erkennen: Während das NaCl einen Fällungswert von etwa 90—100 Millimol/Liter aufweist, ist der des NaOH ca. 390. Das gleiche gilt auch für Ba(OH)₂. Auch bei diesem ist der Fällungswert von 4 wesentlich höher als z. B. des zur selben Gruppe gehörigen MgSO₄ mit 0,394 Millimol/Liter.

Zusammenfassung.

Kongorubinlösungen schlagen bei einer $[H^+] = 5,5 \cdot 10^{-5}$ augenblicklich von rot nach blau um. Mit sinkender $[H^+]$ steigt die Umschlagszeit rasch an, um von einer $[H^+] = 6,8 \cdot 10^{-6}$ an sich dem Wert „unendlich“ zu nähern.

Bei Gegenwart von Neutralsalz (KCl) genügen außerordentlich kleine H⁺-Ionenkonzentrationen, um den Umschlag bereits in kürzester Zeit erfolgen zu lassen. Die Gegenwart größerer Mengen von Neutralsalzen aktiviert also den Indikator gegenüber H⁺-Ionen (bei den ange-

wandten Konzentrationen rund um das 70fache), und umgekehrt.

Mit steigender Hydroxylionenkonzentration wird der Umschlag durch Neutralsalze zusehends verzögert, um bei einer $[OH^-] = 10^{-2}$ praktisch nicht mehr einzutreten.

Zur Erklärung dieser Erscheinungen wurden Veränderungen im Solvatationszustand des Kongorubins, bedingt durch die Einwirkung der vorhandenen Elektrolyte, wobei auch Adsorptionserscheinungen anzunehmen sein dürften, verantwortlich gemacht. Auch die Beeinflussung der Wanderungs- und Diffusionsgeschwindigkeit des H⁺-Ions durch Neutralsalze wurde herangezogen. Das Hydroxylion übt seine verzögernde Wirkung dadurch aus, daß es den Dispersitätsgrad des Kongorubins erhöht und so dasselbe gegen fallende Einflüsse widerstandsfähiger macht.

München. Wissenschaftl. Station für Brauerei.

Die physikalisch-chemische Analyse der Metalloxydsole.

Eine Entgegnung von Wolfgang Pauli. (Eingeg. am 30. September 1919.)

(Aus dem Laboratorium für physikalisch-chemische Biologie der Universität Wien.)

Vor einiger Zeit haben wir in einer Arbeit¹⁾ mit J. Matula wohl zum ersten Male auf Grund sorgfältiger potentiometrischer Messungen der Ionenkonzentration eine physikalisch-chemische Analyse von Eisenoxysolen ausgeführt und sind dabei zu einer völligen Ablehnung der Adsorption als Grundlage der Elektrolytfällung solcher Kolloide gelangt, indem sich sämtliche Beobachtungen restlos aus Dissoziationsbeeinflussungen erklären ließen. Ferner haben wir die insbesondere von J. Duclaux spezialisierten Begriffe Mizelle und Intermizellarflüssigkeit als überflüssige Reste einer überwundenen morphologischen Betrachtungsweise erklärt, da sich nach unseren Erfahrungen ein Unterschied zwischen Metalloxydsolen und den Lösungen typischer Elektrolyte bis auf den kolloiden Charakter des einen Komplexions nicht erheben läßt.

Anläßlich der Herausgabe einer nachgelassenen Arbeit seines gefallenen Schülers Georg Varga²⁾ hat nun R. Zsigmondy gegen unsere Auffassung scharf Stellung genommen. Da uns eine Klärung der Meinungen auf diesem Gebiete im Interesse der weiteren Entwicklung der Kolloidchemie gelegen erscheint, möchten wir

kurz noch einmal auf diese Sache zurückkommen. Wir wollen zunächst die Grundlagen der beiden Standpunkte allgemein prüfen und dann im Besonderen nachsehen, ob und wie weit der angezogenen Arbeit von Varga irgendeine Bedeutung in dieser Streitfrage zufällt.

Wir haben in unserer Arbeit mit J. Matula u. a. folgende tatsächlichen Beziehungen festgestellt:

1. Es gelingt in Eisenoxysolen, die über Ferrichlorid hergestellt worden sind, eine Kurve des Dissoziationsgrades mit der Verdünnung aus dem Verhältnis des (analytisch ermittelten) Gesamtchlorgehaltes und der (potentiometrisch bestimmten) Konzentration an freien Chlorionen zu gewinnen.

