Kolloid-Zeitschrift

Zeitschrift für wissenschaftliche und technische Kolloidchemie

(früher „Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide“)

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie

Herausgegeben von

Prof. Dr. **Wolfgang Ostwald** in Leipzig, Brandvorwerkstraße 77

Erscheint monatlich 1 mal

Verlag von **THEODOR STEINKOPFF**
Dresden und Leipzig

Preis für den Band M. 30.—

Ueber „Lösungstheorie“ und „Suspensionstheorie“.

Von Richard Zsigmondy (Göttingen). (Eingegangen am 15. August 1919.)

Obleich die Frage, ob die Hydrosole zu den Suspensionen oder Lösungen gehören, glücklicherweise heute in der wissenschaftlichen Literatur kaum mehr diskutiert wird, so finden sich doch in Büchern und Besprechungen populären Inhalts so viele Nachwirkungen jener etwas unerquicklichen Diskussion, daß es mir gestattet sein möge, auf diesen Gegenstand nochmals zurückzukommen. Ich hoffe damit zur Klärung der Sachlage beitragen zu können und kann dabei gleichzeitig einige Irrtümer berichtigen, die bezüglich meines früheren Standpunktes in der Literatur aufgetreten sind. Ich muß dabei viel ausführlicher sein, als erforderlich wäre, um die in Betracht kommenden Begriffe klarzulegen, da es mir darauf ankommt, den Gegenstand so verständlich darzulegen, daß die bisherigen Mißverständnisse endgültig beseitigt werden¹⁾.

Die unmittelbare Veranlassung zu diesen Darlegungen ist durch einen Abschnitt der fünften Auflage der sonst sehr empfehlenswerten Einführung in die Kolloidchemie von Viktor Pöschl gegeben, in welchem zwei Kapitel über „Lösungs-“ und „Suspensionstheorie“ enthalten sind, die nicht meinen Beifall gefunden haben, aus Gründen, die man aus den nachfolgenden, allgemeiner gehaltenen Ausführungen leicht entnehmen wird.

Um die Jahrhundertwende, zu einer Zeit also, wo viele Gelehrte glaubten, es sei unwissenschaftlich, das Wort Molekül zu gebrauchen, ohne entschuldigend hinzuzufügen,

daß es sich dabei um einen durchaus hypothetischen Begriff handle, war es für viele nahelegend, die kristalloiden Lösungen definitionsgemäß als wirklich homogen, also frei von räumlichen Diskontinuitäten anzusehen. Dieser der Kontinuitätstheorie*) entlehnte Standpunkt kann heute auf Grund der Beweise über die reale Existenz der Moleküle als überwunden gelten. Damals aber waren sicherlich viele Forscher von seiner Richtigkeit überzeugt.

Bei den kolloiden Lösungen waren zu jener Zeit schon viele Anzeichen einer mangelnden Homogenität bekannt, und es entstand die Frage: Enthalten jene Flüssigkeiten als wesentliche Bestandteile feine Teilchen, die sich aber nur unserer direkten Wahrnehmung entziehen, mit anderen Worten, sind sie den absetzenden Suspensionen analog strukturiert, den Suspensionen, deren Heterogenität ganz offenbar ist.

Dann wären sie als räumlich heterogene Gebilde von den als wahrhaft homogen gedachten Lösungen scharf abzugrenzen, und eine unüberbrückbare Kluft würde sich zwischen ihnen und den „echten“ (homogen gedachten) Lösungen auftun.

Diese Frage hatte eine große theoretische Bedeutung. Die erwähnte Kluft würde aber (im Falle der Bejahung obiger Frage) nur für die Anhänger der Kontinuitätslehre bestehen; im Sinne der Molekulartheorie stellt sich die Sachlage vielmehr etwa so dar:

¹⁾ Das Wesentliche darüber steht in der Einleitung zu meiner Monographie: „Zur Erkenntnis der Kolloide“ (Jena 1905), hier kurz mit Erk. zitiert.

*) Vgl. z. B. Handwörterbuch der Naturwissenschaften 6, 1007 u. 1008.

Alle Stoffe, wie auch ihre Mischungen, also auch die Lösungen, enthalten räumliche Diskontinuitäten von molekularer Größe. Die Homogenität der kristalloiden Lösungen ist also nur eine scheinbare, vorgetäuscht durch die Kleinheit der Moleküle und die Unvollkommenheit unserer Instrumente. Da die „Sole“ (kolloide Lösungen) aber manche Anzeichen einer räumlichen Diskontinuität aufweisen, so ist es wahrscheinlich, daß sie größere Teilchen enthalten als jene.

Für die Anhänger der Molekular-Theorie bestand also keineswegs die erwähnte unüberbrückbare Kluft; aber auch für sie hatte die Frage ein großes Interesse; konnte man ja, sobald der Beweis der räumlichen Diskontinuität erbracht war, den Anhängern der Kontinuitätslehre in überzeugendster Weise dartun, daß es tatsächlich Flüssigkeiten gibt, die mit kleinen diskreten Teilchen erfüllt sind und trotzdem den Eindruck vollkommener Homogenität erwecken, geradeso wie die Gase und kristalloiden Lösungen²⁾. Es ist daher ganz natürlich, daß die kristalloiden Lösungen, welche noch kleinere Teilchen (die Kristalloidmoleküle) enthalten, vollkommen homogen erscheinen, selbst wenn sie es nicht sind.

Für die überzeugten Anhänger der Molekular-Theorie bestand hier also überhaupt keine Frage von fundamentaler Bedeutung, denn alle Lösungen enthalten nach ihnen diskrete Teilchen, die Moleküle, ihre Dissoziations- oder Assoziationsprodukte.

Die Größenordnung der molekularen Dimensionen war gleichfalls gegeben. Die Rechnungen der kinetischen Theorie führten zu Werten, die zwischen 0,1 und 1 $\mu\mu$ lagen. Von den Kolloidteilchen war vorauszusehen, daß sie i. a. über ein Millionstel Millimeter Durchmesser haben dürften, und es war vielleicht nicht ausgeschlossen, diese durch verfeinerte optische Hilfsmittel direkt nachweisen und ihre Größe bestimmen zu können.

Da der Faraday-Tyndall'sche Lichtkegel sich als Mittel zur Erkennung äußerst kleiner räumlicher Diskontinuitäten bewährt hat, so entstand zunächst die Vorfrage: sind die durch den polarisierten Lichtkegel erkennbaren räumlichen Diskontinuitäten ein wesentliches oder zufälliges Merkmal der kolloiden Lösungen, ist der Lichtkegel auf die Hauptmenge der zerteilten Materie selbst zurückzuführen oder nur eine zufällige Erscheinung, herbeigeführt durch

die Anwesenheit größerer Teilchen? Diese Fragestellung hat zur Ausbildung der Ultramikroskopie geführt und durch sie auch ihre Antwort gefunden³⁾.

