der sie aus dem Bruche kommen (genannt „Legschiefer“) oder in regelmäßig zugerichteten Formen (genannt „Zwicktaschen“) als Dachdeckungsmaterial. Die Plattenkalke bestehen aus fast reinem Kalkkarbonat, mit geringen Beimengungen von Dolomitspat. In trockenem Zustande tritt das Abgleiten übereinander gelegter Platten je nach der Rauigkeit der Oberfläche bei einem Neigungswinkel von $36-39^\circ$ ein. Aus diesen Eigenschaften des Baustoffes entstand die Art der Verwendung zur Dacheindeckung. Die unregelmäßige Form, Größe und Stärke der Platten erfordert zur Abdichtung der Dachhaut ein mehrfaches Uebereinanderschichten zur Verdeckung der klaffenden Stöße zwischen den Platten, und macht die künstliche Befestigung durch Haken oder Nägel nahezu unmöglich. Die zur Ableitung der Niederschläge erforderliche geneigte Lage der Platten muß unter der Grenze des Gleitwinkels bleiben. Daraus ergibt sich die allgemein übliche Neigung der Dachfläche von etwa 30° und die Auflagerung der Platten in 4—6 Schichten.

Die Oberfläche dieser Dächer nimmt mit der Zeit eine graue Farbe an, die in allen Tönen von gelbgrau bis dunkelblaugrau schwankt; gelbliche und rötliche Flechten, sowie dunkelgelbgrüner bis schwarzbrauner Moosansatz geben der Eindeckung eine farbenschöne Patina. Wie aus bestehenden Abbildungen (nach Photographien!) ohne weiteres ersichtlich ist, wird dieser gleichmäßig blauschwarze Ueberzug hier

durch blendendweiße Striche unterbrochen; diese Streifung tritt nur dort auf, wo über den Dächern elektrische nichtisolierte Leitungsdrähte (Kupfer!) hinziehen. Die Erklärung dieser Erscheinung dürfte nicht schwer sein. Bei Regenwetter sammelt sich an den Leitungsdrähten Regenwasser an, das von dem Kupfer Spuren in irgendwelcher Form (wahrscheinlich kolloid!) zur Lösung bringt, die dann in Tropfen auf das Dach niederfällt. Hier wird sich das Kupfer in den Flechten durch Adsorption anreichern und deren Wachstum hemmen bzw. zurückdämmen, so daß die blendendweiße Oberfläche des Plattenkalkes wieder in Erscheinung tritt. Eine gewöhnliche Desinfektionswirkung scheint hier kaum vorzuliegen, denn dazu reichen die Spuren von Kupfer sicher nicht aus. Es wird sich hier jedenfalls um kolloid gelöstes Kupfer bzw. Kupferverbindungen handeln, da ein Diffundieren derselben nicht so scharfe Linien ermöglichen würde. Betrachtet man die Bechhold'schen Bilder³⁾ genau, so fällt die Anhäufung von Bakterien am Rande der keimfreien Zone auf; es bildet sich gewissermaßen ein Wall von Bakterien um die keimfreie Zone, so daß man zu der Ansicht kommen kann, daß die Bakterien aus der keimfreien Zone gleichsam hinausgeschoben werden oder vielleicht durch elektrische Abstoßung des kolloid gelösten Metalles an die Grenze von dessen Wirkungsbereich gedrängt werden. —

³⁾ H. Bechhold, loc. cit.

Die Bestimmung der Kolloidladung.

(Bemerkungen zur Arbeit Bethe's.)

Von Rudolf Keller. (Prag).

(Eingegangen am 19. August 1920.)

A. Bethe hat vor kurzem in der „Kolloid-Zeitschrift“¹⁾ eine Arbeit über Ladung und Umladung von Farbstoffen veröffentlicht, in der er in einer Anmerkung auf meine Versuche über diesen Gegenstand zu sprechen kommt. Da es sich um ein Kapitel handelt, das von grundsätzlicher Bedeutung für die Kolloidchemie ist, so sei es gestattet, an Bethe's Aeußerungen einige Gegenbemerkungen zu knüpfen.