2. Dieser Dissoziationsgrad ist für die Wechselseitigkeit der Dissoziationsbeeinflussung gegen alle anderen Chloride maßgebend.

3. In verschiedenen Eisenoxysolen ist für das physikalisch-chemische Verhalten nicht das OH⁻-Ion, sondern das Anion desjenigen Ferrisalzes bestimmend, aus welchem das Sol hergestellt wurde.

4. Bei der Dialyse von Eisenoxysolen wandert unter Hydrolyse deren Anion mit der äquivalenten Menge von H⁺-Ionen durch die Membran.

¹⁾ Wo. Pauli und J. Matula, Koll.-Zeitschr. 21, 49 (1917).

²⁾ G. Varga, Kolloidchem. Beih. 9, 1 (1919).

5. Alle Erscheinungen erklären sich aus den Eigenschaften eines komplexen Salzes, z. B. $x \text{Fe}(\text{OH})_3 y \text{Fe}^{\cdots} . 3y \text{Cl}'$, das sich als mäßig starker Elektrolyt verhält. Die in unseren Versuchen gefundenen Tatsachen lassen für eine Ionenadsorptionstheorie keinen Raum.

Die Mizellarhypothese faßt nun die elektropositiven kolloiden Teilchen $x \text{Fe}(\text{OH})_3 y \text{Fe}^{\cdots}$ und der zugehörigen Anzahl Chlorionen oder um bei dem von Zsigmondy besonders studierten und aufgeklärten Beispiel der Zinnsäure zu bleiben, das negative Zinnsäure-Stannation mit den zugehörigen K-Ionen als Mizelle zusammen und stellt diese der zwischen den Mizellen vorhandenen Intermizellarflüssigkeit gegenüber.

Man könnte nun diese Auffassung als eine nur im Namen von der unseren verschiedene ansehen, das ist aber bei näherer Betrachtung doch nicht der Fall. So wird die in Konglomeraten von Kolloidteilchen eingeschlossene Flüssigkeit auch bei Zsigmondy in physikalisch-chemischer Hinsicht von der sog. Intermizellarflüssigkeit als verschieden angesehen und der Mizelle von Duclaux ein besonderer osmotischer Druck zugeschrieben. Alle diese speziellen Annahmen hängen aber damit zusammen, daß die Mizellarhypothese gleichzeitig involviert, die zur Mizelle gehörigen Ionen seien mit derselben in einer engeren Beziehung und stellen etwas von anderen Ionen gleicher Ladung, welche in der Flüssigkeit vorhanden sind, verschiedenes vor.

Ein solches Verhalten tritt jedoch scheinbar hervor, sobald man die Kolloidteilchen durch Membranen mittelst Dialyse oder Filtration von der Flüssigkeit zu trennen versucht. Hier werden mit den Kolloidteilchen eine entsprechende Anzahl entgegengesetzt geladener Ionen zurückgehalten. Der geladene kolloide Anteil der Mizelle verhält sich aber auch in diesem Falle nur wie jedes andere Ion, das von dem äquivalenten entgegengesetzt geladenen nicht in merklicher Menge getrennt werden kann. (Nernst's Theorie der Diffusion von Elektrolyten, des Diffusionspotentials u. s. f.). Ein etwa positiv geladenes Kolloidteilchen steht in einer Flüssigkeit, die mehrere Arten negativer Ionen enthält, mit sämtlichen Ionen dieser Art im Gleichgewicht und wir haben gerade nach unseren Untersuchungen nicht den geringsten Grund, hier ein von dem Gleichgewichte typischer Elektrolyte verschiedenes Gleichgewicht anzunehmen. Wir halten auch im Falle der Metalloxydsol das Operieren mit der Vorstellung einer

elektrischen Doppelschicht in keiner Richtung für aufklärend und daher überflüssig.

