumacetat usw. Fällungen hervorgerufen. Ueber die spezifisch kolloidale Natur des weißen Zinnoxysulfides kann daher kein Zweifel mehr aufkommen.

Dem weißen, ammonkarbonatlöslichen Zinnoxysulfid selbst kommt die Konstitution:

zu, während Anzeichen dafür vorliegen, daß die ursprüngliche Fällung das saure Ammoniumsalz:

darstellt.

Die wichtigsten Fragen der Chemie der Kolloide.

Von P. D. Zacharias in Athen und B. Kuriloff in Jekaterinoslaw.

§ 1. Ueber den Zweig der Chemie, der die Bezeichnung Kolloidalchemie führt und dessen Bedeutung nunmehr von allen Seiten gebührend anerkannt wird, sind wir noch so ziemlich im Dunkeln, die gebräuchlichen Bezeichnungen und Definitionen sind einer großen Anzahl Fachgenossen nicht genug klar. Beim sechsten internationalen Kongreß für angewandte Chemie in Rom im Mai dieses Jahres ist dieser Teil der Chemie zum Gegenstand von Vorträgen und Diskussionen gemacht worden. Die Verfasser dieses Aufsatzes haben die Vorträge »Zur Chemie der Farblacke« (Zacharias) und »Ueber den Uebergang von kristallinen zu kolloidalen Körpern« (Kuriloff) gehalten. Es war auch eine allgemeine Diskussion über die Kolloide angeregt worden, welche aber nicht zustande kam, denn die Herren, welche sie angeregt hatten und die zu diskutierenden Punkte feststellen sollten, waren nicht erschienen und haben auch ihre Wünsche nicht schriftlich mitgeteilt, so daß man zur Annahme gezwungen wird, daß sie wohl eine Diskussion zur Schaffung von Klarheit wünschten, aber keine Zeit dazu hatten, wenn man die eine Annahme ausschließt, daß sie sich selbst nicht klar waren, wie dieselbe einzuleiten und durchzuführen wäre.

Mit der Chemie des Kolloidzustandes seit längerer Zeit beschäftigt und von der Wichtig-

keit der Aufstellung eines Diskussionsplanes zur Förderung der Kolloidalchemie und Verbreitung der schon gewonnenen zahlreichen Erfahrungen fest überzeugt, sind wir in Rom am Schluß des Kongresses nach einer längeren Besprechung der Angelegenheit zu der weiter unten präzisierten Kennzeichnung der wichtigsten Punkte der Kolloidalchemie gekommen und übergeben wir dieselbe der Öffentlichkeit in der Hoffnung damit eine gewisse Bestimmtheit in der Kennzeichnung des Kolloidzustandes einzuführen, soweit es gegenwärtig möglich ist, klare Vorstellungen zu verbreiten und das Studium dieses neuen und so wichtigen Chemiezwiges zu fördern.

Die weiter unten bestimmten Punkte stammen zum größten Teil aus den eigenen Arbeiten über die Färbvorgänge und die Absorption einerseits¹⁾ und aus den Studien der Ammoniakate andererseits²⁾.

¹⁾ P. D. Zacharias. Sur la théorie de la teinture: IV. internationaler Kongreß f. ang. Chemie, Paris 1900; *Alí theōriaí tīs braxinēs* (Die Theorien des Färbvorganges), Athen 1900; Ueber den Zustand und die Eigenschaften der Kolloide, Z. f. phys. Chemie 39, 468; Gerben mit Farbstoffen, V. intern. Kongreß. f. ang. Chemie, Berlin 1903; Zur Chemie der Textilfasern, Z. f. Farben u. Textilchemie 1903, Heft 12; Adsorption oder Absorption, Chem. Zeitung 1905, Nr. 39.

²⁾ B. Kuriloff. Sur la théorie des ammoniakates, Ann. Chem. Phys. 1906, 8. Serie, 8, 518; Populäre Einleitung in das Studium d. Naturwissenschaften

