Ueber die Entmischung von kolloiden Lösungen.

Von Wolfgang Ostwald (Leipzig).

In einer früheren Arbeit¹⁾ hat der Verfasser als ein besonders charakteristisches Kennzeichen der emulsoiden Beschaffenheit von kolloiden Systemen wie Gelatine-, Seifen- usw. Solen ihre Entmischbarkeit zu zwei zusammenhängenden Flüssigkeitsschichten hervorgehoben. Zwecks besonderer Betonung dieser Eigentümlichkeit hat der Verfasser an die Forscher, die in bezug auf diese Charakteristik der genannten Kolloide nicht ganz seiner Meinung waren, die Aufforderung gerichtet, „z. B. ein Gold- oder Sulfid sol in zwei analog beschaffene Flüssigkeitsschichten koagulieren zu wollen“, offenbar in der Meinung, daß ein solcher Versuch nicht glücken würde. In einer kürzlich erschienenen interessanten Arbeit von R. Zsigmondy²⁾ ist nun auf diese Aufforderung zurückgegriffen worden. Die Arbeit behandelt in der Tat in ihrem ersten Teil „die Entmischung verschiedener Kolloidlösungen, insbesondere von Arsensulfid und kolloiden Goldlösungen in zwei zusammenhängende, tropfbare Flüssigkeitsschichten,“ und es wird in ihr gezeigt, daß sich „typische ‚Suspensionskolloide‘ wie Arsensulfid, wie ‚Emulsionskolloide‘ in zwei homogene Flüssigkeitsschichten scheiden lassen“.

Es erscheint nach diesen Resultaten R. Zsigmondy's, als wenn die anfangs erwähnte Schlußfolgerung des Verfassers völlig irrtümlich wäre und eine Berechtigung ganz und gar nicht vorläge, aus der Entmischbarkeit z. B. einer Seifenlösung in zwei Flüssigkeitsschichten beim Aussalzen, auf eine emulsoiden Beschaffenheit des Ausgangssystems zu schließen. Der Verfasser bittet kurz zeigen zu dürfen, daß die Sachlage eine umgekehrte ist, insofern als der Irrtum in der Schlußfolgerung R. Zsigmondy's liegt.

R. Zsigmondy erhält seine zwei Flüssigkeitsschichten dadurch, daß er zu seinen kolloiden Ausgangssystemen Alkohol und Aether hinzusetzt. Er arbeitet mit anderen Worten in einem System, dessen Dispersionsmittel ternär ist. Nun ist selbstverständlich bei der Charakteristik des Verfassers keinerlei Vorbehalt gemacht worden über Art, Anzahl usw. der angewandten Koagulatoren. Wohl aber wurde dabei die Voraussetzung gemacht, daß das Kolloid, die disperse Phase, selbst

wesentlich an dem Vorgang beteiligt ist, derart, daß in Abwesenheit desselben der betrachtete Vorgang, die Entmischung, nicht eintritt. Der Verfasser glaubt in der Tat nur solche Vorgänge als charakteristisch für kolloide Systeme ansehen zu sollen, in denen das Kolloid die maßgebende Rolle spielt. Gewiß gibt es viele Erscheinungen, bei denen die Gegenwart eines Kolloids nur eine vorwiegend quantitative Aenderung irgendwelcher Konstanten veranlaßt; man denke an Diffusionen in Gallerten, an die Aenderung der Lösungsmittelkonstanten usw. Solche Vorgänge können aber offenbar nicht herangezogen werden, wenn es sich um qualitative Charakteristika erster Ordnung handelt, die für eine ganze große Klasse kolloider Zustände charakteristisch sein sollen.

Bei den Versuchen von R. Zsigmondy entstehen nun durch den sukzessiven Zusatz von Alkohol und Aether z. B. zu Arsensulfid sol zwei Flüssigkeitsschichten, eine obere ätherische und eine untere wasseralkoholische, die, falls Gleichgewicht eingetreten ist, allein sämtliches Arsenisulfid enthält. Analoge Versuche gelingen beim Gold usw. R. Zsigmondy betont, daß „beide Schichten vollkommen tropfbar flüssig sind“. Der Verfasser erlaubt sich nicht, hieran zu zweifeln. Wohl aber vermag er mit dem besten Willen nicht einzusehen, in welcher Beziehung diese gewiß an und für sich interessanten Versuche zu den fraglichen kolloiden Entmischungsvorgängen stehen. Die Zsigmondy'sche Entmischung tritt ganz genauso ein, wenn man statt des suspensoiden Kolloids eine verdünnte Kochsalzlösung, eine grobe Suspension oder aber reines Wasser nimmt. R. Zsigmondy bemerkt selbst, daß z. B. „dem Arsensulfid eine mehr passive Rolle zuzukommen scheint“. Es handelt sich in der Tat um eine Entmischung des Dispersionsmittels nicht aber des Kolloids, die dem Verfasser fundamental verschieden zu sein scheint von der Entmischung einer typischen emulsoiden Lösung zu zwei anders konzentrierten Kolloidlösungen, wie sie in der zitierten Arbeit aufgeführt wurden. Als zwei noch nicht erwähnte Beispiele seien noch β -Gelatine und Gummi arabicum genannt, die nach O. Bütschli bei Alkoholzusatz ebenfalls zwei derartige kolloide Flüssigkeitsschichten