Eine Frage, der mehr ein spezielles Interesse zukommt, betrifft das Wesen der in den kolloiden Lösungen enthaltenen Teilchen. Sind sie die Moleküle⁴⁾ des zerteilten Stoffes oder größere Gebilde? Je nach der Definition des Begriffs Moleküle kann die Frage allerdings verschieden beantwortet werden.

Derartige Fragen sollten aber nur auf Grund eingehender experimenteller Studien von Fall zu Fall beantwortet werden, sind also Gegenstand der Forschung und nicht der Spekulation. Das Gleiche gilt von den zahlreichen anderen Fragen, die sich daran anschließen.

Nach diesen allgemeineren Ausführungen möchte ich auf den zu besprechenden Gegenstand näher eingehen.

Arthur Müller hat unter dem Titel Theorie der Kolloide⁵⁾ eine Uebersicht der verschiedensten auf dem Gebiete der Kolloide ausgesprochenen Ansichten gegeben. Wer einen Einblick in die wunderlichen Ergebnisse unzeitgemäßer Fragestellung gewinnen will, der wird in der sorgfältigen und gewissenhaften Zusammenstellung A. Müller's eine Fundgrube des Bemerkenswerten finden. Für die meisten Leser wird die Lektüre der kolloidchemischen Theorien vermutlich ausreichen, um ziemlich gründlich von der Kolloidforschung abgestoßen zu werden.

Um den überreichen Stoff übersichtlich anordnen zu können, wurden die folgenden Abschnitte eingeführt:

1. Lösungstheorie,
2. Suspensionstheorie,
3. Adsorptionstheorie,
4. Verteilungstheorie,
5. Theorie der chemischen Komplexe,
6. Andere Theorien.

Wir wollen nur die beiden ersten Abschnitte kurz in Betracht ziehen.

Unter dem Titel Lösungstheorie sind im wesentlichen die Ansichten derjenigen Forscher zusammengestellt, welche die kolloiden Lösungen als molekulare Zerteilungen, also als Lösungen

³⁾ Näheres darüber Erk. siehe Fußnote 1.

⁴⁾ Im Sinne der Chemie die kleinsten, noch existenzfähigen, untereinander gleichen Teilungsprodukte einer chemischen Verbindung; diese Definition wird aber voraussichtlich abgeändert werden müssen.

⁵⁾ Leipzig 1903, ausführlicher in seiner Allgemeinen Chemie der Kolloide (Leipzig 1907). Auf letztere ist hier Bezug genommen.

²⁾ Vgl. Nernst, Theoret. Chem., 5. A., S. 426.

von Stoffen mit sehr hohem Molekulargewicht ansahen, sowie eine Anzahl Gründe, welche für und gegen die Homogenität der Hydrosole sprechen⁶⁾.

Unter dem Titel Suspensionstheorie sind die Analogien zwischen Suspensionen und Hydrosolen angeführt und die Namen einiger Forscher, welche diese Analogien hervorgehoben haben. Als Unterabteilungen dieses Abschnitts werden ausführlich die Koagulationstheorien von Hardy und Bredig, von Freundlich, Billitzer und Quincke besprochen.

Diese verschiedenen Erklärungsversuche sind inzwischen durch die mathematische Theorie der Koagulation von M. v. Smoluchowski überholt. Es macht durchaus den Eindruck, als ob der Positivismus mit seiner Negierung des Kraftbegriffs auch hier dem Kausalitätsbedürfnis übel mitgespielt hätte. Für Erscheinungen, die sich in einfacher Weise aus der Annahme von Anziehungskräften erklären lassen, werden, nur um den Kraftbegriff zu vermeiden, allerlei gekünstelte Annahmen gemacht, die auf die Dauer doch nicht oder nur teilweise haltbar sind.

Einige Angaben möchte ich nebenher berichtigen. Es wird S. 148 mitgeteilt, daß ich die Ansicht vertreten hätte, das Goldhydrosol sei eine wahre Lösung; in dem Zusammenhang mit den vorhergehenden Sätzen könnte das den Anschein erwecken, ich hätte die Ansicht gehabt, daß das kolloide Gold das Metall in molekularer Zerteilung oder kristalloid gelöst enthalte.

Aus meiner Abhandlung über kolloides Gold⁷⁾ geht aber hervor, daß ich den Nachweis geliefert hatte, daß es sich um echte kolloide Lösungen handelt. Meine Ausführungen gegenüber Faraday, die zu dem erwähnten Mißverständnis Veranlassung geben konnten, betreffen eine Frage der Systematik und nicht eine Frage über die Natur des zerteilten Metalls.

Das Wort Zerteilung soll nicht, wie Müller damals annahm, einen besonderen Feinheitsgrad zum Ausdruck bringen, sondern ist als übergeordneter Begriff⁸⁾, der Suspensionen und Hydrosole umfaßt, aufzufassen, also gleichbedeutend mit dispersen Systemen⁹⁾.

Wenn ich Müller richtig verstanden habe, so ist unter „Lösungstheorie“ die Hypothese zu verstehen, daß die Sole den zerteilten Stoff als Einzel-Moleküle enthalten, unter „Suspensionstheorie“ die Auffassung, daß die Sole feine Suspensionen sind. Es ist damit, wie mir scheint, auch zum Ausdruck gebracht, was einzelne Vertreter der beiden Richtungen gemeint haben, aber ein für die Beurteilung wichtiges Moment ist dabei unberücksichtigt geblieben.

Es handelt sich bei den Erörterungen über diesen Gegenstand keineswegs immer um theoretische Fragen, sondern zum beträchtlichen Teil um solche der Systematik, was sich schon daraus ergibt, daß das Urteil: „Die kolloiden Lösungen sind Suspensionen“ eine Zuordnung der ersteren zu den letzteren zur Folge hat und eine Abtrennung dieser Systeme von den Lösungen.

Häufig genug handelt es sich gar nicht um ein die Kolloide im allgemeinen betreffendes Problem, sondern um die Frage, ob ein bestimmtes Hydrosol den Lösungen zugeordnet werden soll oder nicht. Diese verschiedenen zum Teil recht verwickelten Dinge müssen auseinander gehalten werden, wenn man ein richtiges Urteil über den Standpunkt, welchen die einzelnen Forscher eingenommen haben, erhalten will.