Es wurden im ganzen 12 Punkte hervorgehoben; dieselben dürfen nicht als auf alle Fälle anwendbar betrachtet werden. Es sei betont, daß mehrere Arten von Kolloiden existieren, welche auch für sich besondere Eigenschaften zeigen, die im allgemeinen mit denen der anderen Gruppen nicht ganz übereinstimmen. Es würde aber wohl verfrüht sein, wenn man eine Teilung jetzt vornehmen wollte und getrennte Metallhydrosole, Oxydhydrosole, organische Kolloide usw. behandelte. Wir werden vielmehr auf das ganze Gebiet Bezug nehmen und entscheidende Momente anführen, die der einen oder anderen Gruppe besonders eigen sein mögen, die aber zur scharfen Kennzeichnung des Kolloidaltzustandes im allgemeinen geeignet sind und seine allgemeinen Eigenschaften ausmachen. Es wird hoffentlich auf viele lange bestehende Streitfragen segensreich wirken, wenn das Vorhandensein des Kolloidaltzustandes erkannt oder ausfindig gemacht werden kann, weil in diesem Falle die ganze Behandlung des Problems weit verschieden sein wird und die Schlußfolgerungen auf andere Weise erfolgen können, als wenn nur Wechselwirkungen von Körpern in kristallinischem Zustande ins Spiel kommen. Die Verfasser haben demzufolge die Klassifikationsfrage der verschiedenen Kolloide außer Betracht gelassen^{a)}.

§ 2. Die in Frage kommenden Punkte der Kolloidalchemie sind nunmehr folgende:

1. Eine kolloidale Lösung ist als eine Pseudolösung zu betrachten.

Sie ist insofern als eine wirkliche Lösung anzusehen, als man unter dem Begriff »Lösung« eine klare, homogene Zerteilung des gelösten Körpers versteht^{b)}. Optisch nach dem Tyndallschen Phänomen untersucht, zeigt sie sich inhomogen. Bei der Pseudolösung fällt der Begriff der Sättigung der Lösung weg.

2. Scheinbare Abscheidung des festen Körpers ist als totale oder partielle Koagulation zu betrachten.

Totale Koagulation tritt bei einem bestimmten

(Verlag von Krapp) 1906, die belebte Natur; Ueber den Uebergang von kristallinen zu kolloidalen Körpern, Z. f. Electrochemie, 12, 209; Sur la théorie des ammoniakates en relation avec le problème de la classification chimique générale (russisch) Jekaterinowslaw 1905.

^{a)} Vergl. Müller (Z. anorg. Chemie 36, 340). Duclaux C. R. 138, 144. Bibliographie der Kolloide. Müller. Z. anorg. Chemie 39, 12.

^{b)} In diesem Sinn können die Resultate der Arbeit von D. P. Konowaloff über Opaleszenz (Journal Russ. Chem. Ges. 1902, 738) interpretiert werden.

Wert der inneren Reibung^{c)} ein. Die kolloidalen Körper können zwar durch verschiedene Umstände zur Koagulation gebracht werden, doch spielt die Konzentration der Pseudolösung dabei so gut wie keine Rolle. Ein Sol kann durch Schütteln in ein Gel übergehen, also durch eine mechanische Kraft, oder auch durch Erhitzen oder durch andere Umstände dazu veranlaßt werden. Die totale Koagulation kommt bei den Systemen vor, die aus hoch komplexen Molekülen erbaut sind (Gelatine, Gummi, Silikate, komplexe Ammoniakverbindungen usw.).

3. Partielle Koagulation heißt die Entmischung (Sedimentation) der scheinbar homogenen Lösung in zwei scheinbar inhomogene Phasen.

Partielle Koagulation tritt beim Zusatz von Elektrolyten sowohl als auch von kolloidalen Stoffen und anderen Substanzen (Alkohol usw.) ein. Partielle Koagulation kann zwar durch dieselben Faktoren wie totale Koagulation verursacht werden, doch tritt sie auch bei den Systemen ein, die aus einfachen Molekülen erbaut sind (Metallhydrosole u. dergl.). Diese Fällung hat ihren Grund nicht in der Veränderung der Natur des Lösungsmittels, sondern in der Veränderung des Zustandes der kolloidal gelösten Substanz.

4. Der Dampfdruck einer kolloidalen Lösung ist gleich oder fast gleich dem des Lösungsmittels.

Daraus folgt, daß Siedepunkterhöhung und Gefrierpunktniedrigung sehr klein oder fast gleich Null sind. Jedoch zeigt eine kolloidale Lösung eine Art pseudoosmotischen Drucks, der als Triebkraft bei der freien Diffusion des kolloidal gelösten Körpers wirkt.

5. Die Leitfähigkeit einer kolloidalen Lösung ist sehr klein, wenn auch große Mengen Substanz gelöst sind.

Diese Leitung ist vielmehr eine Pseudoleitung, indem sie konvektiver Natur ist, d. h. die wandernden Teilchen sind keine Ionen im gewöhnlichen Sinne, sondern ganze Moleküle oder Molekülaggregate.

