Ueber optisch leere Flüssigkeiten.

Von P. Wolski (Leipzig).

(Eingegangen am 27. Juli 1920.)

Geschichtlicher Ueberblick.

1. W. Spring¹⁾ hatte im Jahre 1899 Versuche angestellt, um optisch leere Flüssigkeiten zu erhalten, das heißt solche Flüssigkeiten, die im schmalen Strahle einer starken Lichtquelle, gegen einen dunklen Hintergrund betrachtet, keine Erhellung ihres vom Lichte getroffenen Teiles, also keinen sog. Faraday-Tyndall-Kegel zeigen. Die Versuche wurden angestellt, um aus den Befunden Schlüsse auf die Konstitution der Flüssigkeiten zu ziehen. Flüssigkeiten, die nicht besonders behandelt werden, zeigen stets eine deutlich erkennbare, wenn auch in vielen Fällen schwache Erscheinung. W. Spring glaubte auf Grund seiner Versuche zu der Annahme berechtigt zu sein, daß die meisten Flüssigkeiten, der größte Teil der Salzlösungen, insbesondere auch destilliertes Wasser, nach seinen Methoden optisch leer erhalten werden könnten. Nur wenige Stoffe, insbesondere z. B. eine 20-prozentige Kaliumbromidlösung, erhielt er mit seinen Methoden nicht in optisch leerem Zustande.

Außer W. Spring haben Lobry de Bruyn, C. Wolff²⁾ und A. Cöhn³⁾ das Tyndallphänomen in Lösungen untersucht. Im Gegensatz zu verschiedenen Salzlösungen, die sie klar erhielten, fanden sie Zuckerlösungen erheblich getrübt.

W. Spring's Methoden waren hauptsächlich zweierlei Art. Erstens: Erzeugung eines schweren, voluminösen Niederschlages in der Flüssigkeit, der beim Absitzen nach unten die vorhandenen Schmutzteilchen, denen er das Zustandekommen des positiven Tyndalleffektes zuschrieb, mitreißen sollte, so daß die überstehende Flüssigkeit klar wurde. Zweitens: Durchleiten eines elektrischen Stromes durch die Flüssig-

¹⁾ W. Spring, Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belgique 18, 153, 253 (1899); 29, 163 (1910).

²⁾ Lobry de Bruyn und C. Wolff, Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belgique 23, 155 (1904).

³⁾ A. Cöhn, Zeitschr. f. Elektrochem. 15, 652 (1909).

keit, wobei die Schmutzteilchen, die im elektrischen Strome nach der Kathode oder Anode zu wandern, aus der Mitte fortgeführt werden sollten. W. Spring gab an, daß es ihm nach beiden Methoden gelungen wäre, bis auf die erwähnten Ausnahmen optisch leere Flüssigkeiten zu erhalten. Filtrieren und Destillieren hatten zu keinem befriedigenden Ergebnis geführt.

2. Mit Hilfe einer neuen Methode ging im Jahre 1912/13 W. Kangro¹⁾ daran, die Ergebnisse W. Spring's einer kritischen Betrachtung zu unterziehen. Er machte die Versuche im wesentlichen nach und verwandte zur Erkennung einer etwa vorhandenen Trübung folgende Hilfsmittel. Zunächst benutzte er als Behälter für die zu untersuchenden Flüssigkeiten planparallele Gefäße, damit durch Spiegelung des Lichtstrahles an runden Wänden keine Unregelmäßigkeiten und dadurch Fehlerquellen auftreten konnten. Das Gefäß mit dem es durchsetzenden Lichtstrahl wurde nun gegen einen dunklen Hintergrund, also bei sog. Dunkelfeldbeleuchtung, senkrecht zur Richtung des Strahles photographiert, um aus einer dabei an der Stelle des Lichtstrahles auftretenden Schwärzung der photographischen Platte auf das Vorhandensein einer Trübung zu schließen.

W. Kangro fand nun, daß trotz einer Reinigung der untersuchten Flüssigkeit mittels Elektrophorese eine deutlich erkennbare Schwärzung der Platte an der erwähnten Stelle bestehen blieb, es gelang ihm nicht, nach dieser Methode zu einer annähernden optischen Reinheit zu gelangen. Bessere Ergebnisse erreichte er nach der anderen erwähnten Spring'schen Methode, bei der Reinigung durch Bildung schwerlöslicher Niederschläge erzielte er eine bedeutende Aufklärung der Lösung, aber er konnte den Eindruck des Lichtstrahles auf der Platte nicht ganz zum Verschwinden bringen.

W. Kangro schloß daraus, daß mittelst der Spring'schen Reinigungsmethoden sich bei Benutzung empfindlicherer Hilfsmittel zur Erkennung schwacher Trübungen optisch leere Flüssigkeiten nicht erhalten lassen.

Die Resultate der Kangro'schen Arbeit stellten also die Folgerungen von W. Spring insofern in Zweifel, als es nach den Ergebnissen der photographischen Methode unentschieden blieb, ob die mit ihr feststellbare Trübung tatsächlich auf die Moleküle oder Molekülaggregate oder auf nicht zum System gehörige Schmutzteilchen zurückzuführen sei.

¹⁾ W. Kangro, Zeitschr. f. physik. Chem. 87, 257 (1914) weitere Literatur in dieser Arbeit.

3. Zwei Hilfsmittel gibt es, die W. Kangro bei seinen Versuchen zur Lösung dieses Problems nicht mit herangezogen hatte, die Ultramikroskopie und die Ultrafiltration. Es entsteht daher die Frage, was sich unter Zuziehung dieser beiden Hilfsmittel zur Entscheidung des vorliegenden Problems beitragen läßt.

Ultramikroskopische Methoden.

4. Das Ultramikroskop bietet eine doppelte Hilfe. Zunächst ermöglicht es ein kritischeres Beurteilen eines etwa vorhandenen Trübungseffektes nach folgender Ueberlegung.

Nur ein sehr kleiner Raumteil wird bei der ultramikroskopischen Betrachtungsweise von einem intensiven Strahl durchsetzt, und seine Wirkung wird unter starker Vergrößerung durch ein Mikroskop beobachtet. Dadurch läßt sich in vielen Fällen der Tyndallkegel in ein Band aus einzelnen hellen Punkten auflösen, deren Abstand sich ungefähr berechnen läßt. Ergeben sich hierbei Abstände von einer wesentlich höheren Größenordnung, als den molekularen Dimensionen entspricht, so wird man von vornherein es schon als höchst unwahrscheinlich erachten, daß diese Teilchen Polymolekeln oder Molekülaggregaten in so weiter Entfernung zugeschrieben werden könnten.

Sodann aber läßt sich ein so kleines Volumen, wie es für diese Untersuchungen benötigt wird, viel leichter reinigen und rein erhalten als Gefäße von solcher Größe, wie man sie zur direkten Betrachtung des Tyndallphänomens braucht und wie sie W. Kangro benutzt hat.

5. Die Theorie des Mikroskops besagt, daß nur solche Gebilde geometrisch ähnlich abgebildet werden können, die größer sind als die Wellenlänge des benutzten Lichtes und deren Abstände größer als etwa eine halbe Lichtwellenlänge sind. Bei intensiver seitlicher Beleuchtung im Dunkelfeld läßt sich jedoch auch das Vorhandensein kleinerer Teilchen dadurch feststellen, daß beim mikroskopischen Betrachten unter den genannten optischen Bedingungen entweder einzelne Teilchen oder ein diffuser Kegel sichtbar wird (Prinzip der Ultramikroskopie).

Benutzt wurde zu den folgenden Untersuchungen das Spaltultramikroskop der Firma Carl Zeiß, Jena, nach Siedentopf und Zsigmondy, das sich besonders gut für Versuche mit Flüssigkeiten eignet. Das für den vorliegenden Zweck Wichtigste seiner Einrichtung sei kurz beschrieben.

Ein sehr intensives Lichtbündel wird durch ein paar Linsen und einen Präzisionsspalt in eine kleine Kammer geleitet, die mit Zufluß-

und Abflußrohr versehen ist und am Ende des Zuflußrohres einen Glockentrichter trägt — die sog. Küvette. Die Kammer selbst besitzt zwei kleine Fensterchen, eins zum Durchlassen des Strahles und ein ebensolches senkrecht dazu zum Betrachten durch ein Mikroskop. Im übrigen ist die Kammer zwecks Erzielung eines guten Dunkelfeldes geschwärzt.

6. Bei meinen Untersuchungen am Ultramikroskop habe ich nach zwei verschiedenen Methoden gearbeitet, nach einer statischen und einer kinetischen. Bei der statischen Methode, die man sonst vorwiegend anwendet, wird das Küvettenende verschlossen und die eingefüllte Flüssigkeit in ruhendem Zustande betrachtet. Bei der kinetischen Methode läßt man durch Verstellen einer Schraubklemme am Küvettenende die Flüssigkeit mit einer passenden Geschwindigkeit vorbeiströmen. Hierbei bekommt man viel größere Volumina zu Gesicht, so daß diese Methode der anderen in dem Falle bedeutend überlegen, aber auch nur dann anwendbar ist, wenn die Konzentration der leuchtenden Teilchen eine sehr geringe ist.

Ähnliche Untersuchungen, gleichfalls mit dem Spaltultramikroskop, aber an festen Körpern haben R. Lorenz und W. Eitel¹⁾ angestellt. Sie geben an, Bleichloridkristalle, die gewöhnlich einen deutlichen Tyndallkegel zeigen, durch besondere Methoden soweit gereinigt zu haben, daß der erwähnte Kegel verschwand. Jedoch lassen sich aus diesem Befund auf Flüssigkeiten keine Schlüsse ziehen, da nach den heutigen Anschauungen die Konstitution der festen und flüssigen Körper weitgehend verschieden ist.

