

### V. Braune (gelbbraun bis rotbraun) Lösungen.

A. Mit wenigen oder keinen Mizellen im roten Lichte.

a) Stark lichtempfindlich, Photophase deutlich.

Gruppe 10: Wasserstoffperoxydlösung.

b) Wenig oder nicht lichtempfindlich.

Gruppe 11: Jodtrichlorid, Phenol, Aethylazetat, Propylalkohol, Chloralalkoholat.

B. Mit zahlreichen Mizellen.

a) Lichtempfindlichkeit stark, Photophase deutlich.

α) Keine Entfärbung der Lösung durch das Licht.

Gruppe 12: Amylalkohol.

β) Rasches Farbloswerden der Lösung durch das Licht.

Gruppe 13: Tereben.

b) Lichtempfindlichkeit schwach oder null.

α) Keine Entfärbung durch das Licht.

Gruppe 14: Jodalkalilösungen, Aethyl- und Methylalkohol, Azetaldehyd, Azeton, Glycerin, Amylazetat, Pyridin, Nitrobenzol, Pfeffermünzöl.

β) Rasches Bleichen im Licht.

Gruppe 15: Terpentinöl.

### VI. Farblose Lösungen.

A. Mit vielen Mizellen.

Gruppe 16: Propylamin.

B. Mit wenig zahlreichen, großen, schweren Partikelchen.

Gruppe 17: Schwefelsäure.

Lausanne, im Mai 1910.

Druckfehlerberichtigung: In meinem letzten Aufsätze (Koll.-Zeitschr. 6, 236 [1910]), ist ein sinnstörender Druckfehler stehen geblieben: links, zweite Zeile von unten, statt: Das feste Jod zerfällt darin nicht . . ., lies: zerfällt rasch in ultramikroskopische Mizellen. S. 238, links, zweite Zeile von unten, statt: Die Lösung in Tereben bildet, lies: bietet.

## Ultramikroskopische Beobachtungen.

Von J. Amann, Lausanne.

(Eingegangen am 23. Juni 1910)

### 1. Spektraluntersuchung der Mizellen.

Es gelingt leicht, die Lichtabsorptionsverhältnisse der ultramikroskopischen Mizellen zu bestimmen, indem man mittels Prisma, Spalte und Projektionslinse, in der üblichen Weise, ein Spektrum auf den Mikroskopspiegel projiziert. Die Mizellen können auf diese Weise sukzessiv mit den verschiedenen Spektralfarben beleuchtet werden. Eine summarische Spektraluntersuchung kann noch einfacher dadurch geschehen, daß man die ziemlich starke chromatische Abweichung des gewöhnlichen Abbé's Kondensators<sup>1)</sup> dazu benutzt, um ein farbiges Bild einer ungefähr 4 mm breiten Spalte vor der elektrischen Lampe, in die Objektebene zu erhalten. Die Ränder des Spaltenbildes zeigen dann die Spektralfarben von rot bis violett und es ist leicht das Präparat in den verschiedenen Lichtfarben zu untersuchen.

Es fällt dabei sofort auf, daß die Mizellen in den verschiedenen Spektralbezirken eine

sehr verschiedene Glanzintensität zeigen. Je nach ihrer scheinbaren Färbung, glänzen sie stark auf in gewissen Spektralteilen, während sie in anderen beinahe unsichtbar werden. Die Beobachtung dieser Maxima und Minima kann zur Charakterisierung der Mizellenfarbe einigermaßen dienen. So zeigen z. B. die kupferroten Mizellen der Berlinerblau-Pseudolösungen einen sehr lebhaften Glanz im roten und orangeroten Lichte, während im grünen und blauen Lichte ihr Glanz stark abnimmt, um im violetten beinahe zu verschwinden.

Im allgemeinen scheinen die ultramikroskopischen Mizellen im roten und orangeroten, d. h. im langwelligen Teile des Spektrums am deutlichsten sichtbar zu sein.

### 2. Die räumliche Verteilung der Mizellen: Mizellengruppen und Mizellenschwärme.

In der Regel ist die Verteilung der ultramikroskopischen Mizellen in der flüssigen Phase des Kolloids scheinbar gleichmäßig. In gewissen Fällen jedoch, beobachtet man eine Andeutung einer Anordnung der freien, sowie

<sup>1)</sup> Mit einer Zentralblende zur Erzielung der positiven Beleuchtung versehen.

der fixierten Mizellen: H. Siedentopf<sup>2)</sup> hat schon auf die Bildung der „dunklen Räume“ in der Anordnung der Goldteilchen in Au-Pseudolösungen aufmerksam gemacht.

Anlässlich meiner Studien über Jodlösungen, hatte ich Gelegenheit in einigen Fällen eine deutliche Gruppierung der Mizellen zu beobachten. Diese Gruppen werden von einigen wenig zahlreichen, mehr oder weniger genäherten Mizellen gebildet, welche in einem unverkennbaren Abhängigkeitsverhältnis zu sein scheinen; sie zeigen oft eigentümliche Bewegungen, auf welche ich bald zurückkomme.

Die Entfernung der Mizellen, welche eine solche Gruppe bilden, ist stets bedeutend kleiner als die mittlere Entfernung der freien Mizellen; oft scheinen die Teilchen wie aneinander geklebt und zeigen dann die Brown'sche Bewegung nicht mehr. Es ist möglich, daß wir hier mit dem Anfang einer teilweisen Gelbildung zu tun haben.

Die Anordnung der Mizellen in der Gruppe ist im Allgemeinen sehr unregelmäßig, d. h. die Gruppe hat keine regelmäßige Gestalt. Ofters zeigen dagegen diese Mizellengruppen eine ausgesprochene Tendenz zur Regelmäßigkeit, indem z. B. die Mizellen kurze oder längere Reihen bilden. Es kommen auf diese Weise geradlinige oder leicht gekrümmte stäbchenförmige Bildungen zustande<sup>3)</sup>.