¹⁾ Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. 11, 230 (1912).

²⁾ R. Zsigmondy, Koll.-Zeitschr. 13, 105 (1913).

geben³⁾. Man versuche, analog den Zsigmondy'schen Versuchen die Gelatinelösung ohne Gelatine mit Alkohol zu zwei Flüssigkeitsschichten zu entmischen. Vielleicht zeigt dieser Versuch besonders deutlich, daß es sich bei den Zsigmondy'schen Entmischungserscheinungen um Vorgänge handelt, die in keiner wesentlichen Beziehung zu den besprochenen kolloiden Entmischungsprozessen stehen. Der Verfasser weigert sich, Erscheinungen als charakteristisch für Kolloide anzusehen, bei denen das Kolloid tatsächlich „eine mehr passive Rolle“ spielt.

Damit soll beileibe nicht etwa eine Ablehnung der Zsigmondy'schen Versuche an und für sich ausgesprochen werden, falls eben von der besprochenen, dem Verfasser irrtümlich erscheinenden Schlußfolgerung abgesehen wird. Es ist zweifellos von großem Interesse, den Einfluß einer kolloiden Phase auf die Entmischung binärer und ternärer Dispersionsmittelgemenge zu untersuchen, speziell die Veränderungen der Löslichkeitskurven festzustellen, wie auch R. Zsigmondy selbst bemerkt. Allerdings kann man von vornherein vermuten, daß auch diese Verhältnisse wenigstens von suspensoiden Kolloiden in ebenso geringfügigem Maße beeinflusst werden wie andere Eigenschaften des Lösungsmittels, z. B. ihr Gefrier- und Siedepunkt⁴⁾. Immerhin bedarf diese Folgerung noch der experimentellen Prüfung, wie sie von R. Zsigmondy auch in Aussicht gestellt worden ist. Interessant ist weiterhin, daß von R. Zsigmondy ein einigermaßen stabiler Uebergang des Kolloids in die ätherische Phase nicht beobachtet werden konnte. Es wäre ja an und für sich gar nicht ausgeschlossen, daß auf diese Weise Aetherosole

usw. entstanden, analog den Ueberführungsversuchen Graham's von Hydrogelen in Alkogelee usw.

Im zweiten Teil seiner Arbeit erörtert R. Zsigmondy einige allgemeinere Fragen über die zweckmäßigste Systematik der kolloidchemischen Phänomene. Der Verfasser legt besonderen Wert darauf, hervorzuheben, daß er ganz im allgemeinen eine erhebliche Annäherung zwischen den Ansichten R. Zsigmondy's und seinen eigenen glaubt feststellen zu können. Diese erfreuliche Näherung beruht insbesondere auf der gemeinsamen Erkenntnis, daß zwei verschiedene Gesichtspunkte vorliegen, von denen aus zwei verschiedene systematische Prinzipien sich ergeben. Der eine Gesichtspunkt ist derjenige, welcher die speziellen kolloiden Eigentümlichkeiten der einzelnen Elemente und Verbindungen, die Kolloidchemie der chemischen Spezies, in den Vordergrund der Betrachtung stellt; dies ist der Zsigmondy'sche Standpunkt. Der andere Gesichtspunkt, derjenige des Verfassers, geht aus von den physikalisch-chemischen Eigentümlichkeiten des kolloiden Zustandes und seinen Gesetzmäßigkeiten, und abstrahiert hierbei von den Spezialitäten der einzelnen Kolloidbeispiele. Es ist sicher, daß diese Verschiedenheit des Gesichtspunktes wesentlich zu den aufgetretenen Meinungsverschiedenheiten beigetragen hat, und daß durch die gemeinschaftliche Klarstellung dieses Punktes ein Teil dieser Differenzen sich von selbst behebt. Der Verfasser muß zwar gestehen, daß er in gewissen Einzelheiten den letzten Ausführungen R. Zsigmondy's noch immer nicht völlig zustimmen kann. Indessen glaubt er sich auch darin mit R. Zsigmondy einig, daß alle Systematik schließlich eine Zweckmäßigkeitsfrage ist, deren Entscheidung am besten der selbstregulatorischen Entwicklung der Wissenschaft überlassen wird.