A. Versuche nach der statischen Methode.

7. Die Erscheinungen, die man beim Betrachten der in die Küvette eingefüllten Flüssigkeiten bei ruhendem Zustande beobachtet, sind etwa die folgenden:

Größere, in einer Flüssigkeit verteilte Niederschläge zeigen größere, unregelmäßig geformte, nicht sehr lichtstarke Figuren oder auch kleinere hellere Fleckchen von nicht kreisrunder Gestalt.

Das Hauptanwendungsgebiet der Ultramikroskopie liegt bekanntlich bei Teilchen von kolloidem Zerteilungsgrade. Die Erscheinungen, welche man bei diesen Systemen beobachtet, sind meist so charakteristisch, daß man auf Grund eines positiven ultramikroskopischen Befundes vielfach entscheiden kann, ob ein gegebenes System kolloide

¹⁾ R. Lorenz und W. Eitel, Zeitschr. f. anorg. Chem. 91, 43 (1918).

Zerteilung besitzt. Aus negativen Befunden dürfen keine Schlüsse auf den Dispersitätsgrad gezogen werden (siehe weiter unten).

Nicht solvatisierte Kolloide, also hauptsächlich die Suspensoide, zeigen, falls sie nicht allzuhoch dispers und allzu konzentriert sind, ein Band von einzelnen helleuchtenden, durch dunkle Zwischenräume getrennten Pünktchen, die in Brown'scher Bewegung begriffen sind. Die einzelnen Lichtflecke sind dabei sehr klein und kreisrund. Bei sehr kleinem Teilchendurchmesser werden diese Punkte lichtschwächer, und wenn sie dicht genug gelagert sind, vermag man unter Umständen nur ein homogenes, trübes, lichtschwaches Band zu erkennen; bei Grenzsystemen zwischen kolloiden und molekulardispersen Gebilden bleibt die Erscheinung ganz aus.

Doch ist es der seltenere Fall, daß ein solches homogenes Band auf ein besonders hochdisperses, nicht solvatisiertes Suspensoid zurückzuführen ist. Denn die typischen solvatisierten Emulsoide zeigen gleichfalls einen unauflösbaren Kegel, auch wenn sie verhältnismäßig nicht sehr fein zerteilt sind, wie aus den Ergebnissen der Kolloidchemie hervorgeht. Der Grund hierfür ist der, daß man ein optisch auflösbares Band nur dann erwarten kann, wenn ein gewisser optischer Unterschied zwischen den einzelnen Teilchen und dem Dispersionsmittel besteht. Dieser Unterschied aber wird mit zunehmender Solvation immer schwächer, so daß ein stark solvatisiertes Teilchen sich nicht mehr genügend von seiner Umgebung abzuheben vermag. So zeigt z. B. eine durch kurzes Erhitzen nur „angekleisterte“ Kartoffelstärkelösung, die sogar noch freiwillig sedimentiert, unter dem Ultramikroskop mitunter einen gleichmäßig weißlich-grauen, unauflösbaren Lichtkegel¹⁾.

Dieses von den Teilchen seitlich ausgestrahlte Trübungslicht — das Opaleszenzlicht — erweist sich bei Betrachtung durch einen Nikol als weitgehend polarisiert. Das Vorhandensein von Polarisation kann daher zur Unterscheidung von einer anderen Art ausgesandtem Lichte, dem Fluoreszenzlicht, dienen. Im Gegensatz zum Opaleszenzlicht ist das Fluoreszenzlicht also nicht polarisiert und kann daher mit Hilfe eines Nikols leicht von jenem unterschieden werden. In vorliegender Arbeit ist nur von dem Opaleszenzlicht die Rede.

Bei molekular gelösten Stoffen und bei reinen Flüssigkeiten, insbesondere bei Wasser, schien es nach W. Kangro's Schlußfolgerungen als zweifelhaft, ob dieselben im Prinzip optisch leer seien. Insbesondere

¹⁾ Siehe Wo. Ostwald und P. Wolski, Kleines Praktikum der Kolloidchemie (Dresden 1920), 54.

zur Entscheidung dieser Frage wurden folgende ultramikroskopischen und Ultrafiltrationsversuche angestellt.

8. Schon ohne weitere Hilfsmittel gibt hierüber die ultramikroskopische Betrachtung eine gewisse Auskunft. Wenn man nämlich, wie gewöhnlich, den Ausfluß der mit Wasser gefüllten Küvette verschließt, also nach der statischen Methode arbeitet, sieht man in den allermeisten Fällen nach meinen Schätzungen bei mehr als 90 Proz. aller Fälle nichts. Dies Ergebnis erscheint zunächst sehr befremdlich, da dasselbe Wasser direkt in das Strahlenbündel gehalten, eine deutlich erkennbare Erhellung der vom Lichte getroffenen Teilchen zeigt. Eine eingehendere Betrachtung aber klärt den anscheinend bestehenden Widerspruch.

In dem Okular des Mikroskops befindet sich ein Netz aus 3.6 Quadraten, und nach den Angaben der Firma Zeiß¹⁾ entspricht der Seitenlänge eines solchen Quadrates eine wahre Länge von 0,009 mm. Die Oeffnung des Präzisionsspalt es hat die Form eines Rechteckes dessen Seiten man in gewissen Grenzen vergrößern und verkleinern kann. Bei einer Seite kann man die Oeffnung am Schraubenkopf des Spaltes ablesen, die Länge der anderen erkennt man dann nach Drehen des Spaltes in einer vertikalen Ebene um 90° an der im Mikroskop sichtbaren Strahlbreite. Bei vorliegenden Versuchen war die Spaltöffnung quadratisch, und zwar auf Nr. 30 eingestellt. Die Strahlbreite hatte im Okular die Länge von fünf Netzquadratseiten gleich 0,045 mm, seine Länge war etwa gleich 36 Netzquadratseiten gleich 0,32 mm. Das ganze, vom Lichtstrahl durchsetzte Volumen, das mikroskopisch zur Betrachtung gelangt, ist demnach $0,045 \cdot 0,045 \cdot 0,32 = 0,00065$ cbmm, vorausgesetzt, daß man wirklich die Teilchen des ganzen Volumens zu sehen bekommt. Da dies, wie weiter unten beschrieben wird, bei der benutzten Spaltöffnung annähernd der Fall ist, so ist der wirklich gesehene Teil des Lichtstrahles gleich diesem Volumen.

Nun kann man abschätzen, daß beim Ansehen des ultramikroskopischen Bildes des destillierten Wassers in ruhendem Zustande in allerhöchstens 10 Proz. aller Fälle ein leuchtender Punkt zu sehen ist. Er wird also im günstigsten Falle in einem Volumen von der Größenordnung 0,0065 cbmm beobachtet werden. Dies Volumen entspricht einem Würfel von 0,18 mm Kantenlänge. Der Abstand der einzelnen Teilchen, z. B. in der Mitte dieser Würfel gedacht, wäre dem-

¹⁾ Wie aus der Druckschrift „Ultramikroskopie für Kolloide“ der Firma hervorgeht.

nach größer als 0,18 mm; das ist aber mindestens gleich dem 10-fachen der Größe eines mittleren Moleküls. Danach erscheint es schon als höchst unwahrscheinlich, daß etwa Polymolekeln oder Molekülaggregate die beobachteten Lichtfleckchen hervorrufen könnten, da Moleküle oder Molekülaggregate viel kleinere Abstände haben müssen.

Dieses Resultat steht aber in keinem Gegensatz zu der Erscheinung bei der makroskopischen Betrachtung des Tyndallphänomens. Denn hierbei muß das Lichtstrahlbündel zwecks deutlichen Sehens mindestens den Querschnitt von 1 qmm haben, und bei einiger etwaigen Länge von 1 cm würde sein Volumen 10 cbmm groß sein, also nach obiger Annahme etwa 1500¹⁾ Teilchen enthalten. Diese Anzahl Teilchen würde man längs eines schmalen Rechtecks von 1 mm und 10 mm Seitenlänge, also von 10 qmm Inhalt sehen. Auf jeden Quadratmillimeter Sehfläche würden 150 Teilchen kommen, ihr scheinbarer Abstand wäre gleich etwa 0,08 mm, was mit dem Auge nicht mehr unterschieden werden kann. In Wirklichkeit kommen bei der direkten Betrachtung des Tyndallkegels noch größere Volumina zur Anwendung, da schon ein Strahlenbündel von 1 qmm Querschnitt reichlich lichtschwach ist. Auch die in der Umgebung des Strahles gelegenen Teilchen empfangen durch Reflexion Licht und leuchten dadurch mit, so daß hierbei notwendigerweise das Bild eines mit dem Auge unauflösbaren Kegels entstehen muß.

Die gleichen Erwägungen wie für die subjektive Betrachtung gelten aber auch für die photographische Aufnahme eines Tyndallkegels von makroskopischen Dimensionen. Es ist daher nicht verwunderlich, daß W. Kangro mit dieser Methode so starke Effekte erzielt hat, da es sich hierbei um Summenwirkungen handelt²⁾.

9. Auch die elektrophoretische Reinigungsmethode W. Spring's läßt sich unter dem Ultramikroskop zur prinzipiellen Entscheidung der Frage, ob die Trübungserscheinungen des Wassers von Fremdstoffen herrühren, benutzen. Man kann die gewöhnliche Küvette des Ultramikroskops so herrichten, daß man die Wanderung kolloider Teile im elektrischen Ströme direkt im Mikroskop sehen kann, wie in dem uenerschiedenen „Kleinen Praktikum der Kolloidchemie“ von Wo. Ostwald und P. Wolski angegeben ist (Seite 69).

Zu diesem Zwecke wird an dem Ausflußrohr ein Stück weiteres, antrechtsiehendes Glasrohr angesetzt, so daß die Flüssigkeit aus der

¹⁾ Wenn ein Teilchen einem Volumen von 0,0065 cbmm entspricht, so enthält 1 cbmm $1:0,0065 =$ etwa 150 Teilchen

²⁾ Siehe auch Wo. Ostwald, Die Welt der vernachlässigten Dimensionen (1. Auflage), 188.