Vor allem muß untersucht werden, was die einzelnen Autoren unter den vieldeutigen Ausdrücken „Lösung“ und „Suspension“ eigentlich verstanden haben. Das würde aber eine recht umfangreiche Untersuchung erforderlich machen; ich möchte mich daher zunächst nur auf eine die Begriffe Lösung und Suspension betreffende, allgemein gehaltene Ausführung beschränken.

Es zeigt sich, daß mit dem einen Worte „Lösung“ zunächst zwei-total verschiedene Begriffe verbunden werden: Der Klassenbegriff Lösung, wie er sich in der Experimentalchemie entwickelt hat, und der Begriff Lösung, wie er sich ergibt, wenn man eine bestimmte theoretische Vorstellung damit verknüpft. Da aber die theoretischen Grundlagen nicht einheitlich, sondern schwankend sind und sich mit den Fortschritten der Wissenschaft ändern, so ist auch der durch seinen theoretischen Inhalt gegebene Begriff ein durchaus schwankender.

Wir wollen zunächst den Klassenbegriff Lösung in Betracht ziehen, dessen Umfang sehr groß und dessen Inhalt klein ist, daran soll sich eine Erörterung über das, was unter Homogenität zu verstehen ist, anschließen.

⁶⁾ Die Anführung meines Namens an dieser Stelle (Allgemeine Chemie der Kolloide, 146) hat wohl mit zu dem Irrtum beigetragen, ich sei früher ein Anhänger der „Lösungstheorie“ gewesen.

⁷⁾ Liebig's Ann. 301, 29—54 (1898).

⁸⁾ Erk., S. 8.

⁹⁾ Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. 1, 291 (1907).

Zieht man jenen Begriff allein in Betracht, so wird man gegen das Urteil „Die kolloiden Lösungen sind Lösungen“ formal nichts einzuwenden haben; es besagt, daß die Gruppe der kolloiden Lösungen als Unterabteilung des Klassenbegriffes „Lösungen“, der ja längst durch seinen Umfang gegeben ist, aufzufassen ist. Sachlich ist gegen dieses Urteil auch nichts einzuwenden¹⁰⁾, denn es entspricht ja ganz der von Graham gegebenen Einteilung. Theoretisch aber besagt dieses Urteil zunächst gar nichts, denn der Begriff Lösung der Experimentalchemie umfaßt als Einteilungsganzes eine große Mannigfaltigkeit von Systemen und darunter auch Typen, die theoretisch verschieden gedeutet werden müssen. Hierin liegt das erste Mißverständnis, daß die Vertreter der „Suspensions-theorie“ die Existenz des Klassenbegriffs Lösung ignoriert und geglaubt haben, dem Ausdruck Lösung eine bestimmte theoretische Bedeutung beilegen zu müssen. Es mag in dieser Mißachtung des Klassenbegriffs Lösung vielleicht eine gewisse Tendenz gelegen haben, denn die kolloiden Lösungen waren der physikalischen Chemie in mancher Hinsicht unbequem. Die Allgemeingültigkeit der Lösungsgesetze zu beweisen, waren die kolloiden Lösungen damals recht wenig geeignet, schon wegen ihrer Eigenschaft, keine merkliche oder eine nur sehr geringe Gefrierpunktserniedrigung zu zeigen. Sie aus der Reihe der Lösungen herauszuschaffen, erschien daher als ein verdienstvolles Werk.

Das konnte man aber vielleicht mit Hilfe der Definition der Lösungen, diese werden ja als homogene Gemenge, homogene Mischungen usw. definiert. Man brauchte nur den Nachweis der Inhomogenität zu liefern, um die unbeliebten „Sole“ aus der Reihe der Lösungen auszuschließen. So wurde die von Faraday und Tyndall ausgebildete Methode des optischen Nachweises fein zerteilter Materie mit Eifer auf die kolloiden Lösungen angewandt. Dabei wurde vielleicht übersehen, daß eine zu weitgehende Verschärfung der Prüfungsmethode die Gefahr mit sich brachte, auch die sogenannten echten Lösungen als räumlich heterogen den „Suspensionen“ angliedern zu müssen. Oder dachte man sich die kristalloiden Lösungen als wahrhaft homogen, frei von räumlichen Diskontinuitäten?

Wir müssen uns zunächst klar werden, was unter Homogenität im Sinne der Experimental-

¹⁰⁾ Die Einwände kommen erst mit der weiter unten erörterten Einschränkung des Begriffs Lösung auf einzelne Typen.

chemie zu verstehen ist. In der Chemie war es stets üblich, unter den Mischungen oder Gemengen verschiedenartiger Substanzen diejenigen als Lösungen zu bezeichnen, welche ein homogenes Aussehen hatten und die Einzelbestandteile nicht leicht erkennen ließen. Daß die Undifferenziertheit, der Mangel an auffälliger Heterogenität, als das wesentliche Merkmal der Lösungen angesehen wird, kommt in der Definition¹¹⁾, wenn auch übertrieben, zum Ausdruck: „Die Lösungen sind homogene Gemische, homogene Gemenge . . .“

Das Wort „homogen“ hat also zunächst nur die Bedeutung eines Unterscheidungsmerkmals, durch welches die Lösungen von anderen Gemengen abgegrenzt werden können. Seine wahre Bedeutung erkennt man am besten, wenn man untersucht, welche Merkmale die Chemiker stets herangezogen haben, um eine Lösung von anderen Gemengen, z. B. von den Suspensionen zu unterscheiden. Man verlangt von einer Lösung, daß sie bei gewöhnlichem Tageslicht klar erscheint, durch Papierfilter ohne Rückstand hindurchfiltriert und im Mikroskop keinerlei Inhomogenität erkennen läßt¹²⁾.

Daß Opaleszenz und unbedeutende Trübungen als mehr zufällig dabei in der Regel vernachlässigt werden, dürfte allgemein bekannt sein, wie denn auch die durch das Filter laufenden Sulfide trotz ihrer auffälligen Trübung in der analytischen Chemie als kolloid gelöst bezeichnet werden.

Durch das Wort homogen soll also ein gewisser Grad von Undifferenziertheit zum Ausdruck gebracht werden; es hat für die Experimentalchemie mehr einen unterscheidenden Charakter, keineswegs kommt ihm aber eine theoretische Bedeutung zu. Nur dann, wenn man das Wort homogen in seiner absoluten Bedeutung nimmt, d. h. wenn man sich die Lösungen als vollständig frei von jedweder noch so kleinen Diskontinuität vorstellt, erhält die Definition der Lösungen einen theoretischen Inhalt. Dann würde das Urteil: „Die kolloiden Lösungen sind Lösungen“ auch falsch sein, denn die Hydrosole, in welchen räumliche Diskontinuitäten als wesentlich nachgewiesen sind (und das sind, wie wir jetzt wissen, fast alle), gehören sicher nicht den in idealer Vollkommenheit gedachten Lösungen an. Dann aber müssen im

¹¹⁾ Einige Definitionen nebst Literaturangaben siehe Erk. loc. cit. S. 1 u. 2.