6. Gewöhnliche Reaktionen sind beim Kolloidaltzustand ausgeschlossen.

Es fehlt an einer bestimmten Reaktionsgröße, wie es beim kristallinen Zustande das Mol ist. Bei Wechselwirkungen zwischen Kolloiden miteinander oder mit Kristalloiden treten keine bestimmten Verhältnisse auf. Gewöhnliche

^{c)} Vergl. Arbeit von S. Lewites (Journ. Russ. Chem. Ges. 1904, 401).

chemische Formeln der Verbindungen und chemische Gleichungen versagen ihren Dienst. Erst wenn das Kolloidalgebilde zerstört wird, treten die gewöhnlichen Reaktionen zutage.

7. Das Verteilungsgesetz im Sinne von Berthelot-Nernst ist nicht anwendbar.

Aus der Verteilungsgleichung können keine Schlüsse auf die Molekulargröße der beteiligten Körper gezogen werden, wenn sich auch der verteilte Körper im kristallinen Zustande befindet.

8. Das Massenwirkungsgesetz in seiner gegenwärtigen Formulierung und die Phasenregel nach Gibbs-Rooseboom sind nicht anwendbar.

Das Gesetz der Massenwirkung ist auf Grund gewisser molekulartheoretischer und kinetischer Betrachtungen entwickelt worden. Als wirksame Masse ist immer die Zahl der noch vorhandenen Mole zu verstehen und das Vorhandensein von Körpern mit einer bestimmten Reaktionsgröße sowie die Reaktion nach einer bestimmten Formel sind Bedingungen der Anwendbarkeit des Gesetzes. Das trifft aber beim Kolloidalzustande nicht zu.

Die Phasenregel andererseits frei von Molekularbetrachtungen ist einer viel allgemeineren Anwendbarkeit fähig. Jedoch ist sie auch auf Systeme beschränkt, für deren Zustand nur Temperatur, Druck und Konzentration der Bestandteile maßgebend sind. Beim Kolloidalzustande kommen noch andere Faktoren in Betracht; Oberflächenenergie (Ostwald), kapillarelektrische Phänomene (Bredig), zeitliche Aenderung der Eigenschaften (van Bemmelen, Kuriloff) usw. Sobald in einem System ein Gel ausgeschieden wird, nimmt es durch seinen Koagulationszustand und den dabei durch Volumenänderungen hervorgerufenen Kräften an dem Gleichgewicht des Systems einen hervorragenden Anteil (Zacharias).

9. Bei der Absorption von gelösten Körpern durch Kolloide wird der Gleichgewichtszustand durch die Gleichung $\frac{c}{c_1} = \alpha$ ausgedrückt, wenn c — die Konzentration der Lösung, c_1 — die Konzentration des absorbierenden Mediums, ν — und α Konstanten sind, unter der Voraussetzung, daß die beteiligten Körper ihre Natur nicht ändern.

Aendert bei der Absorption der absorbierende Körper sein Volum durch Quellung, dann ist das Teilungsverhältnis nicht konstant, sondern eine Funktion der Endkonzentration $\frac{c}{c_1} = F(K)$

(van Bemmelen)⁶⁾, wobei K im allgemeinen mit der Zunahme der Konzentration stark abnimmt (Zacharias).

Die Konstanz des Wertes des Koeffizienten ν gibt uns ein Maß der Rigidität des absorbierenden Mediums. Sobald der absorbierende Körper sein Volum ändert (durch Quellung), bekommt fortwährend die Größe ν einen anderen Wert.

Wenn der Gang der Absorption durch eine Kurve dargestellt wird mit c als Ordinate und c_1 als Abscissen, dann nähert sich je größer die Quellung wird die Kurve einer horizontalen Linie, welche uns den Zustand der Lösung des Kolloids darstellt, wobei die Konzentration ihren Grenzwert erreicht hat und die Volumenvergrößerung gleichen Schritt mit der aufgenommenen Menge hält.

10. Der kolloidal gelöste Körper kann durch ein Kolloid vollständig aus der Lösung entfernt werden.

Wenn der absorbierte Körper kolloidal ist, dann verliert die oben angegebene Absorptionsgleichung wegen eintretender Koagulation ihre Bedeutung.

Die totalen Ausscheidungen der kolloidal gelösten Substanzen können chemische Präzipitationen vortäuschen.

11. Zeitliche Aenderung der Eigenschaften ist ein Grundmerkmal des Kolloidalzustandes.

Das Alter der koagulierenden (oder kolloidal gelösten) Substanzen ist von empfindlichem Einfluß auf ihre Eigenschaften.

12. Kontinuität der Eigenschaften ist das prägnanteste Charakteristikum des Kolloidalzustandes.

Zusammensetzung und Zustand überhaupt des Körpers sind Funktionen der äußeren Bedingungen (Temperatur, Konzentration, Zusammensetzung des umgebenden Mediums usw.) und ändern sich stetig mit denselben.