Küvette nicht ausfließen kann. Von beiden Seiten werden nun dünne Metalldrähte bis dicht an den mittleren Teil der Kammer herangeschoben, so daß die Enden etwa 5 mm voneinander entfernt sind, und mit den Polen einer 10 Volt-Gleichstromleitung verbunden. Bei Schließen des Stromes sieht man bei Kolloiden, die ohne Stromdurchgang eine große Anzahl leuchtender Punkte zeigen, die einzelnen Teilchen eine einseitige Bewegung annehmen, deren Geschwindigkeit sich mit Annäherung der Drahtenden und der angelegten Spannung vergrößert.

Bei längerem Stromdurchgang pflegt das Kolloid zu koagulieren. Man sieht dann häufig, z. B. sehr schön bei Silber- oder Silberjodid-solen, wie nach einer sekundenlangen, einseitigen Bewegung größere, unregelmäßig gestaltete, nicht sehr lichtkräftige Flocken auftreten — das typische Aussehen eines grobdispersen, also koagulierten Kolloids. Bald darauf aber wird das Gesichtsfeld völlig dunkel, es sind keinerlei Teilchen mehr zu erkennen, da der Strom die Körperchen aus dem Gesichtskreis entführt hat. Es ist also zum mindesten in einem elektrischen Felde eine optisch leere Lösung darstellbar.

Die elektrophoretische Methode bildet schon einen gewissen Uebergang zu der kinetischen, weil hier die einzelnen Teilchen in der Bewegung zur Betrachtung gelangen; sie ist hier aber mit Rücksicht darauf, daß das Dispersionsmittel als der Träger der fraglichen Erscheinung sich in ruhendem Zustande befindet, zu den statischen Methoden gezählt.

B. Versuche nach der kinetischen Methode.

10. Man kann die Konzentration der in einem bestimmten Volumen sichtbaren leuchtenden Teilchen — die Trübungszahl — genauer nach der kinetischen Methode bestimmen. Wie vorhin erwähnt, sieht man in der mit destilliertem Wasser gefüllten Küvette bei geschlossener Ausflußöffnung durch das Ultramikroskop zunächst nichts. Läßt man aber durch Regulieren mittelst einer Schraubklemme am Küvettenende das Wasser langsam fließen, so sieht man die Teilchen in dem sonst völlig schwarzen Dunkelfeld einzeln sich nach einer Richtung hin bewegen und kann die in einer bestimmten Zeit ins Gesichtsfeld gelangten Teilchen zählen.

Um vergleichbare Zahlen zu erhalten, muß man dann entweder mit immer derselben Geschwindigkeit fließen lassen. Einfacher ist es, die Zeit festzustellen, innerhalb der eine bestimmte Anzahl Teil-

chen (50 oder 100) ins Gesichtsfeld gelangt und dann darauf die Anzahl der Tropfen zu zählen, die in derselben Zeit aus dem Küvettenausfluß abtropfen. Man kann so die Anzahl Teilchen berechnen, die in 1 ccm ausgeflossener Wassermenge sichtbar werden.

Diese Teilchenzahl muß bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten natürlich dieselbe bleiben. Jedoch kann man die Geschwindigkeit nicht beliebig variieren. 3 bis 15 Sekunden für 1 Tropfen bilden etwa die beiden Grenzen. Bei größerer Geschwindigkeit kann man nicht alle Teilchen zählen, bei kleinerer aber bleiben die einzelnen Teilchen zu lange im Gesichtsfeld, so daß das Auge geblendet und damit unempfindlich wird. Innerhalb der oben angegebenen Geschwindigkeitsgrenzen aber bleibt die Trübungszahl im wesentlichen konstant.

Man zählt also z. B. 100 Teilchen in 50 Sekunden und darauf die am Küvettenende in 50 Sekunden austretenden Tropfen, etwa 4, und erhält somit 100 Teilchen bei 4 Tropfen, also 500 Teilchen bei 1 ccm ausgetretener Flüssigkeit. Läßt man schneller fließen, so zählt man 100 Teilchen in etwa 15 Sekunden, darauf in 15 Sekunden 4 Tropfen, so daß man wiederum 500 Teilchen bei 1 ccm erhält.

Aehnliche Versuche habe ich sehr häufig gemacht und stets gefunden, daß die Zahl bei oben angegebenen Geschwindigkeiten innerhalb der Fehlergrenzen, die allerdings etwa 20 Proz. beim Auszählen betragen, konstant bleibt.

11. Da man nur einen Bruchteil der ausgeflossenen Flüssigkeitsmenge ins Gesichtsfeld bekommt, so muß man, um zu der wahren Trübungszahl (Teilchenzahl in 1 ccm) zu gelangen, die erhaltene Zahl noch mit einem Faktor k multiplizieren, welcher angibt, wievielfach größer der Querschnitt im Innern der Kammer, als der senkrechte Querschnitt des vom Beobachter erschaute lichterfüllten Raumes ist, und erhält so die Anzahl Teilchen in 1 ccm.

Die vertikale Ausdehnung des Strahlquerschnitts, die bei quadratischer Spaltöffnung gleich der im Mikroskop sichtbaren Strahlbreite ist, ist im allgemeinen größer als die Dicke der Schicht, innerhalb derer das Mikroskop noch das Vorhandensein von Teilchen anzeigt. Man bekommt nicht alle in der ganzen Tiefe befindlichen Teile mit dem Mikroskop zu Gesicht, da das Mikroskop nur auf eine dünne Schicht einstellbar ist. Wird jedoch der Strahl durch den Spalt genügend schmal gemacht, dann wird die vertikale Ausdehnung des Strahlquerschnitts, innerhalb dessen noch alle Teilchen zu sehen sind, gleich der im Mikroskop sichtbaren Strahlbreite. Alle Teilchen, die

zur Wahrnehmung gelangen fließen dann durch den ganzen Querschnitt

12. Daß bei den vorliegenden Versuchen die Spaltöffnung eng genug eingestellt war, ergeben folgende Versuche. Es wurde in drei Versuchsreihen der Zusammenhang zwischen horizontaler Spaltöffnung, ablesbar in irgendeinem Maß am Schraubenkopf, und im Mikroskop sichtbarer Strahlbreite, ferner zwischen vertikaler Spaltöffnung und zählbarer Teilchenmenge bei einem verdünnten Kolloid nach der statischen Methode und bei destilliertem Wasser nach der kinetischen Methode gemessen. Das Kolloid, ein Silbersol, wurde zu diesem Zwecke so stark verdünnt, daß bei der sonst verwendeten quadratischen Spaltöffnung 30 im Durchschnitt 17 Teilchen im ganzen Feld zu zählen waren. Diese Konzentration gestattete nach meinen Versuchen die genaueste Auszählung. Bei vertikaler Spaltöffnung 15 waren dann 8 Teilchen zu zählen, während bei Vergrößerung über 30 hinaus die Teilchenzahl nicht wesentlich höher wurde. Die horizontale Spaltbreite blieb dabei unverändert auf 30.

Ein ähnliches Resultat lieferte die kinetische Methode, bei der destilliertes Wasser verwendet wurde. Es wurde die Zeit gemessen, in der bei jeder Spaltöffnung 50 Teilchen sichtbar wurden.

Alle diese Zusammenhänge sind in untenstehender Tabelle und Figur zusammengestellt.

Spaltöffnung bei a horizontal, bei b bis d vertikal. Andere Dimension = 30	Im Mikroskop sichtbare Strahlbreite in Netzquadrat längen	Anzahl sicht- barer Teilchen bei Silbersol in ruhem Zustand	Zeit in Sek., in der bei dest. Wasser 50 Teilchen in fließendem Zu- stande sichtbar werden	$300 \frac{l}{c} =$ d
a	b	c	d	
0—7	0	0	∞	0
10	1,0	3—5	150—300	1—2
15	2,0	7—9	90—110	2,5—3,5
20	3,3	9—11	45—70	4,5—6,5
25	4,1	12—14	33—45	7—9
30	5,1	15—17	29—37	8—10
35	6,3	16—18		
40	7,4	16—19	26—33	9—11,5
45	8,3	16—18		
50	9,5	15—19	24—38	8—12,5

Bei Vergrößerung über 40 wird das Ultrabild unklarer und deshalb schlechter auszählbar.

Fig. 1

Diese Messungen zeigen zunächst, daß die im Mikroskop sichtbare Strahlbreite und damit auch die sichtbare Teilchenzahl direkt proportional der horizontalen Spaltöffnung ist (Kurve a). Die Kurven b und d lassen sich schematisch so legen, daß sie aus je zwei geraden Aesten bestehen. Bei kleiner vertikaler Spaltöffnung, etwa bis 30, ist die gesehene Teilchenzahl auch direkt proportional der Spaltbreite, bei Vergrößerung über obiges Maß hinaus wird die Teilchenzahl aber nicht mehr größer, ein Beweis, daß das Mikroskop nur bei genügend kleiner vertikaler Spaltöffnung alle Teilchen zu Gesicht bringt. Diese optimale Spaltbreite ist bei allen Zählungen eingehalten worden.

Obenerwähnter Faktor k berechnet sich nun auf folgende Weise. Den Querschnitt der Kammer kann man auf etwa 4 qmm abschätzen. Die sichtbare Länge des Strahles war gleich etwa 36 Netzquadratseiten gleich etwa 0,32 mm, seine Tiefe, die gleich der sichtbaren Strahlbreite war, betrug 5 Netzquadratseiten gleich 0,045 mm; der senkrechte Querschnitt des Strahles war also gleich $0,045 \cdot 0,32 = 0,014$ qmm. Danach wird $k = \frac{4}{0,014} =$ etwa 290.