Zunächst findet Bethe meine angebliche Behauptung, daß die Wanderungsrichtung aller Farbstoffe nur von der Reaktion der Flüssigkeit abhängt, für den von ihm untersuchten Bereich als zu weitgehend. Offenbar hat er

meine Bemerkung übersehen, „daß meine Regel nicht für alle Fälle gilt. Man trifft alle möglichen Uebergänge zwischen . . . Permanganat, das vollkommen dissoziiert und sein Farbanion zur Anode entsendet und . . .“ usw. Dann sagt Bethe, mein Versuchsverfahren scheine ihm „auch wenig geeignet zu sein, zu klaren Resultaten zu führen“. Auch in diesem Punkt bin ich im großen und ganzen der Meinung dieser Kritik und schrieb kürzlich selber²⁾, daß „dieses Verfahren naturgemäß nur für ganz grobe Vorversuche qualitativer Art ausreicht“. Ich akzeptiere also gerne die Tatsache, daß Bethe's Verfahren, das im wesentlichen dieselben

¹⁾ Koll.-Zeitschr. 27, 13 (1920).

²⁾ Biochem. Zeitschr. 107, 49 (1920).

Resultate, nur quantitativer und ausführlicher, zutage fördert, im allgemeinen große Vorzüge hat gegenüber dem von mir angewandten. In dem besonderen Fall teilweiser ionendisperser Farben liegt jedoch die Sache anders.

Die Differenz der Methodik liegt hier in der Grundanschauung über das Kolloidphänomen, namentlich über den Einfluß des Dispersitätsgrades, oder mit einem anderen Wort: der Größe der Korpuskeln, auf die chemischen und elektrischen Eigenschaften der Kolloide. Wenn man eine Farbstofflösung behandelt, hat man sich stets vor Augen zu halten, daß diese aus großen und kleinen Korpuskeln zusammengesetzt ist, zumal in konzentrierteren Lösungen, und daß man gewöhnlich alle Grade der Zerteilung von der groben Suspension über die gewöhnliche Kolloidgröße bis herab zu ganz feinen molekulardispersen und ionendispersen Dispersionen, sogenannten „echten“ Lösungen, vor sich hat. Daß in rein molekulardispersen oder dissoziierten verdünnten Lösungen das gefärbte Farbstoffkation zur Kathode wandert, das sollte doch wohl für keinen Leser der „Kolloid-Zeitschrift“ etwas Neues sein, hoffentlich wird auch keinem Autor zugemutet, daß er diese altbekannte Tatsache vergessen hat. Für die „Kolloid-Zeitschrift“ ist es jedoch in erster Reihe von Interesse, wie sich die nicht dissoziierten, wie sich die kolloiden Teile der Versuchsflüssigkeit verhalten; die Aufgabe solcher Experimente besteht also darin, die kolloide Phase der Lösungsgemische möglichst rein zu fassen und an praktischen Beispielen zu demonstrieren, daß Wo. Ostwald's Leitgedanke von dem grundlegenden Einfluß des Zerteilungsgrades auf alle Reaktionen Farbstoff mit gemischten Korpuskelgrößen zutrifft. Im Methylblau haben wir also ein Beispiel vor uns, daß ein und dieselbe chemische Verbindung in ganz verdünnten Lösungen trotz Alkalizusatz zur Kathode³⁾ wandert, in etwas größerer Dispersion aber — bei Bethe teilweise, bei mir ganz — zur Anode.

Naturgemäß habe ich auch Versuche mit ganz verdünnten Lösungen in U-Röhren unternommen. Es schien mir jedoch, um mit Bethe zu sprechen, daß „dieses Versuchsverfahren wenig geeignet ist, zu klaren Resultaten zu führen“, wenigstens was die kolloide Phase der Farbstoffe betrifft (denn die Erscheinungen der ionendispersen Stromwirkungen sind, wie gesagt, längst gründlich untersucht und bekannt).

³⁾ Nach einer privaten Mitteilung von Prof. Michaelis.