¹²⁾ Das Ultramikroskop ist erst seit 1903 bekannt, es hat daher keinerlei Einfluß auf die Entwicklung des Homogenitätsbegriffes in der Chemie ausgeübt. Ähnliches gilt auch von der Ultrafiltration.

Sinne der Molekulartheorie ebenso notwendig auch die kristalloiden Lösungen ausgeschlossen werden, denn in dem ideal homogenen Gebilde ist auch für Diskontinuitäten von der Größenordnung der Moleküle kein Platz. Dann gibt es aber überhaupt keine Lösungen mehr und der Begriff Lösung wird zu einem rein gedanklichen Grenzbegriff, dem keinerlei reale Bedeutung zukommt.

Die Gegner der Molekular-Theorie konnten jedoch einwenden: Eure Atome und Moleküle sind Phantasiegebilde; die Lösungen sind definitionsgemäß vollkommen homogen.

Wie man sieht, spitzte sich die Frage nach der Natur der kolloiden Lösungen auf ein die kristalloiden Lösungen betreffendes Problem zu. Dieses mußte zunächst erledigt werden, denn der theoretische Inhalt des durch die Definition gegebenen Begriffs Lösung wird ein total verschiedener, je nachdem man das Wort homogen im Sinne der Molekulartheorie oder der Kontinuitätslehre deutet.

Vor zwei Dezennien hatte diese Frage noch eine große Bedeutung (und eben das hat die Verständigung so sehr erschwert); heute können wir sie als zugunsten der Molekulartheorie entschieden ansehen.

Damit fällt aber auch die Definition in ihrer strengen Form; wir dürfen die Lösungen nicht mehr als homogene Mischungen usw. definieren, sondern müssen, einerseits um Mißverständnissen vorzubeugen, andererseits um das als wesentlich erkannte Merkmal aufrechtzuerhalten, eine vorsichtigeren Ausdrucksweise anwenden.

Wir können etwa sagen: Die Lösungen sind homogen erscheinende Mischungen (Gemenge, Phasen usw.) verschiedener Stoffe; oder man hebt die Diskontinuität direkt hervor, etwa so: Die Lösungen sind räumlich diskontinuierliche, aber homogen erscheinende Mischungen.

In der Sprache Wolfgang Ostwald's ließe sich das vielleicht so ausdrücken: Die Lösungen sind feinst disperse Systeme, wobei durch das Wort „Disperse Systeme“ bereits die Inhomogenität zum Ausdruck gebracht wird.

Man dürfte aber nicht definieren: Die Lösungen sind molekular disperse Systeme; oder: homogen erscheinende Mischungen mit räumlichen Diskontinuitäten von der Größenordnung der Moleküle, denn eine solche Festlegung auf bestimmte Dimensionen, die einer Einschränkung des Lösungsbegriffes auf die kristalloiden Lösungen allein beinahe gleichkäme, würde für die Ausdrucks- und Bewegungsfreiheit der praktischen Chemie schwere Nachteile mit sich

bringen, auf die ich noch zurückkomme, wenn sie auch zunächst manches Verlockende hat und von vielen Chemikern, namentlich aber von den Physikochemikern zunächst sympathisch begrüßt werden dürfte.

Diese Einschränkung würde in der Tat dem Begriff Lösung einen Inhalt geben, der im Bewußtsein der Chemiker schon früher eine große Rolle gespielt hat.

Ehe man über Dissoziation, Assoziation, Hydrolyse, Hydratation und kolloiden Zustand Näheres wußte, nahmen wohl die meisten Chemiker an, daß die Lösungen den gelösten Stoff in Moleküle zerteilt enthielten, wobei man unter Molekülen die kleinsten untereinander gleich großen Teilchen eines gegebenen Stoffes verstand. Durch van't Hoff's Theorie hat diese Auffassung bezüglich der verdünnten kristalloiden Lösungen der Nichtelektrolyte eine Stütze erhalten.

Auch die kolloiden Lösungen sah man vielfach als molekulare Zerteilungen an, und schon Graham wirft die Frage auf, „ob das Molekül einer Kolloids substanz nicht durch das Zusammen treten einer Anzahl kleinerer kristalloider Moleküle gebildet sein möge, und ob die Grundlage des Kolloidalzustandes nicht in Wirklichkeit der zusammengesetzte Charakter des Moleküls sein möge“¹³⁾; die vielfachen Bemühungen anderer Forscher, das Molekulargewicht der Kolloide zu bestimmen sind darauf zurückzuführen, daß man die gelöste Substanz bis in Einzelmoleküle zerfallen dachte.

Nur unter der Voraussetzung eines so charakterisierten, eindeutigen theoretischen Inhalts des Begriffs „Lösung“ kann heute noch von einer Lösungstheorie der Kolloide gesprochen werden; denn, wenn man den Begriff so nimmt, wie er sich entwickelt hat, kann von einem einheitlichen theoretischen Inhalt keine Rede sein.

Die oben besprochene theoretische Vorstellung ist aber durchaus nicht allgemein zutreffend: Elektrolyte sind in verdünnter Lösung nicht in Einzelmoleküle sondern in Ionen zerfallen (Kochsalz z. B. in Na und Cl', nicht in die Molekeln NaCl). Die Lösungen hydrolysierbarer Stoffe haben ganz verschiedene Zusammensetzung je nach ihrer Konzentration; die Hydrolysenprodukte sind häufig kolloid gelöst. — Die Moleküle der Lösungen und ebenso die Kolloidteilchen sind nicht ruhig schwebend (suspendiert), sondern in fortwährender Molekularbewegung

¹³⁾ Th. Graham, Liebig's Ann. 121, 70-71 (1862) und Erk., S. 39.

begriffen wie die Gasmolekeln; sie bewegen sich aber im Gegensatz zu den letzteren nicht isoliert, für sich allein, sondern wahrscheinlich mit Molekülen der Flüssigkeit assoziiert oder vielleicht [nach mehrfach ausgesprochenen Annahmen¹⁴⁾] mit haftenden Flüssigkeitshüllen umgeben. Bei Kolloiden dürfte nur ganz vereinzelt die Vorstellung zutreffen, daß sie bei ihrer Auflösung in lauter gleich große Teilchen (Moleküle im Sinne der Chemie) zerfallen u. a. m. Selbst die Essigsäure zerfällt je nach dem Lösungsmittel in Einzelmoleküle oder Doppel-moleküle. Der schön einheitliche theoretische Inhalt des Begriffs Lösung existiert also nur in der Vorstellung der älteren Chemiker; er muß einer Mannigfaltigkeit der Tatsachen und Vorstellungen weichen.