13. Ein viele Male von mir gemessenes Beispiel sind die Trübungszahlen von Leitungswasser und destilliertem Wasser. Leitungswasser hat die Trübungszahl $k \cdot 2000$ bis $k \cdot 5000$, gewöhnliches destilliertes Wasser $k \cdot 80$ bis $k \cdot 150$, Leitfähigkeitswasser etwa $k \cdot 90$. Beim Leitfähigkeitswasser scheinen die Teilchen weniger hell, und dies erklärt auch den Gegensatz zwischen seinem Verhalten und dem des gewöhnlichen destillierten Wassers bei der makroskopischen

Betrachtung des Tyndallkegels. Leitfähigkeitswasser scheint da bedeutend klarer. Die anderen Trübungszahlen sind zu sehr verschiedenen Zeiten und bei Wasser aus verschiedenen Behältern gemessen. Bei Versuchen mit Wasser aus demselben Gefäß betrugen die Abweichungen nicht über 20 Proz., also nicht mehr als die Fehler der Auszählmethode.

In destilliertem Wasser sind also bei 1 ccm ausgeflossener Flüssigkeit etwa 100 Teilchen zu zählen. Bei Berücksichtigung des Faktors k sind also in 1 ccm der Flüssigkeit etwa 29000 Teilchen enthalten, ihr Abstand wäre danach etwa 0,33 mm im Durchschnitt.

Aus diesen Versuchen folgt, daß das gewöhnliche Leitungswasser durch die Destillation in optischer Hinsicht bedeutend gereinigt wird, daß aber die wiederholte Destillation, der das Leitfähigkeitswasser unterworfen ist, kaum mehr eine Verbesserung in dieser Hinsicht bedeutet.

Da eine Destillation die Trübungszahl von $k \cdot 3000$ bis zu $k \cdot 100$ hat herunterdrücken können, so liegt der Schluß nahe, daß auch diese 100 Teilchen von nicht entfernten Fremdstoffen herrühren.

Das Verfahren der Ultramikroskopie läßt also nach beiden Methoden bei eingehender Prüfung den Schluß als berechtigt erscheinen, daß die im Wasser beobachtete Trübung bzw. die leuchtenden Pünktchen von Fremdkörperchen herrühren. Freilich beruht dieser Schluß noch zum Teil auf Rechnungen. Es erschien daher keineswegs überflüssig, noch eine andere Methode zu versuchen, die es vielleicht ermöglichte, optisch leeres Wasser tatsächlich herzustellen. Zu diesem Zwecke wurde noch zu der Methode der Ultrafiltration gegriffen.

Ultrafiltrationsmethoden.

A. Methodik.

14. Man versteht unter Ultrafiltration die Trennung von Teilchen kolloiden Zerteilungsgrades von solchen kleinerer Abmessungen. Von vornherein erschien daher dies Verfahren als ein besonders geeigneter Weg zur weiteren Reinigung von Flüssigkeiten. Vor allem auch das besonders blanke Aussehen von Ultrafiltraten kolloider Lösungen, welche erstere ja aus verdünnten Salzlösungen bestehen, deutet auf diesen Weg hin.

Allein die ersten Versuche in diesem Sinne schlugen völlig fehl. Schon bei der makroskopischen Betrachtung des Tyndallkegels solcher blanken Ultrafiltrate zeigte sich eine bedeutend stärkere Erhellung des vom Lichte getroffenen Teiles als beim destillierten Wasser. Dementsprechend zeigte eine ultramikroskopische Auszählung eines solchen Ultrafiltrats eine starke Vermehrung der Fremdkörperchen.

Dieses Ergebnis steht in gewissen Sinne im Einklang mit W. Spring. Er nennt das Resultat seiner Bemühungen, auf dem Wege der Filtration zu optisch leeren Flüssigkeiten zu gelangen, „bejammernswert“. Dieser stärkere optische Effekt liegt offenbar an Fäserchen oder ähnlichen festen Bestandteilen des Filtrierpapiers, die beim Filtrieren mit abgelöst werden und das Filtrat verunreinigen. Um diesen Einfluß festzustellen, habe ich gewöhnliches destilliertes Wasser durch einige Filterstoffe filtriert und die Trübungszahl dieser Filtrate durch Auszählen unter dem Mikroskop gemessen. Die Versuche ergeben folgende Trübungszahlen, die noch mit dem Proportionalitätsfaktor k zu multiplizieren sind:

Destilliertes Wasser, unfiltriert	90 — 110
Dasselbe, durch gewöhnliches Filtrierpapier	280 — 350
Ebenso durch Barytfilter	150 — 200
Leinenfilter	75 — 80
Taffetseide	75 — 80

Sodann wurden diese Filter 24 Stunden feucht stehengelassen, wobei sie trocken wurden. Nachdem nochmals durch sie filtriert wurde, waren obige Zahlen:

Gewöhnliches Filtrierpapier	2000 — 3000
Barytfilter	2000 — 3000
Leinenfilter	75 — 80
Taffetseide	75 — 80

Aus diesen Versuchen kann man entnehmen, daß Papierfilter auch als Ultrafilter für die Herstellung optisch leerer Lösungen ganz unbrauchbar sind. Sie bringen die Schmutzkonzentration der Lösungen auf ein Vielfaches; so zeigte ein längere Zeit gebrauchtes, unter Wasser gelagertes Ultrafilter etwa das 40fache der Trübungszahl des destillierten Wassers. Andere ähnliche Ultrafilter lieferten ähnliche Resultate. Versuche, die Kollodiumschicht an der Außenseite des Filters, statt, wie gewöhnlich, innen zu gießen, lieferten keine dichten Filter.

15. Nachdem auf diese Weise alle Versuche mit Papierfiltern fehlgeschlagen waren, fertigte ich solche aus Leinen und Seide an.

Gleichzeitig versuchte ich noch eine weitere Verbesserung. Bei obigen Filtrierversuchen war der Filtertrichter unmittelbar über dem Glockentrichter der Küvette befestigt, so daß das filtrierte Wasser nur eine kleine Luftstrecke zu durchfallen hatte. Da aber auch diese kleine Luftstrecke möglicherweise zu Verunreinigungen Anlaß geben konnte¹⁾, habe ich den Glockentrichter abschneiden und dafür einen

¹⁾ In der Tat hat es sich, wie noch berichtet werden wird, gezeigt, daß die Luft eine ganz erhebliche Rolle bei der optischen Reinheit spielt.

gewöhnlichen von 60° Öffnung anblasen lassen. Das Ultrafilter wurde in diesen Trichter möglichst dicht eingelegt, so daß das Filtrat bis zur ultramikroskopischen Betrachtung nicht mehr mit Luft in Berührung kam.

16. Es sei hier kurz auf die Herstellung der gewöhnlichen Papierultrafilter nach Wo. Ostwald¹⁾ eingegangen. Als filtrierende Schicht dient durch Wasser koaguliertes Kollodium. Man geht dabei von einer gewöhnlichen pharmazeutischen vierprozentigen Lösung aus, die das Kollodium in einem Gemisch von Alkohol und Aether im Verhältnis 1:7 gelöst enthält. Zur Herstellung dünnerer Lösungen wird dann diese Lösung mit Alkohol und Aether im angegebenen Verhältnis verdünnt. Mit solchen zwei- bis vierprozentigen Kollodiumlösungen werden angefeuchtete Papierfilter zweimal bei etwa 30° innen ausgegossen und dann durch Eintauchen in Wasser koaguliert. Die so hergestellten Ultrafilter „laufen“ verhältnismäßig schnell und sind dabei gegen mechanische Beanspruchungen sehr widerstandsfähig.

17. Dieses Verfahren läßt sich jedoch auf Leinen- oder Seidenfilter nicht anwenden, weil bei dünneren Lösungen die Filter sich nicht dicht erhalten lassen, bei stärkeren aber fast undurchlässig werden. Da man schon bei Papierfiltern dünnere Kollodiumlösungen verwenden kann, wenn man das Verhältnis von Alkohol zu Aether zugunsten des Alkohols ändert, so habe ich versucht, auch die Leinen- und Seidenfilter mit möglichst ätherfreien Kollodiumlösungen zu imprägnieren.

Als Ausgangsmaterial verwandte ich die Zelloidinwatte von Schering, die in einer Tafel von 136 g Gewicht 40 g Kollodium und den Rest an Alkohol enthalten sollte, aber stark nach Aether roch. Dieses Präparat soll sich nach beigegebener Druckschrift in beliebigen Mischungen von Alkohol und Aether lösen, ist aber nach Ueberschichten mit Alkohol allein auch nach mehreren Tagen anscheinend unverändert. Dagegen geht es mit verhältnismäßig kleinen Mengen Aether innerhalb weniger Stunden in eine schwerbewegliche gallertartige Masse über, die sich nunmehr bei besonderer Arbeitsweise mit beliebigen Mengen Alkohol verdünnen läßt. Man verfährt dabei so, daß man eine abgewogene Menge zerkleinerter Zelloidinwatte mit der gleichen Gewichtsmenge Aether überschichtet und bis zur völlig homogenen Mischung stehen läßt. Schütteln beschleunigt

¹⁾ Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. 22, 72, 143 (1913). Siehe auch Wo. Ostwald und P. Wolski, Kleines Praktikum der Kolloidchemie (Dresden 1920), 24; ferner Wo. Ostwald, Die Welt der vernachlässigten Dimensionen (4. Aufl.), 187

den Mischungsvorgang nicht merklich. Diese gallertartige Masse wird nun mit geringen Mengen Alkohol verrieben. Wenn das Ganze wieder homogen geworden ist, können allmählich weitere Mengen Alkohol zugegeben werden. Ist die Masse erst flüssiger geworden, kann sie leicht mit mehr Alkohol verdünnt werden. Eine so hergestellte vierprozentige Kollodiumlösung enthält Alkohol und Aether im Verhältnis 6:1 (statt 1:7), eine zweiprozentige im Verhältnis 13:1 und eine einprozentige im Verhältnis 28:1.