So können die Körper im Kolloidalzustand durch keine chemische Formel in ihrer Zusammensetzung definiert werden, sondern durch die Gleichung des Absorptionsgleichgewichts oder durch die entsprechende Kurve. Die gebildeten Verbindungen sind Absorptionsverbindungen (van Bemmelen) zu nennen, welchen eine gewisse mehr oder weniger ausgeprägte Inhomogenität im Bau anhaftet und als Molekularverbindungen (Additionsprodukt zweiter Klasse nach Kuriloff) angesehen werden können.

⁶⁾ van Bemmelen, Z. anorg. Chem. 23, 321.

Die beiden letzten Merkmale charakterisieren den Kolloidzustand als einen dynamischen Zustand. Die Körper erleiden dabei stetige Zustandsänderungen, bis sie zur stabilen Gleichgewichtslage des kristallinen Zustandes kommen. Die Eigenschaften des kristallinen Zustandes sind die Grenzgebiete, welche wirklich oder asymptotisch erreicht werden. Ist das geschehen, dann ist der Körper aus dem Kolloidzustand herausgetreten.

Im Folgenden wollen wir die oben angegebenen Punkte womöglich an der Hand bestimmter typischer Beispiele von Kolloidalgebilden und praktischer Anwendungen erläutern.

§ 3. Das schönste Beispiel einer kolloidalen Lösung mit den einfachsten Eigenschaften ist eine Lösung von metallischem Gold, oder das Goldhydrosol. Dieses läßt sich nach Bredig⁷⁾ durch Kathodenzerstäubung in einer Konzentration von 0.014 g auf 100 ccm und nach Zsigmondy⁸⁾ durch Reduktion der Goldlösung mit Formaldehyd oder Phosphor in einer Konzentration von 0.005 Proz. bereiten. Es stellt eine klare homogene Flüssigkeit von tief purpurroter Farbe dar und ist eine äußerst feine Zerteilung von metallischem Golde, jedoch keine Suspension. Erst durch das Tyndall'sche Phänomen (Ultramikroskopie nach Zsigmondy) wird eine Inhomogenität in der Lösung entdeckt. Die Teilchen sind kleiner als 140μ , die Grenze der Sichtbarkeit im Mikroskop. Zsigmondy hat gefunden, daß Goldteilchen von 75μ Größe bereits absetzen, so daß die beständigen Goldhydrosole Teilchen von der Größe $60-6 \mu$ enthalten, also ziemlich nahe an die sogenannte Molekulardimension von 0.10μ . Die Farbe der Lösung ändert sich mit der Zeit und geht in bläulich und violett über, was den Beginn der Zusammenflockung anzeigt. Ihre Filtrierbarkeit hängt von der Teilchengröße ab. Die feinsten Sole gehen auch durch porösen Ton unverändert durch. Beim Durchleiten des elektrischen Stromes wandert das Gold zur Anode und scheidet sich dort als ein schwarzes metallisches Pulver aus. Durch Ausfrieren der Lösung wird das Gold koaguliert; ebenso durch die kleinsten Zusätze von Elektrolyten: Säuren wirken dabei bedeutend schneller als Basen, welche nur bei großer Konzentration fällen. In sehr kleinen Mengen wirken die Basen sogar schützend und die feinsten Sole sind in der Tat in schwach alkalischen Medien

gewonnen worden. Kolloide wirken sehr verschieden: manche fällen das Gold, andere schützen es. Der Vorgang der Koagulation ist beim Gold irreversibel: das einmal gefällte Gold läßt sich nicht mehr einfach mit Wasser wieder in das Sol bringen. Gelatine, welche schützend wirkt, kann den Vorgang irreversibel machen: also bei der Koagulation und Wiederlösung der Gelatine wird das Gold in den Niederschlag und dann in die Lösung mitgerissen. Ähnlich wirkt auch Zinnoxid im Cassiuspurpur, welcher ein Gemisch von Zinnoxid- und Goldhydrosol ist (Zsigmondy). Eine Fuchsinlösung in Wasser, welche kolloidal ist, fällt das Gold aus dem Sol: aus dem Niederschlag läßt sich das Fuchsin durch Wasser nicht auswaschen, wohl aber durch Alkohol. Durch kolloidale Tonerde wird das Gold aus dem Sol entfernt unter Bildung eines purpurroten Lackes, der ähnlich wie der Karminlack aussieht. Wir sehen, daß Gold je nach seinem Alter und Vorbereitungsart verschiedene Farbe und Filtrierbarkeit besitzt. Es reagiert im gewöhnlichen Sinne nicht. Das Fälln des Goldes ohne jeglichen Zusatz oder die Bildung von Absorptionsverbindungen ohne bestimmte Verhältnisse treten nicht in das Gebiet der gewöhnlichen chemischen Reaktionen. Am kolloidalen Silber sehen wir sehr gut die Unfähigkeit der Kolloide zu gewöhnlichen Reaktionen. Ein Silbersol wird durch Salpetersäure zuerst koaguliert: erst nach einiger Zeit, nachdem die Kolloidalmoleküle zerstört worden sind, tritt Lösung unter Gasentwicklung ein.