Wer jemals in U-Röhren Farbstoffe hat wandern lassen, wird mir bezeugen, daß die Wanderungsrichtung damit schwer eindeutig festgestellt werden kann. Daß Bethe trotz dieser Schwierigkeiten größtenteils richtige Resultate auch für die Kolloide erlangt hat, ist ein Beweis für die ungewöhnliche experimentelle Meisterschaft dieses Forschers. Aber auch Bethe gibt in seiner Arbeit an, daß in zahlreichen Fällen der Farbstoff nach beiden Seiten wanderte, offenbar der dissoziierte entgegengesetzt wie der kolloide Teil der Lösung. Wenn man sich damit vertraut gemacht hat, wie wichtig es ist, auf den Dispersitätsgrad zu achten, eine Vorsicht, die einige der bekanntesten Kolloidforscher grundsätzlich aus theoretischer Voreingenommenheit ablehnen, so wird man verstehen, weshalb ich ein bewußt rohes Verfahren mit dicken Farbstoffschlieren den feinen Wanderungsapparaten in gewissen Fällen vorziehe. Nur dieses Verfahren gibt die Möglichkeit, die grobdisperse Phase nahezu isoliert in die Stromlinien zu bringen. Ich verdanke dieses einfache, aber für die Kolloidphase aufschlußreiche System dem Mechaniker Woborschił des deutschen physiologischen Universitäts-Instituts in Prag. Vorher hatten wir auf alle mögliche Weise propitiert, klare Wanderungsrichtungen herauszubringen; die Wanderungsrichtung war aber zu meist undeutlich und stimmte nicht mit den biologischen Kontrollen, während die Uebereinstimmung jetzt tadellos ist. Für qualitative Kolloidversuche ist das System Woborschił allen komplizierteren Apparaten mit verdünnten Lösungen überlegen. Dieses System hat zuerst die verbreiteten Irrtümer über Farbstoff-Kataphorese widerlegt.

Bethe erwähnt, daß ich es mit Umladungserscheinungen zu tun gehabt hätte. Naturgemäß ist es mir nicht unbekannt, was in allen Kolloidhandbüchern als „Umladung“ bezeichnet wird und ich habe den Zusammenhang mit den „Umladungen“ der nicht gefärbten Kolloide ausdrücklich hervorgehoben. Wenn ich jedoch diese und andere Ausdrücke der üblichen Terminologie zu vermeiden suche, so geschieht dies mit der Absicht, die Beschreibung von Tatsachen möglichst hypothesenfrei zu geben. Der Ausdruck „Umladung“ entstammt den Hypothesen über die Messung der Säurestärke. Es erscheint mir unstatthaft und in jedem Falle überflüssig, die Definition des Säuregrades durch Wasserstoffionen auf grob heterogene Dispersionen von Kolloiden anzuwenden. Wir haben hier vor uns große Korpuskeln von Millionstel

Millimeter Durchmesser, die mit Ionen von Milliardstel Millimetern Durchmesser kaum chemische Verbindungen von stöchiometrischem Charakter eingehen können, die in Gewicht und Raumerfüllung im Verhältnis von vielleicht 1 000 000 000:1 stehen müßten. Ueber diesen Gegenstand habe ich mich ausführlicher verbreitet in einer im Erscheinen begriffenen Schrift „Elektrohistologische Untersuchungen an Pflanzen und Tieren“⁴⁾. Hier möchte ich nur sagen, daß kolloide Korpuskeln von einer gewissen Größe aufwärts als vorwiegend chemisch neutral gedacht werden sollten und daß sie in einer sauren (also elektronegativen) Lösung ohne weiteres positiv erscheinen, in einer basischen (also elektropositiven) Lösung negativ. Ist es wirklich notwendig, eine „Umladung“ von Neutralkolloiden in so einfachen Fällen anzunehmen?

Es läßt sich nicht verkennen, daß gegenwärtig nicht nur Bethe, sondern die große Mehrheit der Forscher, unter ihnen führende Namen wie Jaques Loeb, Sørensen, Michaelis, neuestens auch Wo. Pauli es vorziehen, kolloide Vorgänge konstitutionschemisch und ionenchemisch zu deuten. Trotzdem scheint es mir, daß die experimentellen Tatsachen der angewandten Kolloidchemie zusammen mit den Fortschritten der Elektronenphysik in einigen Jahren diese gegenwärtig herrschende Anschauung als einen Irrtum erweisen werden, wodurch sich naturgemäß auch die Methodik ändern wird.