Mit diesen stark alkoholischen Lösungen erhält man Filter, die im Vergleich zu den mit gleichstarken pharmazeutischen hergestellten schneller laufen, besonders da man hier auch bei höherer Temperatur (bis zu 70°) gießen kann. Vor allem aber kann man hier bedeutend dünnere Lösungen benutzen. Während mit einer pharmazeutischen zweiprozentigen Lösung gegossene Ultrafilter gegen hochdisperse Kolloide, wie Kollargol, nicht mehr dicht zu sein pflegen, lassen sich mit einer einprozentigen alkoholischen Lösung bei einiger Vorsicht leicht auch gegen Kollargol dichte Filter erhalten, die verhältnismäßig sehr schnell laufen. Ein großer Nachteil dieser Filter ist aber der, daß sie gegen mechanische Beanspruchungen sehr wenig widerstandsfähig sind, überhaupt kaum, ohne undicht zu werden, aus dem Trichter genommen werden können, während die gewöhnlichen Ultrafilter in dieser Hinsicht sehr viel mehr aushalten. Weitere Einzelheiten der Methodik werden noch in den folgenden Abschnitten mitgeteilt werden.

B. Ultrafiltration von Wasser.

18. In der angegebenen Weise habe ich zunächst ein Filter aus einem alten Stück Taffetseide in dem Trichter der Küvette selbst gegossen. Das Filter erwies sich als völlig ultradicht gegen Kollargol das Teilchen von etwa 40 $\mu\mu$ Durchmesser enthält.

Auch dieses Filter lieferte bald nach der Herstellung unter dem Ultramikroskop ein sehr stark verunreinigtes Wasser. Da diese Verunreinigungen aber durch lose anhaftende Kollodiumteilchen verursacht sein konnten¹⁾, habe ich einige Tage durch die so hergerichtete Küvette andauernd filtriert, um solche Teilchen zu entfernen. Ich erhielt dabei ein Wasser, das bald nur 25, später nur noch sieben leuchtende Teilchen bei 1 ccm ausgetrömter Flüssigkeitsmenge erkennen ließ.

¹⁾ Bekanntlich läuft bei jedem neu hergestellten Ultrafilter zunächst etwas kolloid dispergiertes Kollodium ab. Siehe Wo. Ostwald, loc. cit.

Hierbei war noch eine Schwierigkeit zu überwinden. Die Auslaufgeschwindigkeit durfte nicht zu groß werden, weil sonst aus dem dicht im Kuvettentrichter liegenden Filter mehr Flüssigkeit angesaugt wurde, als filtrieren konnte. Es wurde dadurch Luft zwischen Trichter und Filter hindurchgesaugt, die den stetig langsam fließenden Strom unregelmäßig hemmte und viel optischen Schmutz mit sich führte. Durch genügend langsames Fließenlassen (1 Tropfen in 10 Sekunden) wurde dies vermieden.

Ich stellte noch einige Untersuchungen mit Kolloiden und mit Salzlösungen an, die durch dieses Filter filtriert waren; deren Ergebnis wird weiter unten beschrieben. Leider wurde dies Filter bald darauf durch Austrocknen undicht und damit unbrauchbar, so daß ich nicht mehr feststellen konnte, ob durch weiteres Filtrieren die Trübungszahl noch verkleinert werden konnte.

19. Nachdem dieses Filter durch Auskochen mit verschiedenen Reagentien gereinigt war, wollte mir ein Neuguß, auch mit einer zweiprozentigen, alkoholischen Lösung nicht mehr gelingen. Ebenso erwies sich die jetzt käufliche Taffetseide als unbrauchbar. Versuche mit Leinen- oder ähnlichen Seidenstoffen von jetziger Qualität waren gleichfalls auch mit zweiprozentiger alkoholischer Kollodiumlösung erfolglos.

Ich glaubte dies auf eine verschiedene Art der vorhandenen Imprägnierung zurückführen zu müssen, und versuchte daher, verschiedene Leinen- und Seidenfilter vor dem Gießen mit einer Kartoffelstärkelösung, wie bei Wäsche üblich, zu stärken. Ich erhielt danach mit einprozentiger alkoholischer Lösung dichte Filter. Allerdings war das hierdurch filtrierte Wasser reichlich trübe und es bedurfte eines mehrere Tage andauernden Filtrierens, zur Trübungszahl des destillierten Wassers zu gelangen. Erst nach einer Woche Filtrierens war die Teilchenzahl kleiner als diese, ich gelangte zu Filtraten von der Trübungszahl k. 50 bis k. 25, eine weitere Verbesserung wollte mir nicht gelingen, zumal diese Filter allmählich nach Auswaschen der Stärke undicht wurden. Allerdings scheint auch dieses Ausbleiben des angestrebten Effektes nur ein Beweis für die Richtigkeit der Annahme, daß Wasser an sich optisch leer ist, zu sein. Denn wenn es gelingt, die an und für sich sehr kleine Trübungszahl des destillierten Wassers, im Mittel k. 100 auch nur bis auf k. 25, in einem Falle sogar k. 7 herunterzudrücken, so ist es überaus wahrscheinlich, daß man bei Verfeinerung der Methoden allmählich bis zu 0 kommen würde.

20. Erst als ich nochmals in den Besitz eines Stückes der vorhin erwähnten Taffetseide gelangte, gelang es mir, dies Ergebnis noch weiter zu verbessern. Ich erhielt mit diesem Stoff und einer einprozentigen alkoholischen Kollodiumlösung, ohne vorheriges Stärken, ein ultradichtes Filter, das nach 2 Tagen Filtrierens nur noch 25, nach $2\frac{1}{2}$ Tagen nur noch 15 Teilchen erkennen ließ. Nach Ablauf des dritten Tages war aber trotz angespannten Sehens während 5 Minuten kein einziges Teilchen mehr wahrzunehmen. Die Ausflußgeschwindigkeit war hierbei im Mittel 1 Tropfen in 8 Sekunden, so daß in 5 Minuten etwa 2 ccm hindurchgegangen waren. Ein längeres Beobachten strengte das Auge erheblich an, erschien auch zwecklos; statt dessen habe ich zu verschiedenen Zeiten das minutenlange Beobachten durch das Mikroskop wiederholt, mit dem gleichen Erfolg völligen Ausbleibens jeglicher Erscheinung. Um einer subjektiven Täuschung hierbei zu entgehen, habe ich mir von anderen Beobachtern die Richtigkeit des wahrgenommenen Ergebnisses bestätigen lassen.

Man kann nun gegenüber diesen Befund den gewichtigen Einwand erheben, daß während des langen Filtrierens möglicherweise die Einstellung des Ultramikroskops sich verschoben habe oder ein anderer unbekannter Fehler aufgetreten sei, und daß somit das angegebene Ergebnis vorgetäuscht sei. Dieser Einwand ist um so schwerwiegender, als ein „negativer“ Befund wie der vorliegende in ganz besonderer Weise gesichert werden muß, um einwandfrei zu sein. Daß es auf die geschilderte Weise tatsächlich gelingt, optisch leeres Wasser herzustellen, läßt sich in sehr überzeugender Weise folgendermaßen nachweisen.

Wie oben erwähnt, bringen beim Filtrieren mitgerissene Luftblasen viel optischen Schmutz mit. Dieser Umstand läßt sich nun sehr schön benutzen, um die Richtigkeit der optischen Einstellung zu kontrollieren.

Durch Tieferlegen der Ausflußöffnung konnte auf das Filter eine Saugwirkung ausgeübt werden. Auf diese Weise konnten nach Belieben Luftblasen zwischen Filter und Trichter angesaugt werden. Sowie nun eine solche Luftblase die Küvettenkammer, beziehungsweise das Gesichtsfeld durchlaufen hatte, trat sofort eine reichliche Anzahl leuchtender, sich bewegender Punkte auf. Es dauerte danach ungefähr eine Stunde, bis die von der Luftblase hereingebrachten Teilchen verschwunden waren, mit anderen Worten also wieder optisch leeres Wasser vorlag.

Dieser Vorgang läßt sich beliebig oft wiederholen. Jede Luftblase bringt also eine reichliche Menge von optischem Schmutz in das Ultrafiltrat, dessen Sichtbarkeit die Richtigkeit der mikroskopischen Einstellung zeigt.

21. Durch das Gelingen dieser Versuche, insbesondere des letzteren, erachte ich den Beweis für die Existenzfähigkeit optisch leeren Wassers für erbracht. Größere Mengen hiervon herzustellen, habe ich nicht unternommen, weil schon die ultramikroskopische Untersuchung auf sehr große Schwierigkeiten hierbei hindeutete. Wenn schon ein paar Luftblasen eine so starke Verunreinigung bedingen, so ist es selbstverständlich, daß bei der Herstellung größerer Mengen optisch leeren Wassers diese Fehlerquelle eine noch viel größere Rolle spielen muß. Vor allem aber hätte das Gelingen der Herstellung größerer Mengen zur Entscheidung des erwähnten Problems nichts Neues mehr liefern können. An der theoretischen Möglichkeit aber kann jetzt nicht mehr gezweifelt werden.

C. Ultrafiltration anorganischer Lösungen.

22. Nach diesem Ergebnis kann man nun auf sichererem Boden der Frage näher treten, ob molekulargelöste Stoffe in irgendeiner Konzentration, sowie reine Flüssigkeiten ein Trübungsphänomen aufweisen können. Wir wissen, daß Kolloide, selbst in sehr großen Verdünnungen einen ausgesprochenen Trübungseffekt im allgemeinen zeigen, während man bei molekulargelösten Stoffen bei der direkten Betrachtung des Tyndallkegels bedeutend kleinere Effekte wahrnimmt. Allerdings waren diese Trübungen vielfach stärker als die des destillierten Wassers und es erschien daher wahrscheinlich, daß sie von stärker beigemengten Fremtteilchen herrührten. Hier haben schon W. Kangro's Versuche gezeigt, daß in den meisten Fällen die Trübung mittelst Reinigung durch Absitzenlassen eines Niederschlags auf das Maß des destillierten Wassers herabgesetzt werden konnte.