§ 5. Ein anderes typisches Beispiel von Kolloid besonderer Gattung ist Gelatine (Gummi usw.). Hier haben wir Körper von komplexer Zusammensetzung vor uns, was wohl der allgemeineren Fall ist. Gelatine ist eine amorphe Substanz von verschiedener Weichheit je nach Wassergehalt und Temperatur. In Wasser quillt sie auf und bei geeigneter Temperatur löst sie sich. Die Quellung⁹⁾ ist verschieden in Wasser oder in einer Atmosphäre von gesättigtem Wasserdampf. Die Lösung ist klar, farblos, mit großer innerer Reibung und gelatinisiert leicht. Sie ist optisch inhomogen (ultramikroskopisch) wie das Goldhydrosol. Die Gelatinierung der Lösung ist als totale Koagulation des komplexen Gemisches zu betrachten. Diese wird durch Zusatz von Sulfaten der Alkalien befördert, durch Chloride und Nitrate verzögert. Die innere Reibung der

⁷⁾ Anorganische Fermente 1901, Leipzig.

⁸⁾ Zur Erkenntnis der Kolloide, Jena 1905.

⁹⁾ Paul von Schroder. Ueber Erstarrungs- und Quellungserscheinungen der Gelatine. Z. f. phys. Ch. 45, 75-117.

Lösung ist ein Maß des Zustandes derselben und ist bei gegebener Temperatur keine Konstante, sondern von der chemischen Vorgeschichte der betreffenden Lösung abhängig, indem beim Abkühlen einer erhitzten Lösung, nachdem die anfängliche Temperatur wieder erreicht worden ist, der Wert der inneren Reibung langsamer zum ursprünglichen Wert zurückkehrt. Bei der Gelatine wie bei vielen komplexen Kolloiden tritt eine allmähliche Wirkung des Wassers auf, wodurch die Substanz irreversibel verändert und die einfachen Vorgänge verwickelt werden. Durch große Salzzusätze wie auch durch Alkohol und andere Mittel tritt eine Entmischung des Gels ein. Der Vorgang ist eine wahre Koagulation, indem er nicht von der Aenderung des Zustandes des Lösungsmittels abhängt, sondern in der Aenderung des Quellungs- und Wasserbindevermögens des Kolloides seinen Grund hat. Eine 50proz. Gelatinelösung siedet bei 99.8° nach Lüdeking. Der osmotische Druck einer 6proz. Gelatinelösung ist von Pfeffer zu 21,3 cm Quecksilber gefunden worden, was einem Molekulargewicht von 5200 entsprechen würde. Bestimmte Reaktionen der Gelatine sind nicht bekannt. Säuren und Alkalien wirken zersetzend: die Geschwindigkeit dieser Umwandlung ist abhängig von der Temperatur, der Konzentration der Gelatinelösung und von chemischen Zusätzen. Die Säuren wirken dabei katalytisch, indem ihre Totalmenge unverändert bleibt.

Der Vorgang der Koagulation der Gelatine ist auch in der Natur und Technik von Bedeutung. Die Fasern der Hautsubstanz bestehen aus Gelatine in einem vorgeschrittenen Zustand der Koagulation, nicht aber soweit, daß sie durch Wasser nicht wieder in Lösung gebracht werden können. Durch verschiedene koagulierende Mittel werden sie ihres großen Wasserbindevermögens beraubt und so zu dem nicht faulenden geschmeidigen Gebilde, dem Leder, umgewandelt werden. Der Vorgang wird um so irreversibler, je mehr ausgesprochener kolloidaler Natur das verwendete koagulierende Mittel ist, welches eine Absorptionsverbindung mit den Hautfasern eingeht. Tannin, Chromoxyd und andere Metalloxydhydrate, Anilinfarbstoffe geben die besseren Resultate (Zacharias).

Hydrosole der Metalloxyde und Metallsulfide sind auch vielfach untersucht worden. Ihre Eigenschaften bewegen sich zwischen beiden beschriebenen Systemen.