Bei diesem Anlasse möchte ich mitteilen, daß die Fortsetzung meiner Versuche über Kolloidladung der Farbstoffe eine neue Fehlerquelle der Uhrglas-Durchströmung wahrscheinlich gemacht hat, nämlich den einseitigen Gasdruck auf der Kathodenseite (2 Wasserstoff-Volumina gegen 1 Sauerstoff-Volumen auf der Anodenseite), wodurch es als möglich erscheint, daß die „schwach anodische“ Wanderungsrichtung neutraler Farben durch den Gasdruck mechanisch herbeigeführt oder beeinflusst worden wäre. In diesem Punkte also möchte ich meine Resultate nicht als endgültig ansehen. Hingegen hat sich die Nichtübereinstimmung des Eisenhydroxydsols mit der neuen Kapillarregel, über die in meiner jüngsten Mitteilung in der „Kolloid-Zeitschrift“⁵⁾ berichtet worden ist, befriedigend aufgeklärt und etwa 30 neue Farbstoffe sich vollkommen den Regeln entsprechend im Fließpapier und im biologischen Präparat verhalten. Auch die neuen

Experimente nach System Woborschil brachten lauter Uebereinstimmungen hinsichtlich der Dispersionsmittel von niedrigerer Dielektrizitätskonstante.

Was Metallhydroxydsolte anbelangt, die offenbar auch Fichter und Sahlbom 1910 zu der Aufstellung ihrer irrtümlichen Regel über das Zurückbleiben positiver Kolloide beim kapillaren Aufstieg veranlaßt haben, so war diesen Autoren noch nicht bekannt, was heute unbestritten ist, daß auch diese Kolloide ebenso wie Eiweiß, Zucker, die kolloiden Teerfarben in alkalischen Lösungen anodisch wandern, ferner nicht, daß auch Ionendispersoide sich im Fließpapier in Kationen und Anionen zerlegen, wobei die ersteren vorauswandern. Diese Tatsache wurde an der Zerlegung von Schwefelsäure schon 1884 von John Ury Lloyd (in einer amerikanischen Fachzeitschrift veröffentlicht) beobachtet, welche Arbeit 1916 in den „Kolloidchemischen Beiheften“ ausgegraben worden ist. Lloyd hat auch schon Photographien von Eisensolen veröffentlicht, welche zeigen, daß konzentriertes Sol in saurer Lösung (kathodisch) mit dem Wasser aufsteigt, während verdünntes, je nach dem Verdünnungsgrad, zurückbleibt. Mit dem Verdünnungsgrad wird naturgemäß die Säuerung schwächer, so daß sie von der Alkaliproduktion des kapillaren Aufstieges früher überwunden wird. Man hat also bei verdünnten kathodischen Solen, die im Reagensglas deutlich positiv sind, beim Ansaugen in Fließpapier mit einer „Umladung“ nach dem üblichen kolloidchemischen Ausdruck zu rechnen⁶⁾. Bei starker Verdünnung müssen demnach alle Kolloide, auch die kathodischen, im Papier einen Wasserrand zeigen. Nicht nur Eosin zeigt stark verdünnt diese Erscheinung (schon von L. Pelet-Jolivet⁷⁾ an Eosin und anderen sauren, kathodischen Farbstoffen beobachtet), auch Ammonpikrat und sogar reine Pikrinsäure, also eine stark molekular-disperse, stark saure Farbe bleibt, genügend verdünnt, im Fließpapier zurück. Meine Fließpapierregel stimmt jetzt bei sämtlichen über 100 untersuchten Teerfarben und etwa zehn anorganischen Kolloiden.

⁶⁾ Die Verschiebung der Ladung nach der anodisch wandernden Seite durch Ansaugen in Fließpapier wurde zuerst beobachtet von Malarski, nach „Kleines Praktikum der Kolloidchemie“ von Wo. Ostwald und Wolski (Dresden, Steinkopff 1920), 72; siehe auch Koll.-Zeitschr. 23 (1918).

⁷⁾ L. Pelet-Jolivet, Theorie des Färbungsprozesses (Dresden 1910).

⁴⁾ Prager Verlags-Gesellschaft m. b. H. (Prag-Smichov 1920).

⁵⁾ Koll.-Zeitschr. 26 (1920).