Ich untersuchte ultramikroskopisch von anorganischen Salzen, Säuren und Basen fast alle die gewöhnlichen Reagentien, die in einem chemischen Laboratorium üblich sind, und zwar in den verschiedensten Konzentrationen. Das Ergebnis war bis auf einige Ausnahmen, von denen weiter unten die Rede sein wird, sehr einfach. Unfiltriert zeigten diese Lösungen meist Trübungszahlen von der Größenordnung des destillierten Wassers. Diejenigen, die höhere Zahlen zeigten, wurden, wie auch ein großer Teil jener klaren, durch verschiedene Filter gegeben. Sie zeigten sämtlich bis auf die erwähnten Ausnahmen

Trübungszahlen von der Größenordnung des betreffenden Filterstoffes oder sie konnten durch Ultrafiltrieren durch ein Seidenfilter ganz zum Verschwinden gebracht werden.

Im besonderen ist auch eine 20prozentige Kaliumbromidlösung, von der W. Spring selbst angegeben hatte, daß sie sich bei seinen Untersuchungen als weitgehend trüb erwiesen hätte, nach sorgfältiger Filtration durch ein Seidenultrafilter untersucht worden. In Uebereinstimmung mit W. Kangro's Versuchen, bei denen die Kaliumbromidlösung sich ebenso schwach getrübt gezeigt hatte wie die anderen Salzlösungen, ergab die ultramikroskopische Betrachtung eine völlig optisch leere Lösung.

23. Bei einigen Salzlösungen zeigten sich jedoch zunächst stärkere Trübungserscheinungen. Vor allem die Chloride sehr schwacher Basen, wie Ferrichlorid und Aluminiumchlorid, aber auch eine Kalziumchloridlösung, die schon makroskopisch nicht ganz klar erschien, zeigten, selbst durch Barytfilter filtriert, bedeutend stärkere Trübungsphänomene als destilliertes Wasser. Bei näherer Prüfung erwies sich jedoch, daß diese Trübungen durch ein paar Tropfen Säure zum Verschwinden gebracht werden konnten. Dies gab auch die naheliegende Erklärung, daß es sich bei diesen Lösungen um eine hydrolytische Zersetzung des Salzes handelt, daß also diese Trübungen durch kolloid ausgeschiedenes Hydroxyd hervorgerufen werden.

24. Eine besondere Schwierigkeit trat noch bei gesättigten Lösungen sehr stark löslicher Stoffe auf. Es sind dies meist sehr visköse ölige Flüssigkeiten, die wegen großer Dichte und Viskosität Verunreinigungen schwer absitzen lassen. Auch gaben diese Stoffe nach dem Filtrieren durch gewöhnliche Filter Trübungszahlen, die erheblich größer waren als dem betreffenden Filter sonst eigentümlich war. Auf diese Erscheinung wird unten bei Besprechung der Versuche mit Zuckerlösungen noch eingegangen werden.

Insbesondere erwähnt sei, daß eine konzentrierte Zinkchloridlösung, die äußerlich sehr trüb ist, wahrscheinlich durch kolloid ausgeschiedenes Zinkhydroxyd, auf ein Tyndallphänomen nach Ultrafiltrieren nicht untersucht werden konnte, da sie Zellulose, das heißt sowohl Filtrierpapier als auch Kollodium angreift und auflöst.

D. Ultrafiltration organischer Flüssigkeiten.

25. Es wurde ferner eine Reihe reiner organischer Flüssigkeiten auf eine etwa vorhandene Trübungserscheinung untersucht, z. B. einige Alkohole, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Chloroform. Die Beobachtung

war hier schwieriger, weil diese Stoffe mehr oder weniger gute Lösungsmittel für Picein sind, mit dem die Fenster der Kuvettenkammer gekittet sind. Ein Ultrafiltrieren konnte hierbei auch nicht stattfinden, weil diese Stoffe auch Kollodium lösen, wodurch das Filter undicht und eine Trübung vorgetäuscht werden würde, die von gelösten Kollodiumteilchen oder von nicht zurückgehaltenen Fremdstoffen herrühren könnte. Immerhin zeigte eine schnelle Betrachtung dieser in die Kuvettenkammer eingefüllten Flüssigkeiten, daß in ruhendem Zustande kein Kegel und keinerlei leuchtende Teilchen zu erkennen waren, und bei langsamer Bewegung erwies sich die Trübungszahl von ungefähr derselben Größe wie bei Wasser und wässerigen Lösungen. Man kann demnach schließen, daß auch diese Trübungserscheinung nur von beigemengten Fremdteilchen herrührt, die hier wohl ebenso schwer auszuschließen sind wie bei Wasser.

26. Eine genauere Untersuchung konnte bei wässerigen Lösungen organischer Stoffe eintreten. Es zeigte sich auch hier bald, daß verdünntere Lösungen verschiedener molekular löslicher Säuren, Basen und Salze bis auf die leicht feststellbaren Fremdteilchen keinerlei Trübungserscheinungen aufweisen.

Bei konzentrierten Lösungen solcher Stoffe, besonders beim Rohrzucker, traten oben erwähnte Schwierigkeiten in noch viel höherem Maße auf. Eine gesättigte Zitronensäurelösung enthält in 100 ccm Flüssigkeit etwa 100 g festen Stoff und ist reichlich schwer beweglich. An dieser Lösung soll die Wirksamkeit der verschiedenen Filtersorten beschrieben werden.

Unfiltriert sah diese Lösung unter dem Ultramikroskop fast wie ein Kolloid aus, das heißt, man sah eine große Anzahl leuchtender Punkte. Ob außerdem ein trüber Kegel besteht, konnte wegen der Ueberstrahlung der einzelnen Teilchen nicht mit Sicherheit entschieden werden. In Uebereinstimmung hiermit zeigte eine makroskopische Betrachtung im Strahle einer intensiven Lichtquelle eine sehr deutliche Trübungserscheinung; man erkannte viel einzelne Teilchen und war in der Beurteilung, ob außerdem ein Kegel vorhanden ist, ganz im Unichern.

Eine Filtration durch einfaches Leinen- oder Seidenfilter, die selbst keinen optischen Schmutz ergeben, half zur Reinigung dieser Lösung in keiner Weise; die Erscheinung wurde dadurch nicht merklich geändert, da die Poren dieser Stoffe zu groß sind, um etwas Wesentliches zurückzuhalten. Ein gewöhnliches Papierfilter schwächte die ganze Erscheinung etwas ab, ohne daß man die Frage nach dem

Vorhandensein eines trüben Kegels im einen oder anderen Sinne beantworten könnte. Dagegen sah es zunächst so aus, als wenn sich diese Frage nach Filtrieren durch ein frisches gehärtetes (Baryt-)Filter lösen ließe. Die Zahl der Pünktchen ging wesentlich zurück, auf etwa 25 — sichtbar bei ruhender Flüssigkeit —, die Pünktchen selbst waren sehr verschieden hell, teils scharf begrenzt, teils verschwommen, aber man konnte neben diesen Teilchen einen diffusen Kegel mit Sicherheit erkennen. Die Anzahl der Teilchen war hier aber wesentlich größer, als einem Barytfilter sonst eigentümlich ist. Auf diese Erscheinung wird später beim Beschreiben des Verhaltens einer Zuckerlösung nochmals eingegangen werden.

Eine Ultrafiltration durch ein Seidenultrafilter zeigte aber auch hier, daß bei sorgfältiger Arbeitsweise dieser Kegel mit den Pünktchen zum Verschwinden gebracht werden konnte. Allerdings trafen hier erhebliche Schwierigkeiten ein. Der Kanal der Küvette ist zunächst voll Luft, die durch die wegen ihrer Viskosität sehr langsam filtrierende Lösung — 1 Tropfen in etwa 2 Minuten — allmählich vorgeschoben wird; dabei bleibt aber leicht gerade in der Küvettenkammer ein Luftbläschen hängen, das ein Betrachten durch das Ultramikroskop unmöglich macht, und nur mit Schwierigkeiten zu entfernen ist. Am besten bekam man die Luftblase dadurch aus der Kammer heraus, daß man in den Trichter, der größer als das darin befindliche Ultrafilter ist, Flüssigkeit bis über den Rand des Filters gab und auf diese Weise ein schnelleres Durchfließen der Küvette herbeiführte. Durch Drücken an einem auf das Ausfließende gesetzten Stückchen Gummischlauches gelang es dann schließlich, die Luftblase aus der Kammer herauszubringen. Allerdings mußte man dann sehr lange bis zur völligen optischen Reinheit filtrieren, da erst die ganze zwischen Trichter und Filter befindliche Flüssigkeitsmenge ausgewaschen werden mußte. Zunächst sah man daher das Bild einer unfiltrierten Lösung, allmählich aber wurden die leuchtenden Pünktchen weniger zahlreich und gleichzeitig der trübe Kegel immer schwächer. Kamen schließlich nur noch wenige Teilchen ins Gesichtsfeld, so war der Kegel kaum noch zu erkennen; er wurde aber sofort wieder stärker, sobald ein paar heller leuchtende Teilchen vorüberflossen. Von jedem solchen Teilchen schien dann ein trüber Schimmer auszugehen, der den umliegenden Teil des Kegels erhellte. Nach einem andauernden Filtrieren während 2 Tagen war jedoch jedes Teilchen und damit auch der Kegel verschwunden. Als Beweis für die richtige Einstellung brachten wieder ein paar absichtlich hineingelassene Luftblasen eine

große Anzahl leuchtender Teilchen und die Erscheinung des trüben Kegels mit.