Es hat sich beim Eisenoxydsol gezeigt, daß nur ein Teil des analytisch nachweisbaren Chlors in Form freier Ionen vorhanden ist, dagegen der Rest sich durchaus wie das Cl in einem neutralen Salz-molekül eines Chlorids verhält. Diese Auffassung genügt vollkommen für die wissenschaftliche Beschreibung des Beobachtbaren und es ist weder notwendig noch förderlich dieses Verhalten aus Verschiedenheiten der Chlorteilchen im Inneren einer schwammigen Struktur und an der Oberfläche abzuleiten. Gegen solche Verschiedenheiten spricht überdies das Verhalten der Dissoziation des Eisenoxydsols bei der Verdünnung und die Unmöglichkeit einer Lokalisierung der Ionisationszurückdrängung im Inneren oder an der Oberfläche der Teilchen. Selbstredend soll damit nicht bestritten werden, daß insbesondere Suspensionen eine schwammig-kristallinische Struktur der Teilchen aufweisen können.

So wenig eine Eigengesetzlichkeit der Mizelle besteht, die gegenüber dem festgelegten allgemeinen Begriff disperser Teilchen (mit oder ohne Ladung) eine neue Bezeichnung rechtfertigen würde, so wenig gibt es eine solche für die Intermizellarflüssigkeit gegenüber dem Dispersionsmittel. Das Dispersionsmittel kann Ionen enthalten, die durch hydrolytische oder elektrolytische Dissoziation der Kolloidteilchen oder durch deren vollständigen peptischen Abbau entstanden sind oder als Verunreinigung von den Stammelektrolyten des Kolloids bei seiner Herstellung herrühren. Damit sind im Wesentlichen alle möglichen Fälle erschöpft und eine vollständige physikalisch-chemische Analyse eines Sols hat die Konzentrationen aller dieser Ionen und die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Kolloidteilchen anzugeben. Gewiß kann es hier von Interesse sein, neben dem Sol dessen Ultrafiltrate oder Dialysate zu untersuchen, aber es ist mir kein Fall bekannt, wo für das Verständnis der Solkonstitution die Aufstellung der Begriffe Mizelle und Intermizellarflüssigkeit von Wert gewesen wäre.

In unserer Arbeit über das Eisenoxydsol haben wir in bezug auf die Dissoziationsverhältnisse, die Leitfähigkeit, die chemischen Reaktionen mit anderen Ionen, das Sol mit der Lösung eines komplexen Elektrolyten in vollständiger Uebereinstimmung gefunden, allerdings auch auf die Eigenart und Variabilität im Aufbau des kolloiden Ions ausdrücklich hin-

gewiesen, die aber sein Verhalten gleich dem Ion eines typischen Elektrolyten, soweit dies untersucht werden konnte, nicht hindert.

Besehen wir nun die theoretischen Unterlagen und Ableitungen, welche Zsigmondy zur Verwertung von Varga's Messungen benutzte, so zeigt es sich, daß sie ausschließlich auf der gleichen Auffassung beruhen, die wir vertreten, nämlich, daß hier die Gesetze der typischen Elektrolyte angewendet werden können. Ja mehr als das, Zsigmondy geht in seinen vereinfachenden Annahmen so weit, die Mizelle des teilweise peptisierten Zinnsäuregels als binären Elektrolyten, wie etwa KCl, in Rechnung zu ziehen, wiewohl es nicht wahrscheinlich

ist, daß hier nur einerlei Art von Kolloidionen in der Lösung vorhanden ist.

Die Grundlage für alle theoretischen Ableitungen von Zsigmondy bildet die Leitfähigkeit der Mizelle K_m , welche als Differenz der Solleitfähigkeit K_s und der Leitfähigkeit der über der absetzenden Suspension befindlichen³⁾ Flüssigkeit (Intermizellarflüssigkeit) K_i gewonnen wird.

Leider lassen sich gegen die von Varga mitgeteilten Werte so schwere Bedenken erheben, daß uns dieselben als überhaupt nicht verwertbar erscheinen.

Wir setzen zunächst des Autors wichtigste Tabelle II, soweit sie K_m -Werte wiedergibt hierher:

Tabelle II.
 $t = 25^\circ \text{C.}$ $\text{SnO}_2 = 0,547 \text{ Proz.}$

$\frac{1}{2} \text{SnO}_2 : \text{KOH}$	$K_s \cdot 10^6$	$K_i \cdot 10^6$	$K_m \cdot 10^6$	H+	Wanderungsgeschwindigkeit cm/sec.
SnO ₂ rein	4,97	3,76	1,23	ca. $10^{-4} - 10^{-5}$	—
7250 : 1	3,92 (?)	3,73 (?)	0,19 (?)	$10^{-4} - 10^{-5}$	$17,3 \cdot 10^{-5}$
725 : 1	6,06	5,5 (?)	0,56 (?)	$10^{-4} - 10^{-5}$	—
604 : 1	6,78	4,07	2,71	$10^{-4} - 10^{-5}$	$19,5 \cdot 10^{-5}$
490 : 1	6,98	4,83	2,15	10^{-5}	—
362 : 1	8,58	7,41	1,17	10^{-5}	—
125 : 1	13,0	11,1	1,91	10^{-5}	$22 \cdot 10^{-5}$