§ 5. Verschiedene andere Eigenschaften der Kolloide können durch folgende Beispiele illustriert werden.

Die Leitfähigkeit der Sole zeigt große Analogie mit der Leitfähigkeit der Suspensionen. Nach Quincke wandern in destilliertem Wasser suspendierte Stärkekörner, Metallteilchen, Quarz, Ton, Sauerstoff, Wasserstoff usw. an der Wand der umschließenden Röhre im Sinne des positiven, in der Mitte derselben im Sinne des negativen Stromes. Indifferenten Kolloide wandern meist zur Anode. Die so bei 110 Volt Spannung übergeführten Mengen sind sehr klein. Kolloidal gelöste Metalle, Salze, Sulfide, Zinnsäure, Molybdän- und Wolframblau sind negativ geladen; Eisenoxyd wandert zur Kathode, seinem basischen Charakter entsprechend. Ebenso sind positiv geladen Aluminiumhydroxyd und Oxyde der seltenen Erden. Eiweiß ist in saurem Wasser elektropositiv, in alkalischem elektrogativ.

Wenn wir zu einer Zinnchloridlösung vorsichtig Ammoniak zusetzen, dann kommen wir zu sehr interessanten Ergebnissen (Kuriloff). Zuerst entsteht bekanntlich ein Niederschlag, welcher mit steigendem Ammoniakzusatz wächst; dann kommt ein Punkt, wo die ganze Flüssigkeit gelatinisiert, dann nimmt der Niederschlag wieder ab. In diesem Grenzgebiet erleidet der Ammoniakgehalt der Lösung einen plötzlichen Sprung. Die beiden Gebiete verhalten sich verschieden. Im Gebiete des zunehmenden Niederschlages ist der Bodenkörper ein Oxychlorid von bestimmter Zusammensetzung, im zweiten Gebiet aber ist der Bodenkörper kolloidales Zinnoxid. Die totale Koagulation im Grenzgebiet ist ein wichtiges Kennzeichen für den Uebergang von gewöhnlicher Lösung zur Pseudolösung.

Die kolloidalen Lösungen sind keine stabilen Gebilde. Der gelöste Körper erleidet stetige Aenderungen, die zur Zusammenflockung und Abscheidung desselben führen. Verschiedene Zusätze beschleunigen diesen Vorgang. Die Einflüsse sind aber spezifische. Elektrolyte wirken an den meisten Solen gelbildend. Am schnellsten wirken Ionen auf entgegengesetzt geladene Teilchen. Im allgemeinen wirken H- und OH-Ionen verschieden. Hydroxylionen wirken sehr häufig solbildend. Entgegengesetzt geladene Sole fallen einander aus, ähnlich geladene nicht. Diese Fällung kann chemische Einwirkung vortäuschen¹⁰⁾. Das Maximum der Fällung geschieht unter bestimmten Verhältnissen¹¹⁾ und bei großem Ueberschuß des einen Sols tritt häufig überhaupt keine Ausfällung ein.

¹⁰⁾ Vergl. Duclaux C. R. 138, 144, 189.

¹¹⁾ W. Biltz. Ueber gegenseitige Beeinflussung kolloidal gelöster Stoffe. Ber. 37, 1095.

Bei der Fällung durch Salze läßt sich die Gesetzmäßigkeit beobachten, daß eine bestimmte Menge zur Koagulation der Lösung zugesetzt werden muß. Starke Säuren fällen bei viel geringerer Konzentration als schwache. Salze wirken proportional der Wertigkeit des Kations, also die der dreiwertigen Metalle am schnellsten. Die Wirkung der Elektrolyte ist nicht nur von der Konzentration abhängig, sondern auch von der Geschwindigkeit, mit welcher die Lösung des Elektrolyts zum Sole zugegeben wird (Freundlich). Aber auch indifferenten Stoffe wirken koagulierend. Alkohol koaguliert Gelatine, Albumin usw. Amylalkohol koaguliert Albumin mit Sicherheit beim gelinden Erwärmen, ebenso aus sauren wie aus alkalischen Flüssigkeiten (Zacharias), welche auf die Koagulation des Albumins hindernd wirken. Bei den organischen komplexen Kolloiden sind die Verhältnisse viel verwickelter und lassen sich Regeln nicht so leicht aufstellen wie bei den anorganischen Solen.