Fassen wir das Gesagte nochmals kurz zusammen:

Der Begriff Lösung der Experimentalchemie ist ein Klassenbegriff, der durch seinen Umfang schon lange gegeben ist. Er enthält die Einteilungsglieder: kolloide und kristalloide Lösungen, die ihrerseits wieder in mehrere Unterabteilungen zerfallen.

Die Auffassung, daß die Lösungen absolut homogen, frei von räumlichen Diskontinuitäten seien, ist nicht zutreffend; die Definition der Lösungen sollte, um derartig mißverständliche Annahmen in Zukunft zu vermeiden, abgeändert werden.

Dem Begriff Lösung kommt keine einheitliche, allgemein anerkannte theoretische Bedeutung zu. Ich halte es daher nicht für zweckmäßig, den Ausdruck „Lösungstheorie der Kolloide“ aufrechtzuerhalten; er läßt sich ja erforderlichen Falles leicht durch einen anderen ersetzen.

In folgendem möchte ich dem Leser einen unmittelbaren Einblick in die Mißverständnisse geben, zu denen die in Betracht kommenden Abänderungen längst bestehender Begriffe Veranlassung geben können. Am überzeugendsten kann dies wohl in Form eines Dialogs geschehen, der etwa in den zwei letzten Jahren des verflossenen Jahrhunderts in einem chemischen Laboratorium stattgefunden haben könnte.

¹⁴⁾ Hierher gehörige Arbeiten von E. H. Riesenfeld, H. Remy und P. Lenard sind neben der abweichenden Auffassung von Richard Lorenz in Kap. 28 der 2. Aufl. meiner Kolloidchemie (Leipzig 1918) kurz besprochen; auch findet man daselbst Hinweise auf die ältere Literatur.

Dialog.

A: Sehen Sie diese prächtig gefärbten Flüssigkeiten, es sind wässrige Lösungen metallischen Silbers; ich habe sie nach Lea's Verfahren hergestellt.

B: Des Silbers? Dieses ist ja in Wasser praktisch unlöslich, es kann sich daher nicht um Lösungen handeln.

A: O doch, es können allotrope Modifikationen des Silbers vorliegen, wie Lea annimmt; außerdem kennen wir eine Reihe kolloider Lösungen von Stoffen, die, eingetrocknet, sich nicht mehr auflösen. Ich erinnere an das kolloide Eisenoxyd, Aluminiumoxyd, die Kieselsäure, Zinnsäure u. a. m. Uebrigens löst sich der Niederschlag von Silber, den ich, wie Sie sehen, mit Ammoniumnitrat leicht erhalten kann, ganz glatt in Wasser.

B: Ich bemerke eine deutliche Trübung in der Flüssigkeit, das bedeutet, daß das Silber suspendiert, aber nicht gelöst ist.

A: Das ist keine Trübung, sondern höchstens eine leichte Opaleszenz, wie man sie bei Lösungen oft antrifft.

B (nimmt eine Lupe und Nikol, läßt Sonnenstrahlen in die Flüssigkeit einfallen): Das Licht ist polarisiert; es handelt sich also nicht um Fluoreszenz, sondern um diffuse Reflexion an suspendierten Teilchen.

A: Die Erscheinung, auf die Sie ein so großes Gewicht legen, hat einen rein zufälligen Charakter. Hier ist eine Silberlösung, die auch keine Spur von Opaleszenz aufweist, in Farbe und den übrigen Eigenschaften jedoch der ersten vollkommen gleicht.

B (wiederholt den Tyndall-Versuch und bemerkt nach längerem Suchen die Spur des Lichtkegels): Das Tyndall-Phänomen ist zwar sehr schwach, aber, wie Sie sich überzeugen können, doch vorhanden.

A: Nicht stärker als in dem destillierten Wasser, das ich zur Herstellung der Lösung verwendet habe.

B: Trotzdem behaupte ich, daß es sich um feine Suspensionen von Silber handelt.

A: Dann kennen Sie eben suspendiertes Silber noch nicht; (fällt ammoniakalische Silbernitratlösung mit Hydroxylamin); hier haben Sie eine echte Suspension von Silber. Sie ist ganz undurchsichtig, sedimentiert nach einiger Zeit, man kann das Silber, wie Sie sehen, sofort abfiltrieren und erhält ein klares Filtrat.

B: Feinere Suspensionen werden klar erscheinen und durch das Filter hindurchgehen.

A: Ich habe hier eine sehr feine Silber-suspension; sie sedimentiert sehr langsam, aber auf den ersten Blick erkennen Sie das suspendierte Silber an der enormen grauweißen Trübung; diese ist noch stärker als die der ersten Suspension, wenn beide Flüssigkeiten gleich viel Silber enthalten. Vergleichen Sie damit die vollkommen klare, tiefbraun gefärbte Silberlösung, so werden Sie erkennen, daß hier zwei ganz verschiedene Flüssigkeiten vorliegen, die auch durch den Namen unterschieden werden müssen, wenn keine Sprachverwirrung eintreten soll.

B: Sie demonstrierten vorhin die Elektrolytfällung Ihrer „Silberlösung“. Das erinnert mich an die Ausflockung von Tonsuspensionen mit Elektrolyten. Ich halte beide Vorgänge für wesensgleich. Kennen Sie die schöne Arbeit von Bodländer auf diesem Gebiete?

A: Die kenne ich, aber auch das Aussalzen von Farbstoffen, wie es in der Technik geübt wird. Hier sehen Sie eine Lösung von Benzopurpurin, das als Natriumsalz einer hochmolekularen Sulfosäure in Wasser als Elektrolyt gelöst ist. Der Farbstoff wird ebenso leicht und vollkommen ausgesalzen wie das kolloide Silber, das Sie vorhin sahen. Ich habe aber noch eine andere Silberlösung, zu dieser können Sie reichlich Kochsalz oder andere Salze hinzufügen, ohne daß Fällung eintritt. — Ihre Beweise stehen auf schwachen Füßen.

B: Diese Erscheinungen müßten wohl näher studiert werden. Was Ihre „Silberlösungen“ anlangt, so glaube ich aber noch andere Beweise erbringen zu können, daß sie keine Lösungen sondern Suspensionen sind.