Vorerst zeigt es sich, daß die Leitfähigkeit der Suspensionen K_s und umsomehr der überstehenden Flüssigkeit K_i in den sechs ersten Werten hart an der Größenordnung der Leitfähigkeit des verwendeten Wassers liegt. Diese betrug $1,8 \cdot 10^{-6}$ und stieg nach mehrtägigem Stehen auf $3,5 - 4 \cdot 10^{-6}$. Ein solches Stehenlassen war auch zum Absetzen der Suspension erforderlich. Damit rückt aber die Leitfähigkeit des Wassers fast ganz oder im besten Falle fast auf 50 Proz. an die Grundwerte der Messungen K_s heran. Die errechneten Werte K_m erreichen gar nur 50 Proz. und weniger der Leitfähigkeit des verwendeten Wassers. Es erscheint uns unfassbar, wie man unter solchen Verhältnissen brauchbare Grundlagen für irgendwelche Rückschlüsse erwarten kann.

Dazu kommt nun ein weiterer Fehler, der den mitgeteilten Messungen vollends jeden Boden entzieht. Varga hat mittelst der Indikator-methode und zur Kontrolle der Größenordnung auch einmal elektrometrisch die H-Ionen in seinen Zinnsäuresuspensionen bestimmt. Mit Rücksicht auf die strikten Angaben über den sauren Charakter seiner Sole (vgl. Tabelle IV), der ja auch erst auf Zusatz von relativ viel KOH umschlägt, möchten wir die angegebenen

H-Ionenkonzentrationen als entsprechende ansehen. Berechnet man nun die Leitfähigkeit, welche allein auf die freien H-Ionen entfallen muß, so kommt auf die ersten K_i -Werte der Tabelle II bereits eine Leitfähigkeit von im Mittel $16 \cdot 10^{-6}$, die also vier- und mehrmal größer ist als die von Varga für die Intermizellarflüssigkeit angegebenen Werte.

Ob dieser katastrophale Fehler durch Verwendung ungeglüheter großer platinierter Elektroden entstanden ist, können wir nicht entscheiden.

Es zeigt sich aber auch, daß es nicht angeht, sich mit Schätzungen der H-Ionenkonzentration zu begnügen, sondern daß hier zu der physikalisch-chemischen Analyse zuverlässige H-Ionenmessungen erforderlich sind, wie wir sie an den schwieriger zu behandelnden elektropositiven Metalloxydsolen ausgeführt haben. Da die H-Ionen schon infolge ihrer hohen Wanderungsgeschwindigkeit rechnerisch bei der Auswertung der Leitfähigkeitsmessungen stark ins Gewicht fallen und

³⁾ Die so gewonnene „Intermizellarflüssigkeit“ wird mit dem in einem anderen Falle benutzten Ultrafiltrat als gleichwertig angesehen, doch enthält die eine „Intermizellarflüssigkeit“ nicht absetzende Kolloidteilchen, die im zweiten Falle vom Filter zurückgehalten werden.

außerdem gerade in den für die K_m -bestimmung geeigneten absetzenden Suspensionen ihre Konzentration relativ hoch ist, so scheint es uns vor einer vollständigen Klärung ihrer Bedeutung für die Ladung der dispersen Teilchen auch einstweilen unstatthaft, die Rechnung für den Anteil der Zinnsäure an der Stromleitung lediglich auf den elektrischen Transport der zwei Ionen K und SnO_2 zu gründen, wie dies Zsigmondy tut.