27. Als einen zweiten, leichtlöslichen und gleichzeitig hochmolekularen, in gut kristallisiertem Zustand erhältlichen organischen Stoff habe ich dann das Saccharin untersucht. Das Präparat, das ich benutzte, war offenbar das Natriumsalz des Benzoësauresulfonids, da es sich in 1,4 Teilen Wasser löste, während das Sulfonid selbst, das gewöhnlich unter dem Namen Saccharin verstanden wird, zu weniger als 0,5 Proz. löslich ist. Die Erscheinungen waren bei einer gesättigten Saccharinlösung ähnlich denen bei der Zitronensäure, im besonderen beim Filtrieren durch die verschiedenen Filter. Das Barytfiltrat zeigte auch hier neben einzelnen Punkten einen trüben Kegel, der aber durch Ultrafiltration gleichzeitig mit den Punkten zum Verschwinden gebracht werden konnte. Allerdings war hier das Filtrieren wegen der kleineren Viskosität erheblich leichter.

28. Am meisten interessierte von gelösten organischen Stoffen der Rohrzucker, da man nach seinen sonstigen Eigenschaften¹⁾ konzentrierte Lösungen als Uebergangssysteme zu kolloiden Lösungen auffassen kann und dementsprechend auch bei der optischen Untersuchung eine Trübungserscheinung erwarten konnte. Hinzukommt, daß schon Lobry de Bruyn und C. Wolff in der oben erwähnten Arbeit Zuckerlösungen als weitgehend getrübt bezeichnet hatten; und auch W. Kangro war es nicht gelungen, bei einer Zuckerlösung zu ähnlicher optischer Reinheit wie bei Salzlösungen zu gelangen.

Einer Ultrafiltration gesättigter Zuckerlösung — 66 g Rohrzucker in 100 g Lösung — stellten sich nun aber sehr erhebliche Schwierigkeiten entgegen. Die Luftblase im Innern der Kammer konnte nur sehr schwer entfernt werden, weil die Zuckerlösung auch nach Auffüllen bis über den Filterrand wegen ihrer außerordentlich hohen Zähigkeit nur sehr langsam floß. Es dauerte daher sehr lange Zeit, bis die überschüssige Lösung von der filtrierten ausgewaschen war. Aber auch hier verschwand der anfangs sichtbare trübe Kegel nach 4 Tagen andauerndem Filtrierens, wobei 1 Tropfen durchschnittlich in etwa $\frac{1}{4}$ Stunde am Ausflußkanal abtropfte.

Dies Ergebnis kann nun aber keinesfalls als ein Beweis dafür angesehen werden, daß konzentrierte Rohrzuckerlösungen weitab von kolloiden Systemen stehen, für deren engen Zusammenhang ja noch andere Gründe sprechen. Im Gegenteil zeigt das besonders schwierige

¹⁾ Siehe Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. 24. 11 (1919).

Beseitigen der Fremdteilchen, daß hier Besonderheiten vorliegen. Auch ein Filtrat durch Barytfilter zeigt eine sehr große Zahl meist kleiner lichtschwacher Punkte, die wohl bei Fließenlassen der Lösung eine Trübungszahl von der Größenordnung $k \cdot 10^6$ geben würde. Eine Erklärung für dies Verhalten kann etwa in folgender Ueberlegung gesucht werden.

Sicherlich hält ein Filter nicht nur Teilchen zurück, die größer als die einzelnen Poren des Filters sind, sondern auch wesentlich kleinere Teilchen können auf dem keineswegs gradlinigen Wege durch das Filtermaterial hindurch in dessen Inneren irgendwo hängen bleiben. Hinzukommen noch die bekannten Adsorptionswirkungen von Filtern sowie von Ultrafiltern. Sind nun diese Teilchen durch Umhüllung mit einer sehr glatten öligen Flüssigkeit auch selbst sehr schmiegsam geworden, so können sie unter Umständen noch, infolge Verminderung der Reibung, durch Filterporen hindurchschlüpfen, die sie sonst zurückgehalten hätten¹⁾. Es wirkt also der Zucker hier, wie auch konzentrierte Lösungen in anderen Fällen, wenn auch nicht so ausgesprochen wie beim Zucker, wie ein Schutzkolloid, das den Fremdstoff, der geschützt wird, durch das Filter mitnimmt. Daß auch hier schon eine gewisse optische Heterogenität beginnt, zeigt der Umstand, daß einzelne leuchtende Teilchen im Ultrabilde sich mit einem auffälligen diffusen Lichthof umgeben. Es liegt nahe, die Entstehung dieses Lichthofes auf die optische Heterogenität der Molekularaggregate zurückzuführen, die sich in unmittelbarer Nähe des Staubteilchens, z. B. von letzterem adsorbiert, befinden.

Erwähnt sei hier noch, daß auch die Ultrafiltrate der untersuchten kolloiden Lösungen, z. B. Kollargol, sich als völlig optisch leer erwiesen haben.

Schlußfolgerungen.

29. Daß eine stärkere Trübungserscheinung bei konzentrierteren Zuckerlösungen ausbleibt, zeigt, daß auch der Begriff „optisch leer“ nur ein relativer ist und von den Prüfungsmethoden abhängt, die man anwendet. W. Spring hatte Flüssigkeiten hergestellt, die nach

¹⁾ Eine ähnliche Ansicht vertritt H. Bechhold: „Kolloidstudien mit der Filtrationsmethode“, Zeitschr. f. physik. Chemie 60, 257 (1907) und „Die Gallertfiltration“, Koll.-Zeitschr. 2, 33 (1907), wo er dieser „Schmiermittel-“ oder „Umhüllungs“-Theorie vor anderen den Vorzug gibt. Er hatte z. B. festgestellt, daß Kollargol in Gegenwart von Iysalbinsäuren Natrium als Schutzkolloid durch ein Filter geht, das es ohne erwähnten Zusatz zurückhält.

seiner Beobachtung (subjektive makroskopische Betrachtung) sich als optisch leer erwiesen. W. Kangro verwandte eine empfindlichere Prüfungsmethode (objektive photographische Aufnahme) und konnte in keinem Fall zu einer optisch leeren Lösung gelangen. Nach Erweiterung und Verbesserung der Reinigungsmethoden ist es jetzt gelungen, Flüssigkeiten herzustellen, die keinerlei optische Heterogenität mehr zeigen. Trotzdem muß diese in gewissen Sinne vorhanden sein, da von Polymolekeln abgesehen, vom theoretischen Standpunkt aus zum mindesten die gelösten Moleküle sich auch optisch nicht genau so wie die Moleküle des Lösungsmittels verhalten können. Es sei daran erinnert, daß die vielleicht großartigste Trübungs- und Opaleszenzerscheinung, das Blau des Himmels gegen den dunklen Weltraum, und das korrespondierende Gelbrot bei Durchsicht gegen die Sonne nach Lord Rayleigh allein auf die Zerstreuungerscheinung der Luftmoleküle ohne wesentliche Beteiligung von größeren Staubteilchen zurückgeführt wird. Bei der ultramikroskopischen Untersuchung ist insbesondere zu beachten, daß die Sichtbarkeit von Trübungen in starkem Maße von der Intensität der Lichtquelle abhängt. Bekanntlich kann man z. B. bei Arbeiten mit direktem Sonnenlicht erheblich kleinere Teilchen ultramikroskopisch sichtbar machen als bei Verwendung von Bogenlicht. Ferner sei noch darauf hingewiesen, daß auch die Farbe der Lichtquelle in zum Teil ganz individueller Weise in bezug auf die einzelnen abbeugenden Teilchen eine Rolle spielt. Schließlich muß noch mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß die Erkennbarkeit von Trübungen eine solche Funktion der betrachteten Schichtdicke ist, daß sie gerade in dem Intervall von der ultramikroskopisch (45μ) bis zu der makroskopisch ($>1000\mu$) zur Betrachtung gelangten Strahlbreite außerordentlich stark ansteigt, daß also vielleicht konzentrierte Zuckerlösungen in größerem Volumen, als im Ultramikroskop hier verwendet, doch eine erkennbare Trübung zeigen könnten. Dies würde dann auch den auffällig homogenen, diffusen, bläulichen Lichtkegel bei der makroskopischen Betrachtung konzentrierter Zuckerlösung erklären.

So ist es denn durchaus möglich, daß eine weitere Verbesserung der Prüfungsmethoden unter Heranziehung weiterer Hilfsmittel wieder optische Heterogenitäten aufdecken kann in Fällen, in denen wir sie heute noch nicht wahrnehmen. Die Frage nach optischer Heterogenität kommt also auf einen Wettbewerb zwischen der Leistungsfähigkeit der Reinigungsmittel und dem der Prüfungsmittel heraus, in vorliegendem Falle zwischen der Ultrafiltration und der ultramikroskopischen

Betrachtungsweise. Nach den Ergebnissen dieser Arbeit muß festgestellt werden, daß die Ultrafiltration, wo sie anwendbar ist, jetzt in jedem Falle die Oberhand hat. Alle Flüssigkeiten, so verschieden sie auch sein mögen, erweisen sich, nachdem sie das Ultrafilter in geeigneter Weise passiert haben, falls sie dieses nicht etwa selbst angreifen, bei der Prüfung mit dem Spaltultramikroskop und Bogenlicht als optisch leer. Sollte jemals eine verbesserte ultramikroskopische Methode die Oberhand gewinnen, so würde von neuem die Frage auftauchen, ob die dann beobachtete optische Heterogenität Fremdeilchen oder andersartigen Molekülen oder Molekülaggregaten zuzuschreiben sei.

30. Es ist daher auch Abstand genommen worden, eine noch größere Anzahl, besonders organischer Stoffe, ohne Ultrafiltration auf Trübungen zu untersuchen. Ein etwa auftretendes positives Phänomen würde nur dargetan haben, daß es sich hier um Stoffe handelt, die im kolloiden Zustand sich befinden. Es muß aber auch betont werden, daß nach den bisherigen Kenntnissen die gewöhnlichen Erkennungsmethoden für Kolloide der ultramikroskopischen in der Regel überlegen sind, schon darum, weil man aus einem negativen Ultrabild, das heißt aus einer optischen Amikroskopie niemals auf eine Dimensionsamikroskopie schließen darf. So zeigen z. B. solche Systeme, die nach den anderen kolloidchemischen Methoden sich deutlich als Uebergangssysteme erweisen, wie Kongorubin und konzentrierte Zuckerlösung, ultramikroskopisch keine Erscheinung mehr; ebenso gibt es typische kolloide Lösungen, wie Nachtblau, ohne ultramikroskopische Heterogenität. Auch für die allgemeine Frage nach der Erkennung des Dispersitätsgrades sind also die anderen kolloidchemischen Methoden wie in vorliegendem Fall die Ultrafiltration der Ultramikroskopie überlegen.