A: Wofür halten Sie dann das kolloide Eisenoxyd oder die kolloide Kieselsäure?

B: Gleichfalls für Suspensionen; ihre Gefrierpunktserniedrigung ist fast gleich Null.

A: Dann wissen Sie eben nicht, was Lösungen und was Suspensionen sind. — Hier ist eine Suspension von Eisenoxydhydrat; ich habe einen Teil der Substanz in Ferrichlorid gelöst und dialysiert. Da sehen Sie die entstandene Lösung. Wenn ich diese Flüssigkeit in einer Publikation als Suspension von Eisenoxydhydrat bezeichnete und etwa bei Beschreibung eines Versuchs mitteilte: Man nimmt eine Suspension von Eisenoxyd und fällt dieselbe mit Ammoniak, so würden meine Fachgenossen mich nicht verstehen oder auslachen, denn eine Suspension von Eisenoxydhydrat ist bereits gefällt oder geflockt, wie Sie sich ausdrücken, und braucht nicht nochmals gefällt oder geflockt zu werden.

Wie man sieht, können die beiden Gelehrten sich nicht verständigen, obgleich sie vielleicht dasselbe meinen. Das ist darauf zurückzuführen, daß B die durch den Sprachgebrauch der praktischen Chemiker festgelegte Bedeutung der Wörter Lösung und Suspension mißachtend, sie in einem anderen Sinne gebraucht als A, den Umfang des Begriffs „Suspension“ soweit ausdehnt, daß er die kolloiden Lösungen mitumschließt, den des Begriffs Lösung aber auf die kristalloiden Lösungen, vielleicht auf die idealen Lösungen van't Hoff's willkürlich eingengt wissen will. Diese Begriffsverschiebung im Verein mit einem allzu selbstbewußten Auftreten der B-Charaktere hat die erregten Diskussionen über den Gegenstand hauptsächlich herbeigeführt zwischen Forschern, die im Grunde dasselbe meinten. Um dies anschaulich zu machen, braucht man obigen Dialog nur fortzusetzen, etwa so:

B: Glauben Sie wirklich, daß das Silber in Ihren Flüssigkeiten homogen gelöst ist?

A: Bis in Moleküle zerteilt wohl kaum, es wäre denn, daß es sich um allotrope, wasserlösliche Modifikationen des Silbers von höherem Molekulargewicht handle, wogegen sich Barus und Schneider aber ausgesprochen haben. Mir sind Rubingläser bekannt, die das Gold oder Silber sicher bis zu Metall reduziert enthalten; man kann sie bei Weißglut unter Zusatz von energischen Reduktionsmitteln herstellen. Schnell erkaltet sind sie farblos und erst beim Erwärmen werden sie rot, oder, wenn sie Silber enthalten, gelb, wie diese Lösungen. Ich glaube, daß die farblosen Gläser die Edelmetalle in einer dem Dampfzustande analogen Form, also bis in Moleküle, resp. Atome, zerteilt enthalten, weil das Metall sich bei hoher Weißglut in ihnen (wenn auch nur in kleinen Mengen) auflöst. Wenn nun das Metall in den farblosen Gläsern kristalloid gelöst ist (also in Moleküle zerteilt), ähnlich wie Zucker in Wasser, so müssen in den gefärbten Gläsern größere Teilchen vorhanden sein, die durch Zusammentreten von Einzelmolekülen oder Atomen entstehen. Dafür spricht auch, daß Ausscheidungen in getrübten Gläsern durch nachträgliches Erwärmen begünstigt werden. Wenn man also nicht allotrope Modifikationen der Metalle annimmt, so muß es sich um Metallteilchen handeln, die zwar nicht mehr Moleküle sind, aber doch von so kleinen Dimensionen, daß sie kein Licht mehr reflektieren, also die Homogenität der Lösung nicht stören, sonst würden sie sich durch Trü-

bung bemerkbar machen. Ein ähnlicher Zerteilungszustand liegt wohl im kolloiden Silber vor.

B: Dann geben Sie ja zu, daß Ihre Flüssigkeiten fein zerteiltes Silber enthalten. *

A: Wenn Sie fein zerteiltes Silber sagen, so bin ich vollkommen mit Ihnen einverstanden, Sie sprechen aber fortwährend von Suspensionen. Diese Silberlösungen stehen, was Homogenität anlangt, den kristalloiden Lösungen jedenfalls viel näher als den absetzenden Suspensionen. Man kann sie zu den wahren Lösungen zählen, weil die schwache Trübung, die bei einzelnen zu beobachten ist, einen zufälligen Charakter hat. Daß es sich aber um echte kolloide Lösungen handelt und nicht um kristalloide, das hat schon Ca. Lea bewiesen.

Es sind also gar keine theoretischen Meinungsverschiedenheiten zwischen A und B vorhanden. Das Mißverständnis kommt dadurch zustande, daß ein allgemein anerkannter übergeordneter Begriff fehlte, der es gestattet hätte, widerspruchslos die Suspensionen und kolloiden Lösungen eventuell mit den kristalloiden Lösungen zu einer gemeinsamen Klasse zusammenzufassen, ähnlich wie der Begriff Farbe die Begriffe Rot, Gelb, Grün usw. zusammenfaßt. Es würde gewiß Widerspruch herausfordern, wenn jemand behauptete, Grün ist Rot (nur von kleinerer Wellenlänge), weil man auf den ersten Blick beide voneinander unterscheiden kann¹⁵⁾.

Ganz ebenso schnell unterscheidet A aber eine Silbersuspension von einer Lösung. Sie sind für ihn getrennte Begriffe, ebenso gut wie Grün und Rot, obgleich zwischen beiden ein Zusammenhang besteht; bei den Farben erkennt man diesen Zusammenhang bereits bei Betrachtung des Spektrums. Von Rot führen verschiedene Nuancen durch Gelbrot, Gelb und Gelbgrün nach Grün hinüber. Wir wissen, daß alle diese Nuancen im Sinne der Wellentheorie des Lichtes Farben verschiedener Wellenlänge sind; es wäre aber eine lässige Ausdrucksweise, wenn man, wie das zuweilen geschieht, behauptete: Grün und Rot sind dasselbe, nur Aetherwellen verschiedener Wellenlänge. Sie sind eben nicht dasselbe und die Verschiedenheit liegt in der Wellenlänge und in der Empfindung, welche sie auf der Netzhaut hervorrufen, und das ist gerade für die Mehrzahl der Menschen das Wesentliche¹⁶⁾.

¹⁵⁾ Die Begriffe Grün und Rot sind gegeben durch die Erinnerung an die Empfindungen, welche der Beobachter beim Anblick von grünen und roten Farben gehabt hat, nicht aber durch eine der Theorie entlehnte Vorstellung.