Zusammenfassung.

Die von R. Zsigmondy studierten Entmischungsvorgänge in Hydrosol-Alkohol-Aether-Gemischen haben nichts zu tun mit den Entmischungsvorgängen typischer emulsoider Systeme zu zwei Flüssigkeitsschichten (Ausfällen bei Seifenlösungen, Schichtenbildung in Gelatinelösungen bei Alkohol- und Neutralsalzzusatz), da erstere Vorgänge in qualitativ gleicher Weise auch in molekularen Lösungen, groben Dispersionen und insbesondere auch in reinen Dispersionsmitteln, d. h. in Ab-

³⁾ O. Bütschli, Untersuchungen über Strukturen (Leipzig 1898) 54. — „Gegen Alkohol zeigte sie (die Gelatinelösung) ein nicht uninteressantes Verhalten, entsprechend dem im vorigen Abschnitt für Gummi geschilderten. Wurde das zwei- bis dreifache Volum 40–50proz. Alkohols zugesetzt, so trübte sie sich, wurde jedoch beim Schütteln wieder ganz klar; als dann tropfenweise absoluter Alkohol zugefügt wurde, so trat, nachdem eine ziemliche Quantität Alkohol zugegeben war, dauernde Trübung ein. Die Untersuchung ergab, daß diese Trübung von Flüssigkeitströpfchen herrührte, die sich ziemlich rasch zu Boden setzten und sich über Nacht zu einer bräunlichen Flüssigkeit vereinigt hatten, welche etwa $\frac{1}{3}$ des Volumens der ursprünglichen Gelatinelösung betrug.“

⁴⁾ Zwei vom Verfasser angestellte Handversuche in Meßzylindern über die Entmischung eines Goldsols bei Alkoholätherzusatz ergaben keine die Messungsfehler überschreitenden Differenzen zu den entsprechenden Versuchen mit reinem Wasser.

wesenheit des Kolloids vor sich gehen. Es handelt sich also um gewöhnliche Entmischungserscheinungen des ternären Dispersionsmittels, nicht um für Kolloide irgendwie charakteristische Erscheinungen. Die Tatsache, daß auch typische Suspensioide wie Arsentri-

sulfid- und Goldsole mit Alkohol und Aether zwei Flüssigkeitsschichten geben, kann daher nicht als im Widerspruch aufgefaßt werden zu der Kennzeichnung der erwähnten tropfigen Entmischung als Charakteristikum typisch emulsoider Systeme.

Literatur-Übersicht.

SB. = Sitzungsbericht. R. = Referat.

I. Allgemeine Kapillarpophysik.

- Bragg, W. H., Die Reflexion von Röntgenstrahlen an Kristallen. (Physikal. Zeitschr. 14, 472.)
 — X-Strahlen und Kristalle. (Nature 90, 219, 1912.)
 de Broglie, M., Ueber die Zerstreuung und Reflexion der Röntgenstrahlen. (Compt. rend. 156, 1753.)
 — u. F. A. Lindemann, Ueber die optischen Erscheinungen beim Auftreffen von Röntgenstrahlen auf kristalline Medien. (Compt. rend. 156, 1461.)
 Chaudier, J., Ueber die Aenderung des magnetischen Rotationsvermögens bei Zustandsänderungen. (Compt. rend. 156, 1529.)
 Détrait, R., Ueber das Gleiten von Flüssigkeiten an Wandungen. (Compt. rend. 156, 1670.)
 Devaux, H., Recherches sur les lames d'huile étendues sur l'eau. (Tours 1912, 8°, 23 S.)
 Ewald, P. P., Zur Theorie der Interferenzen der Röntgenstrahlen in Kristallen. (Physik. Zeitschr. 14, 465.)
 Goldschmidt, V. M., Ueber die innere Struktur der Kristalle. SB. Polyteknisk Forenings Kemikergruppe. Kristiania, 8. April 1913. (Chem.-Ztg. 1913, 992.)
 Hagenbach, A., Elektrischer Widerstand von Seifenhäutchen. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 35, 329.)
 Herweg, J., Ueber die Beugungserscheinungen der Röntgenstrahlen am Gips. (Physik. Zeitschr. 14, 417.)
 Hirsch, F., Ueber die Bildungsgesetze der Phosphoreszenzzentren bei den Erdaikaliphosphoren. (Diss., Heidelberg 1912, 69 S.)
 Joly, J., u. E. Rutherford, Das Alter pleochroitischer Höfe. (Philos. Magazine [6] 25, 644.)
 Laue, M., Kritische Bemerkungen zu den Deutungen der Photogramme von Friedrich u. Knipping. (Physik. Zeitschr. 14, 421.)
 Mandelstam, L., Ueber die Rauigkeit freier Flüssigkeitsoberflächen. (Ann. d. Phys. [4], 41, 609.)
 Roberts, J. H. T., Die Desintegration der Metalle bei hohen Temperaturen. Kondensationskerne von heißen Drähten. (Phil. Mag. [6] 25, 270, 1913.)
 Sorkau, W., Ueber den Einfluß von Temperatur, spezifischem Gewicht und chemischer Konstitution auf Turbulenz-Reibung. (Diss., Greifswald 1912, 8°, 110 S.)