Es muß betont werden, daß gewöhnliche Reaktionen beim Kolloidzustand nicht vorkommen. Bestimmte chemische Eigenschaften können im latenten Zustand existieren, kommen aber zum Vorschein, sobald das Kolloidalgebilde zerstört wird. Die einzige Reaktion der Kolloide in diesem Sinne ist ihre Zersetzung. Kolloide sind also chemisch inert und reagieren chemisch bloß, um zersetzt zu werden (Zacharias). Die Produkte der Zersetzung können kolloidaler Natur oder von molekularem Charakter und Dimensionen sein.

Eine weitere Folge ist die, daß der Verteilungssatz auf das Absorptionsgleichgewicht nicht angewendet werden kann, weil er auf Molekularbetrachtungen gegründet ist und die experimentellen Ergebnisse durch diese Auffassung keine Deutung erfahren können. Das gilt auch für die Fälle, wo $v = 1$ und die Absorptionsgleichung die äußere Form des

Haag'schen Gesetzes $\frac{c}{c_1} = a$ annimmt (Zacharias).

Ähnlich haben die Versuche gelehrt, daß Absorptionsgleichgewichte mit den Ergebnissen des Massenwirkungsgesetzes¹²⁾ nicht stimmen

¹²⁾ Diese Tatsache läßt sich aus folgender einfachen Analogie erklären. Denken wir z. B., daß wir in einen Raum, in welchem sich die Dissoziationsprodukte NH_3 und H_2S neben dem festen Ammoniumhydrosulfid befinden, gewöhnliche Kohle eintragen. Da die Kohle die Bestandteile des Gasgemenges NH_3 und H_2S fortwährend absorbiert, kann man keine Konstanz des Dissoziationsdrucks erhalten und das Massenwirkungsgesetz wird scheinbar seine An-

(Kuriloff) und sich auch in den Rahmen der von der Phasenregel¹³⁾ festgestellten Gleichgewichte nicht einordnen lassen (van Bemmelen, Kuriloff).

Wir möchten hier betonen, daß das Aufsuchen des Verhaltens der Teilungsverhältnisse bei der Absorption zu der Gleichung $\frac{c}{c_1} = a$ und zur Auffindung von Nebenwirkungen verhelfen kann. Sobald das Verhältnis $\frac{c}{c_1}$ keine

Konstante ist, muß man den Zustand sowohl des absorbierenden wie des absorbierten Körpers untersuchen. Bei der Absorption kann der absorbierende Körper entweder weiter koaguliert oder peptisiert werden; im ersten Falle nimmt sein Volum ab, im zweiten zu; zugleich ändert sich die Rigidität des Gels und seine inneren Kräfte. Wenn der absorbierte Körper kolloidal gelöst ist, dann gerinnt er und stört das Absorptionsgleichgewicht usw. (Zacharias).

Die zeitliche Aenderung der Eigenschaften ist schon von Graham an den Solen beobachtet worden, ist aber am besten in den kolloidalen Oxyden von van Bemmelen¹⁴⁾ untersucht worden. Es hat sich gezeigt, daß durch die Zeit (sowohl als durch Druck und Erwärmung) nicht umkehrbare Modifikationen stattfinden, die mit Verlust des Wasserbindungsvermögens begleitet sind. Das nicht entwässerte Gel verliert mit der Zeit an Absorptionsvermögen. Viele Sole werden mit der Zeit trübe, was an vielen Farbstofflösungen beobachtet wird. Einfluß der Zeit auf die Fällung des Platinsols durch Elektrolyte ist auch von Freundlich beobachtet worden.

Schließlich ist die Abhängigkeit der Zusammensetzung von den äußeren Bedingungen das beste Merkmal des Kolloidzustandes. Das aus einem Sol abgeschiedene Gel ist von verschiedenem Wassergehalt, je nach der Konzentration der ursprünglichen Lösung. Die Zusammensetzung des Gels ist kontinuierlich abhängig von der Temperatur, von der Konzentration der flüssigen oder gasförmigen Phase und vom physikalischen Bau des Gels, der sich kontinuierlich modifizieren kann (van Bemmelen). Die Zusammensetzung einer Absorptionsverbindung ist abhängig

wendbarkeit verlieren. Auf ähnliche Weise erklären sich im Falle der Kolloide die Störungen, die durch die Absorption durch das Kolloidalgebilde von Bestandteilen der Gleichgewichtsflüssigkeit entstanden sind.

¹³⁾ Denn der Begriff der Phase hat hier bereits eine andere Bedeutung.

¹⁴⁾ van Bemmelen. Die Absorption. 3. Abhandlung. Z. f. anorg. Chemie 1898, 98—146.

von der Konzentration des absorbierten Körpers in der Lösung, der Temperatur und verschiedenen Zusätzen. Eine Absorptionsverbindung existiert in allen Verhältnissen. Die besten Beispiele dieser Art sind die Verbindungen der Cellulose. Die gefärbte Faser und das Leder sind auch solche Absorptionsverbindungen (Zacharias).