Ebensowenig sind gewöhnliche Suspensionen und kolloide Lösungen dasselbe. Auch sie unterscheiden sich, und zwar durch die Teilchengröße und die zahlreichen damit in Zusammenhang stehenden Eigenschaften. Darauf habe ich in meiner Monographie „Zur Erkenntnis der Kolloide“ eingehend hingewiesen. Für den Chemiker ist das, wodurch sie sich unterscheiden; viel wichtiger als die übereinstimmenden Merkmale.

Die Experimentalchemie hat daher seit langem zwei weit voneinander entfernte Glieder desselben Einteilungsganzen mit verschiedenen Namen belegt; durch Studium der Uebergangsglieder ist erst allmählich die Zusammengehörigkeit beider erkannt worden. Anstatt für den so entstandenen neuen Klassenbegriff einen neuen Namen zu gebrauchen, wurde die neue Klasse nach einem der Einzelglieder benannt. Das mußte zu Widersprüchen führen. Ich habe, um diesem Mangel abzuweichen, zur Bezeichnung des übergeordneten Begriffs im Jahre 1905 das Wort Zerteilung¹⁷⁾ vorgeschlagen; Wo. Ostwald¹⁸⁾ hat dann bald darauf die Bezeichnung disperse Systeme für Zerteilung eingeführt und ist in verdienstvoller Weise für eine Zusammenfassung aller dahingehörigen Erscheinungsformen eingetreten, die dann auch von ihm weiter eingeteilt wurden.

Nachdem wir den übergeordneten Begriff klar erkannt haben und auch eine geeignete Bezeichnung dafür besitzen, ist es nicht mehr notwendig, die kolloiden Lösungen den Suspensionen beizuzählen. Dies würde auch heute noch den Widerspruch derjenigen Chemiker herbeiführen, die sich der Folgen einer solchen Begriffsänderung klar bewußt sind. Die anderen seien hier darauf aufmerksam gemacht.

Nach dem Angeführten kann von einer „Suspensionstheorie“ heute keine Rede sein; es handelt sich nur mehr um ganz sicher gestellte Ergebnisse der Forschung, über die einstens noch Zweifel bestanden, welche man durch eine in recht unzweckmäßiger Form gestellte Hypothese beseitigen wollte.

Es ist, wie schon erwähnt, seit alten Zeiten in der Chemie ganz allgemein üblich, jede flüssige Mischung eines Stoffes mit einem Lö-

¹⁶⁾ Vgl. die Anmerkung Fußnote ¹⁵⁾: Die beiden Farben sind physiologisch qualitativ verschieden, obgleich im Sinne der Optik nur ein verhältnismäßig unbedeutender quantitativer Unterschied zwischen beiden besteht.

¹⁷⁾ Erk., S. 8.

¹⁸⁾ Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. 1, 291—333 (1907)

sungsmittel, die klar ist, nicht sedimentiert und von Papierfiltern nicht zurückgehalten wird, als Lösung zu bezeichnen.

Zeigt eine Mischung eine auffallende Heterogenität für das Auge, sedimentiert der zerteilte Stoff oder läßt er sich mit Hilfe der fast stets gebrauchten Papierfilter abfiltrieren, so wird der die Heterogenität herbeiführende Körper als suspendiert bezeichnet. Ist sonst kein gelöster Stoff vorhanden, so haben wir eine Aufschlämmung oder Suspension vor uns. Auf diese Weise wird entschieden, ob der Stoff gelöst ist oder nicht, und die unzähligen Lösungen, die im Laufe des neunzehnten Jahrhunderts und früher in der chemischen Literatur beschrieben wurden, haben das gemeinsame Merkmal, daß sie im Sinne des Chemikers homogen sind, d. h. in der oben beschriebenen Weise geprüft keine auffällige Inhomogenität erkennen lassen. Eine leichte Trübung, Opaleszenz usw. wird dabei vernachlässigt oder als besonderes Merkmal der Lösung notiert.

Jede Verschärfung der Prüfung wäre ein einschneidender Eingriff in die Rechte der Chemiker, der wohl den meisten nicht zu Bewußtsein gekommen ist.

Würden wir zulassen, daß nur die optisch leeren Flüssigkeiten als Lösungen bezeichnet werden oder nur die kristalloiden Lösungen oder nur die, welche das van't Hoff'sche Gesetz befolgen, so würde nicht nur jeder Chemiker mit zeitraubenden und umständlichen, seinen Zwecken gar nicht dienlichen Untersuchungen belastet werden, es müßten sämtliche Handbücher der Chemie, Lehrbücher der analytischen und der physiologischen Chemie daraufhin revidiert und umgearbeitet werden, eine Arbeit für mehrere Generationen, oder überhaupt nicht durchführbar, da viele Lösungen mit der Konzentration weitgehend ihre Beschaffenheit ändern¹⁹⁾.

Dazu kommt eine unendliche Erschwernis in der Ausdrucksweise und beim Unterricht. Bei Besprechung jeder Mischung müßte man erst überlegen, ob eine kristalloide oder kolloide Lösung vorliegt und in dem einen Falle sagen: der Stoff ist gelöst, in dem anderen: er ist suspendiert. Andernfalls könnte man stets gewärtig sein, daß der Schüler, zu dem man z. B. von einer Eiweißlösung spricht, belehrend erwidert: Entschuldigen Sie, Herr Professor, die sogenannte Eiweißlösung ist gar keine Lösung,

¹⁹⁾ Löst man z. B. FeCl_3 oder SnCl_4 usw. in Wasser, so hat man bei höherer Konzentration vorwiegend kristalloide, bei niedrigerer kolloide Lösungen.

sondern eine Suspension. Verbittet sich der Professor diese Belehrung, so kann der Schüler mit Recht erwidern: In der Vorlesung des Dr. N. wurde das ausführlich erörtert.

Wir dürfen also nicht von unseren hergebrachten Begriffen Lösung und Suspension abgehen, wenn wir nicht eine heillose Verwirrung anrichten wollen. Die beiden Begriffe sind für die Chemie feststehend.

Auch brauchen wir uns nicht davon abhalten zu lassen, eine Substanz, welche die Eigenschaft hat, sich selbständig in Wasser zu einer klaren Lösung zu verteilen, als wasserlöslich zu bezeichnen, selbst wenn die Lösung eine kolloide ist, und uns übereifrige Jünger der physikalischen Chemie darüber belehren wollen, daß man diesen Ausdruck bei Kolloiden vermeiden müsse, da der Begriff Löslichkeit in der physikalischen Chemie eine bestimmte Bedeutung angenommen hat. Auch hier ist der Sprachgebrauch so feststehend, daß er nicht abgeändert werden kann, ohne zu schwerwiegenden Belästigungen der beteiligten Kreise zu führen, ganz abgesehen davon, daß diese Abänderung praktisch unnötig ist.