Es war der Zweck vorliegender Arbeit, die Frage zu beantworten, ob es optisch leere Lösungen gebe. Bei Berücksichtigung der Relativität auch der hier angewandten Hilfsmittel kann diese Frage also bejahend beantwortet werden.

Zusammenfassung.

Vorliegende Arbeit schließt sich an die bekannten Arbeiten W. Spring's aus dem Jahre 1899 und die von W. Kangro vom Jahre 1912/13 an. W. Spring hatte zum Zwecke der Konstitutionsbestimmung mittelst zweier Reinigungsmethoden, Elektrophorese und Absitzenlassen eines gebildeten Niederschlags, Salzlösungen hergestellt;

die nach der subjektiven makroskopischen Betrachtungsweise bei intensiver Dunkelfeldbeleuchtung bis auf einige Ausnahmen keinen Tyndallkegel zeigten. W. Kangro machte diese Versuche im wesentlichen nach, verwandte aber statt der subjektiven Betrachtungsweise eine objektive, die photographische, indem er das Gefäß mit dem es durchsetzenden Lichtstrahl senkrecht zu diesem photographierte. Auch hier hatte der Lichtstrahl makroskopische Dimensionen. W. Kangro gelang es in keinem Falle, den Eindruck des Strahles auf der photographischen Platte zum Verschwinden zu bringen, mit anderen Worten, eine optisch leere Flüssigkeit herzustellen. Nach diesem Befund blieb das Problem, ob die Trübungserscheinung von Flüssigkeiten nicht zum System gehörigen Fremdteilchen oder Polymolekeln oder Molekülaggregaten der Flüssigkeiten selbst zuzuschreiben sei, ungelöst.

Zur Entscheidung dieser Frage wurden in vorliegender Arbeit zwei weitere Hilfsmittel herangezogen, die Ultramikroskopie und die Ultrafiltration; die Ultramikroskopie, um ein kritischeres Auswerten der Trübungserscheinungen zu ermöglichen, die Ultrafiltration zur Entfernung etwa vorhandener Fremdteilchen.

Benutzt wurde zu den folgenden Versuchen das Spaltultramikroskop nach Siedentopf und Zsigmondy. Bei diesem kommt nur ein sehr kleines Volumen der Flüssigkeit bei intensiver Dunkelfeldbeleuchtung zur mikroskopischen Betrachtung. Das wahre Volumen des gesehenen lichterfüllten Raumes betrug etwa 0,00065 cbmm.

In diesem kleinen Volumen sieht man bei destilliertem Wasser in ruhendem Zustande (statische Methode) in den meisten Fällen keine Erscheinung, nur in höchstens 10 Proz. aller Fälle ist ein leuchtendes Pünktchen zu erkennen. Danach läßt sich der Abstand der

einzelnen Teilchen voneinander auf größer als $\sqrt{\frac{0.00065 \cdot 100}{10}} = 0,2 \text{ mm}$

berechnen, gleich dem 10^7 -fachen der Größe eines mittleren Moleküls. Hiernach muß schon mit großer Wahrscheinlichkeit angenommen werden, daß die beobachtete Trübung auf Staubteilchen zurückzuführen ist.

Zu ähnlichem Resultat führt die kinetische Methode. Läßt man das Wasser langsam fließen, so bekommt man nacheinander die einzelnen leuchtenden Punkte zu Gesicht. Man kann diese zählen und die in derselben Zeit durchgeflossene Flüssigkeitsmenge messen. Leitungswasser zeigt bei 1 ccm durchgelaufener Flüssigkeit etwa 2000 bis 5000, gewöhnlich destilliertes Wasser 80 bis 150, Leitfähig-

keitswasser etwa 90 leuchtende Teilchen. Diese Zahlen muß man noch, um zu der wahren Trübungszahl = Teilchenzahl in 1 ccm zu gelangen, mit einem Faktor k multiplizieren, der das Verhältnis von durchgeflossener Flüssigkeit zu dem vom Lichte getroffenen Teile angibt, in vorliegendem Fall = 290. In destilliertem Wasser waren also in 1 ccm 29000 Teilchen zu erkennen, ihr Abstand wäre danach etwa 0,3 μ .

Auch die elektrophoretische Methode ist unter dem Ultramikroskop zur Entscheidung dieser Frage herangezogen worden. Läßt man durch Flüssigkeiten, die soviel Fremdteilchen enthalten, daß sie auch in ruhendem Zustande eine große Anzahl Pünktchen zeigen, also Kolloide, einen elektrischen Strom fließen, so wandern die Teilchen zunächst sichtbar nach einer Richtung. Bald aber pflegt das Kolloid zu koagulieren und der sichtbare Raum wird ganz dunkel, da der Strom die Teilchen aus dem Gesichtskreis entführt hat.

Um solche Fremdteilchen zu entfernen, wurde zu dem Hilfsmittel der Ultrafiltration gegriffen. Es erwies sich bald, daß Papierfilter auch als Ultrafilter zur Reinigung ganz unbrauchbar sind. Ein Filtrat von destilliertem Wasser durch verschiedene Papierfilter gegeben, zeigte eine starke Vermehrung der Fremdteilchen, die offenbar davon herrühren, daß sich Fäserchen von der Außenseite des Filters ablösen. Dementsprechend zeigten auch gewöhnliche Ultrafilter eine starke Vermehrung der leuchtenden Teilchen. Versuche, die Kollodiumschicht an der Außenseite des Filters zu gießen, mißlangen.

Dagegen gaben Leinen und Seidenstoffe keinerlei optischen Schmutz. Jedoch lassen sich Filter aus diesen Stoffen nicht mit gewöhnlicher pharmazeutischer Kollodiumlösung imprägnieren, weil sie bei dünneren Lösungen nicht dicht, bei stärkeren aber undurchlässig werden. Aus diesem Grunde sind hierzu möglichst ätherarme Lösungen benutzt worden, die in dünner Lösung schneller laufende Filter geben, aber gegen mechanische Beanspruchungen sehr wenig widerstandsfähig sind.

Auch die heute erhältlichen Seiden- und Leinenstoffe gaben mit solchen Lösungen keine dichten Filter. Sie wurden deshalb vorher mit Kartoffelstärke gesteiht. Nach dem Gießen und tagelangen Auswaschen zeigte das hierdurch ultrafiltrierte Wasser noch etwa 25 bis 50 Pünktchen gegenüber 100 bei gewöhnlichem destillierten Wasser. Bei weiterem Waschen wurden diese Filter allmählich undicht.

Ein Stück älterer Taffetseide jedoch gab ohne Stärken mit einprozentiger alkoholischer Kollodiumlösung dichte Filter. Nach einem

Filtrieren von mehreren Tagen durch ein solches Filter, wobei letzteres so dicht mit der Ultramikroskopkuvette verbunden wurde, daß das filtrierte Wasser überhaupt nicht mit Luft in Berührung kam, war das Wasser völlig optisch leer geworden. Es war unter dem Ultramikroskop kein leuchtendes Pünktchen mehr zu erkennen. Der Einwand, daß sich während des langen Filtrierens möglicherweise die Einstellung am Ultramikroskop verändert hätte, wurde damit widerlegt, daß ein paar absichtlich in das Ultrafiltrat hineingelassene Luftblasen reichlich optischen Schmutz mitbrachten. Größere Mengen optisch leeren Wassers herzustellen, wurde nicht unternommen, weil letzteres Verhalten der Luft auf sehr große Schwierigkeiten hierbei hindeutete.

Anorganische Salzlösungen zeigten im allgemeinen ein ähnliches Verhalten wie Wasser, unfiltriert eine ähnliche Trübungszahl, nach Filtrieren durch ein Seidenultrafilter völlige optische Reinheit. Ausnahmen traten auf bei hydrolytisch gespaltenen Salzen wie den Chloriden sehr schwacher Basen, die unfiltriert eine sehr deutliche Erscheinung durch kolloidales Hydroxyd zeigten, die aber auf Zusatz einiger Tropfen Säure verschwand.

Auch reine organische Stoffe, sowie verdünnte organische Lösungen zeigten ähnliches Verhalten wie Wasser. Besondere Schwierigkeiten traten jedoch auf bei konzentrierten Lösungen sehr stark löslicher Stoffe. Es wurden gesättigte Lösungen von Zitronensäure, Saccharin und Rohrzucker untersucht, die alle (besonders der Rohrzucker) ein deutliches Tyndallphänomen zeigen. Sie lassen wegen ihrer großen Viskosität Verunreinigungen sehr schwer absitzen. Selbst ein Filtrat durch ein Barytfilter zeigte einen deutlich erkennbaren Tyndallkegel. Ein sehr langes Ultrafiltrieren jedoch beseitigte, allerdings unter großen Schwierigkeiten, auch hier jedes optisch erkennbare Teilchen.

Als Resultat der Arbeit kann ausgesprochen werden, daß alle Stoffe, die ein geeignet hergestelltes Ultrafilter passiert haben, in 45μ Schichtdicke keine optische Heterogenität erkennen lassen, daß also die bisher beobachteten Lichtpunkte und Trübungserscheinungen von nicht entfernten Fremdstoffen herrühren.

Obige Arbeit ist im physikalisch-chemischen Institut der Universität Leipzig ausgeführt. Besonderen Dank schulde ich für gewährte Unterstützung Herrn Geheimrat Prof. Dr. Le Blanc sowie besonders Herrn Prof. Dr. Wo. Ostwald.