II. Allgemeine Kapillarchemie.

- Berthoud, A., Theorie der Bildung von Kristallflächen. (Journ. de Chim. phys. 10, 624, 1912.)
 Bleyer, B., u. S. W. Kaufmann, Ueber die Natur der alkalischen Berylliumlösungen. (Zeitschr. f. anorg. Chem. 82, 71.)
 Bruni, G., u. G. Scarpa, Studien zur Elektrolyse kristallinischer Verbindungen. I. Silberjodid. (Atti R. Accad. dei Lincei, Rom [5] 22 I, 438.)
 Büttner, E., Ueber grüne und violette komplexe Chromazetate. (Diss., Tübingen 1912, 8°, 102 S.)

- Chapman, D. L., Ein Beitrag zur Theorie der Elektrokapillarität. (Philos. Magazine [6] 25, 475.)
 Eder, R., Ueber die Mikrosublimation von Alkaloiden im luftverdünnten Raume. (Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 51, 228, 241, 253.)
 Fischer, Wold., Ueber temperaturreversible Absorptionsstreifen. R. 20. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie zu Breslau vom 3. bis 6. Aug. 1913. (Chem.-Ztg. 1913, 976.)
 — W. M., Die Manganosulfide, ihre Darstellung, gegenseitigen Beziehungen und ihr analytisches Verhalten. SB. Chemische Gesellschaft am Rigaschen Polytechnischen Institut, 15. Februar 1913. (Chem.-Ztg. 1913, 937.)
 Gaudetroy, C., Ueber die Entwässerungsfiguren. (Compt. rend. 156, 1387.)
 — Ueber die Deshydrationsfiguren. SB. Académie des Sciences, Paris, 5. Mai 1913. (Chem.-Ztg. 1913, 847.)
 Girard, P., La Pression osmotique et le Mécanisme de l'osmose. (A. Hermann et Fils, Paris 1912.)
 Georgievics, G. v., Ueber das Wesen des Vorgangs, welcher bei der Verteilung eines Stoffs zwischen zwei flüssigen Lösungsmitteln stattfindet. (Zeitschr. f. physik. Chem. 84, 353, 1913.)
 Grinakowsky, K., Ueber die Bildung von Kombinationsstreuung, Kombinationsebenen und Zerstörung von Chromalaunkristallen beim Auflösen. (Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 44, Chem. Teil, 802, 1912.)
 Gutbier, A., H. Gebhardt u. B. Ottenstein, Ueber das Verhalten von Wasserstoff gegen Palladium. (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 46, 1453.)
 Hantzsch, A., Ueber die Natur der gelben und roten Helianthinlösungen und die Chromoisomerie der Aminoazosalze. (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 46, 1537.)
 Heydweiller, A., Ueber physikalische Eigenschaften von Lösungen in ihrem Zusammenhang. IV. Refraktion, Dispersion und Dissoziation von Salzen im Wasser. (Ann. d. Phys. [4], 41, 499.)
 Kueßner, H., Ueber Löslichkeitsunterschiede an Kristalloberflächen. (Zeitschr. f. physik. Chem. 84, 313, 1913.)
 Lehmann, O., Neue Untersuchungen über flüssige Kristalle. III. (SB. der Heidelberger Akad. d. Wissenschaften. Mathem.-naturw. Klasse 1913, Abhdlg. 13.)
 — Erforschung der Molekularkräfte durch Störung des molekularen Gleichgewichtes bei flüssigen Kristallen. (Verh. d. Deutsch. physik. Ges. 15, Nr. 10, 413, 1913.)
 Pfeiffer, P., u. J. v. Modelski, Verhalten der α -Aminosäuren und Polypeptide gegen Neutralsalze. II. Mitteilung. (Zeitschr. f. physiol. Chem. 85, 1.)
 Piccard, J., Ueber Farben zweiter Ordnung und über holo- und merichinoide Salze. (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 46, 1843.)