Von Physikern ist das Wort Suspension des öfteren in anderem Sinne gebraucht worden als von Chemikern. Aus den Schriften einzelner Forscher, z. B. von Faraday, kann man entnehmen, daß sie (im Gegensatz zum Sprachgebrauch der Chemiker) den Begriff nach der Richtung der kleineren Dimensionen hin in keiner Weise abgrenzen. Dadurch gerieten sie unbewußt ins Bereich der kolloiden Lösungen der Chemiker, Physiologen und Mediziner, ja zuweilen sogar noch weiter in das Gebiet der kristalloiden Lösungen, denn manchmal wird auch von suspendierten Molekülen geschrieben oder gesprochen. Dehnt man den Begriff Suspension aber soweit aus, so wird er gleichbedeutend mit dem Begriff „Zerteilung“ und schließt, wenn man die Uebergänge mit berücksichtigt, auch die kristalloiden Lösungen ein. Das steht aber mit dem Sprachgebrauch der Chemie in Widerspruch und ist darum, wenn eine allgemeine Verständigung erzielt werden soll, besser zu vermeiden.

Solange die Wissenschaften sich getrennt voneinander entwickeln, ist es möglich, ohne Verwirrung zwei verschiedene Begriffe mit demselben Ausdruck zu bezeichnen; sobald aber die beiden Gebiete sich berühren oder durch gemeinsame Bearbeitung desselben Gegenstands zur Verschmelzung gelangen, muß man trachten, einen solchen Uebelstand zu beseitigen. Im

vorliegenden Falle ist der Sprachgebrauch der Chemie aus den oben dargelegten Gründen entscheidend. Ich habe wiederholt die Freude erlebt, daß hervorragende Physiker die Richtigkeit dieses Standpunkts anerkannt und sich dem chemischen Sprachgebrauch angeschlossen haben.

Ich habe diesen Gegenstand sehr ausführlich behandelt, um die vielfachen Mißverständnisse auf diesem Gebiete womöglich endgültig zu beseitigen.

* *

Die weitere Entwicklung dieses Gebietes bietet viel Interessantes, namentlich die Beurteilung der Stellung einzelner Kolloidsysteme zueinander und zu den Kristalloidlösungen, die vielfach noch ganz unter dem Einflusse der ersten Entwicklungsstadien der Kolloidforschung steht; hier verdienen die neueren Ergebnisse der Experimentalforschung sowie der theoretischen Kolloidphysik eingehendste Berücksichtigung. Ich gedenke bei anderer Gelegenheit darauf zurückzukommen.

Göttingen, im Juli 1919.

Zur Optik disperser Systeme, III.

Von J. Lifschitz und Georg Beck (Zürich). (Eingegangen am 3. September 1919.)

Die nachfolgenden Mitteilungen schließen sich inhaltlich so eng an die früheren theoretischen und experimentellen des einen von uns und J. Brandt an¹⁾, daß über ihre Ziele und die benutzte Arbeitshypothese kaum nochmalige Ausführungen an dieser Stelle notwendig erscheinen. Zur fernerer Orientierung über die Dichte- und Brechungsverhältnisse bei Dispersoiden wurden Dichte und Brechung einer Reihe weiterer Hydrosole untersucht, und besonders der Einfluß des Dispersitätsgrades auf beide verfolgt.

In allen untersuchten Fällen ergab sich wiederum, daß der Dispersitätsgrad von sehr geringfügigem, wenn überhaupt sicher nachweisbarem Einfluß auf die spezifische Refraktion bei konstanter Temperatur T:

$$R_x^T = \frac{n_x^T - 1}{d_*^T} \text{ bzw. } R_x^T = \frac{n_x^T - 1}{n_x^T + 2} \cdot \frac{1}{d_*^T}$$

ist, gleichgültig ob farbige oder farblose Systeme betrachtet wurden. Es bleiben indes zwei wichtige Reihen von dispersen Systemen noch zu studieren, die Metall- und die Farbstoffsole. Die Untersuchung derselben erfordert völlig andere optische Hilfsmittel und soll deshalb in einer späteren Versuchsreihe gesondert erfolgen. Man wird dabei entweder interferometrische Messungen an sehr verdünnten Lösungen, oder indirekte Bestimmungen des Brechungsindex an konzentrierten (zum Beispiel durch Reflexionsmessungen), durchführen müssen, was uns bisher aus äußeren Gründen nicht möglich war.

Die nachfolgend mitgeteilten Messungen konnten dagegen wie früher²⁾ mit Hilfe des Pulfrich'schen Refraktometers (Neukonstruktion) ausgeführt werden³⁾. Die mitgeteilten Zahlen sind — wo nur eine Wertereihe angegeben ist — Mittelwerte aus mehreren Messungen an mindestens zwei unabhängigen Präparaten.

Bei dieser Gelegenheit wurde auch versucht die Aenderungen des Dispersitätsgrades mit der Temperatur, die ja vielfach in völlig oder nahezu reversibler Weise verlaufen, refraktometrisch zu verfolgen, um zu sehen, ob hierdurch eine Erweiterung der immerhin eng begrenzten Auswahl an passenden Untersuchungsobjekten erreicht werden könne.

Allerdings dürfen derartige Dispersitätsänderungen, wie man sie z. B. bei Gelatine-lösungen seit längerer Zeit kennt und auch ultramikroskopisch verfolgen konnte, nicht ohne Weiteres den übrigen von uns studierten an die Seite gestellt werden. Denn während bei den kolloiden Schwefellösungen, und den weiterhin behandelten Arsensulfiden usw. disperse Phase und Dispersionsmittel bei allen Dispersitätsgraden wesentlich dieselbe Zusammensetzung behielten, und merklich nur die Zerteilung der dispersen Phase sich änderte, trifft dies bei den obigen Beispielen nicht mehr zu. Die Wechselwirkungen zwischen disperser Phase und Medium — besonders die Aenderung der gegenseitigen Löslichkeit, die schließlich bei hoher Temperatur zu molekularer Mischung führt, — wird auch in dem refraktometrischen

¹⁾ Koll.-Zeitschr. 22, 53, 133 (1918).

²⁾ Loc. cit.

³⁾ Das Instrument wurde uns wiederum von Herrn Prof. H. Zangger gütigst zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle bestens danken möchten.