Durch die aufgezeigte Wertlosigkeit der Grundmessungen in Varga's Arbeit, werden auch deren Folgerungen ihrer Unterlagen beraubt. Wir möchten deshalb nur noch in wenigen Punkten auf den sonstigen Inhalt der Arbeit eingehen. Das in Zsigmondy's Institut nachgewiesene Vorhandensein amikroskopischer Zinnsäureteilchen, die ja zweifellos mit steigendem Zusatz des Peptisationsmittels zunehmen und sicher einen wesentlichen Anteil an dem Leitfähigkeitsanstieg der Flüssigkeit über den absetzenden Suspensionen (K_i) haben, bringt es mit sich, daß ihr Vorhandensein die K_m Werte verringert. Dagegen müssen sie sich in den Ueberführungsversuchen geltend machen, die auf analytischen Konzentrationsbestimmungen des ganzen Sols beruhen, ebenso werden sie in den als Wanderungsgeschwindigkeit bestimmten Mittelwerten zum Ausdruck kommen. Es ist also eine Untersuchung darüber notwendig,

mit welchen Fehlern die Resultate jeder einzelnen dieser Methoden in die Rechnung eingehen.

Die fehlerhaften Leitfähigkeitsbestimmungen erklären auch verschiedene auffallende Widersprüche in Varga's Arbeit.

So zeigt schon Tabelle I das bei Elektrolyten ganz anomale Verhalten, daß die äquivalente Leitfähigkeit mit der zunehmenden Konzentration der Zinnsäuresuspension ansteigt.

Wo dem Autor die Widersprüche bewußt werden, wie z. B. (S. 27), daß das zugesetzte KOH die Leitfähigkeit der Mizelle wenig beeinflusst, obgleich die Flocken eine größere Beweglichkeit besitzen, wird flugs eine Hypothese über die besondere Rolle der an der Oberfläche befindlichen Ionen beim Elektrizitätstransport gebaut, während doch Beweglichkeit und Leitfähigkeit (bei gleicher Teilchenzahl) dasselbe bedeuten.

Im übrigen enthält der Schlußteil der Arbeit lediglich spezialisierte hypothetische Betrachtungen, die in keinerlei zwingendem Zusammenhange mit den angestrebten tatsächlichen Befunden stehen und für die Frage einer Berechtigung der Adsorptionsauffassung der Ionenaufnahme durch Kolloide vom Typus der Metalloxydsole und der Förderlichkeit eines besonderen Begriffes Mizelle und Intermizellarflüssigkeit überhaupt keinerlei Bedeutung besitzen.

Ueber kolloide Färbemittel im Mineralreich.

Von C. Doelter (Wien).

(Eingegangen am 13. Oktober 1919.)

In Kolloid-Zeitschrift 22, 98, hat F. Kirchhof die Ansicht geäußert, daß die Aenderung der Farben mancher Mineralien durch Radiumbestrahlung wahrscheinlich mit einer Aenderung des Dispersitätsgrades kolloider färbender Teilchen zusammenhänge. Dazu muß ich vor allem bemerken, daß ich diesen Gedanken bereits viel früher ausgesprochen habe, und besonders in dem kleinen Werke über die Farben der Mineralien¹⁾ in der Sammlung Vieweg näher darauf eingegangen bin. Der Verfasser bemerkt allerdings, daß er infolge seiner Behinderung durch Kriegsdienst die Literatur der letzten Jahre nicht kenne.

Ich will nun auf diesen Gegenstand nochmals, und zwar etwas näher eingehen.

Es handelt sich dabei nur um solche Mineralien, welche durch ein Pigment gefärbt sind,

also nicht um solche, welche eigene Färbung zeigen. Ferner zerfallen die „allochromatischen oder fremdfarbigten“ Mineralien in zwei Abteilungen. Die einen weisen eine stabile Farbe auf, welche durch Bestrahlungen nur wenig oder gar nicht beeinflusst werden; solche Stoffe zeigen auch durch Temperaturveränderungen keine dauernde, sondern nur eine vorübergehende Aenderung, welche, wenn die ursprüngliche Temperatur wieder hergestellt ist, wieder aufgehoben wird, wie z. B. der Rubin, welcher bei starker Erhitzung grün wird, bei Abkühlung wieder rot wird. Nur bei Erhitzung in reduzierenden bzw. oxydierenden Gasen kann es auch vorkommen, daß eine chemische Veränderung eintritt, welche dann die Farbe bleibend ändert. Solche Versuche sind außer von mir auch von K. Simon²⁾ ausgeführt worden.

¹⁾ Braunschweig 1915.

²⁾ N. J. Miner, usw., Bull. 26 (1908).