Wir haben in der Abhandlung Gebrauch von der Bezeichnung Absorption gemacht. Viele Autoren gebrauchen die Bezeichnung Adsorption. Wie van Bemmelen 1900 betont hat, sind bei den Gelen die Wirkungen, die den Begriff der Absorption differenzieren, nicht voneinander zu trennen und Zacharias hat 1905 auf das Unstatthafte des Begriffs Adsorption hingewiesen.

§ 6. Indem wir nun glauben, durch obige Auseinandersetzungen gezeigt zu haben, daß die aufgestellten 12 Punkte über das ganze

Verhalten der Kolloide Aufschluß geben und einem Diskussionsplan zugrunde gelegt werden können, möchten wir zum Schluß die spezifischen Reaktionen des Kolloidzustandes kurz zusammenfassen (Zacharias). Das sind:

1. Quellung,
2. Solbildung,
3. Koagulation,
4. Absorption unter Bildung von Absorptionsverbindungen,
5. Zustandsänderung mit der Zeit,
6. Zersetzung unter Abbau des Kolloidgebildes, entweder zu einfacheren Kolloidgebilden oder zu Molekularverbindungen.

Es wird zu hoffen sein, daß bald die Gesetze dieser Reaktionen eine bestimmte Form annehmen, was in den Fällen, wo auch chemische Reaktionen primär oder sekundär mit auftreten, besonders wertvoll sein würde.

Ueber Kolloidchemie, mit besonderer Berücksichtigung der anorganischen Kolloide^{*)}. . .

Von R. Zsigmondy.

»Kolloide« nennt Graham diejenigen Stoffe, welche schwer durch eine Pergamentmembran diffundieren, zum Unterschied von den »Kristalloiden«, bei denen das Gegenteil der Fall ist. Als Urbild der Kolloidsubstanzen wird der Leim hingestellt; Graham nennt die in Wasser gelösten Kolloide Hydrosole und die aus ihnen sich abscheidenden amorphen, häufig gallertartigen Körper Hydrogele; aus diesen entstehen durch Austausch des Wassers gegen Alkohol, konzentrierte Schwefelsäure etc. Alkogeale, Sulfogeale. Die Graham'sche Einteilung bezieht sich aber nicht auf einheitliche Stoffe, sofern man darunter einheitliche Substanzen (im Sinne des Chemikers) versteht, sondern vielmehr auf die Erscheinungen, welche auftreten, sobald zwei oder mehrere chemische Individuen zueinander in innige Beziehungen getreten sind, wie sie in den Mischungen (als Lösung, Gallerten, Absorptionsverbindungen) vorliegen. Daher kann die Entscheidung über einige wichtige Fundamentalfragen der Kolloidchemie durch die ausschließliche Anwendung rein chemischer Methoden nicht getroffen werden,

^{*)} Auszug aus dem Vortrag geh. auf der Versammlung D. Naturforscher und Aerzte, Stuttgart, September 1906. — Ausführliche Darstellung wird demnächst bei Joh. Ambros. Barth, Leipzig, erscheinen.

womit nicht gesagt sein soll, daß die Kolloidchemie nicht auch von der reinen Chemie große Fortschritte zu erwarten hätte. (Vgl. E. Fischer's Arbeiten über die Abbauprodukte des Eiweiß, Erforschung der feinsten Strukturen der Hydrogele, die sich die Arbeiten von Nägeli, Bütschli, van Bemmelen u. a. zum Ziel genommen haben, ferner die Forschungen über die Natur der kolloidalen Lösungen.) Die einfachsten Beziehungen zwischen zweierlei Körpern liegen in den kolloidalen Lösungen vor. Zur näheren Charakterisierung dieser hat sich die Bestimmung des Molekulargewichtes als besonders nützlich erwiesen. Es ist sehr hoch und liegt zwischen 800 und 50 000, zuweilen erscheint es unbestimmt groß. Der diesen berechneten Werten zugrunde liegende kleine osmotische Druck kann auf die abnorme Molekülgröße in den Hydrosolen, wie auch darauf zurückgeführt werden, daß ein Teil des gelösten Körpers oder seine Gesamtmasse in einem besonderen Zustand enthalten sind, in welchem sie keinen osmotischen Druck auszuüben vermögen. Mit dem Zurücktreten der osmotischen Volumenergie Hand in Hand geht das Auftreten einer optischen Inhomogenität. (Nachweis des Tyndall'schen Phänomens durch Picton und Linder, Bredig u. a., ultramikroskopische