Unter gewissen noch nicht definierbaren Umständen, kann es geschehen, daß die einzelnen Mizellen, welche ein solches Stäbchen bilden, ihre Individualität verlieren, indem sie sozusagen verschmelzen. Die Mizellengruppe wird dadurch zu einem scheinbar homogenen Körper, wo die einzelnen Teilchen nicht mehr sichtbar sind. Dieses Verschmelzen der Mizellen einer regelmäßig geformten Gruppe scheint der erste Schritt zur bereits öfters von mir beobachteten Kristallbildung auf Kosten dieser Mizellargebilde zu sein.

Dieses Verschmelzen der Mizellen kann nur dadurch geschehen, daß die heterogene Mizellenhülle stellenweise oder gänzlich zerstört wird. Offenbar spielen bei der Sprengung der Mizellenhüllen und Verschmelzen der Mizellenkerne zur Bildung der Kristallelemente, die elektrischen und Oberflächenkräfte eine wichtige Rolle.

<sup>2)</sup> Verhandl. der Deutschen Phys. Ges. 12, 21 (des Separatabdr.)

<sup>3)</sup> Die mehr oder weniger regelmäßige Anordnung der fixierten Mizellen, welche deutlich ausgesprochene federige und nadelförmige kristalloide Formen bilden, habe ich bei Jodlösungen in NaJ, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> usw. beobachtet und beschrieben.

Außer diesen aus sehr genäherten Mizellen gebildeten Gruppen, konnte ich wiederholt, bei Auflösen des Jods in Chloroform z. B., eine weitere Gruppierung der Mizellen beobachten, welche einer anderen Ordnung gehört und die ich Mizellenschwärme benennen möchte. Diese Schwärme werden von zahlreichen größeren Mizellen gebildet, welche trotzdem sie ziemlich weit voneinander entfernt sind, doch ihre Zusammengehörigkeit dadurch bekunden, daß der ganze Schwarm eine eigentümliche kriechende Bewegung in bestimmter Richtung besitzt.

Diese Schwärme vergrößern sich fortwährend dadurch, daß in ihre Nähe kommende Teilchen wie angezogen sich dem Schwarme anschließen.

Die Bewegung dieser merkwürdigen Mizellenschwärme scheint sehr deutlich positiv phototaktisch zu sein, indem sie stets in die Richtung der maximalen Beleuchtung geschieht. Doch muß ich sofort bemerken, daß diese Bewegung möglicherweise von Konvektionsströmungen in der Flüssigkeit abhängig sind: trotz aller Bemühungen, um einer ungleichförmigen Erwärmung des Präparates vorzubeugen, ist es sehr schwierig, solche Strömungen ganz auszuschließen.

Nachdem der Schwarm einige Zeit auf diese Weise gekrochen ist, wird er schließlich unbeweglich und fixiert er sich unter dem Einflusse des Lichtes an die Glasoberfläche.

#### *Bewegungen der Mizellen und Mizellengruppen.*

Die aufmerksame Beobachtung mittels starker Vergrößerung (Immersionen-Objektive) lehrt, daß die Mizellen und Mizellengruppen verschiedenartige Bewegungen zeigen können:

1. Die Brown'sche Trepidation.
2. Eine translatorische Bewegung (bereits von H. Siedentopf<sup>4)</sup> bei Ag- und Au-Lösungen beobachtet und beschrieben). Diese Bewegung geschieht ganz unregelmäßig in stets regellos veränderlichen Richtungen.
3. Außerdem zeigen gewisse Mizellengruppen der Jodlösungen noch eine deutliche mehr oder weniger regelmäßige drehende Bewegung, entweder um eins der Gruppenteilchen oder um einen Punkt, welcher außerhalb der Gruppe sich befindet. Diese Rotation kann entweder beständig in demselben Sinne geschehen oder unregelmäßig alternieren, von rechts nach links und von links nach rechts z. B. Die Geschwindigkeit kann von einer Gruppe

<sup>4)</sup> l. c. 19.

zur anderen sehr verschieden sein: sie kann ziemlich rasch erfolgen oder sehr träge sein.

Einige Mizellengruppen zeigen übrigens keine Andeutung dieser Rotation. Dieselbe ist öfters mit einer translatorischen Bewegung kombiniert. Möglicherweise spielen hier auch die Konvektionsströmungen eine gewisse Rolle.

Ich möchte hier sagen, daß es mir sehr wahrscheinlich erscheint, daß auch die einzelnen ultramikroskopischen Mizellen eine drehende Bewegung besitzen können; doch wird es nicht leicht gelingen, dieselbe wahrzunehmen. Bei anisodiametralen Dimensionen der Mizellen, kann diese Rotation die Ursache der weiter unten beschriebenen Erscheinung des „ultramikroskopischen Funkelns“ sein.

4. Die eigentümliche kriechende Bewegung der Mizellenschwärme die ich bereits erwähnt und beschrieben habe.

#### *Das Funkeln der ultramikroskopischen Teilchen.*

Diese in vielen Fällen sehr auffallende Erscheinung, welche dem Funkeln der Fixsterne des Nachthimmels vollkommen ähnelt, scheint, merkwürdigerweise, bisher noch nicht beobachtet worden zu sein; wenigstens habe ich, in der mir zugänglichen Literatur, keine Erwähnung davon gefunden.

Das je nach dem Präparate und den Beleuchtungsbedingungen mehr oder weniger lebhaftes Funkeln der Mizellen kann unter Umständen mit der Brown'schen Bewegung verwechselt werden, insofern lebhaftes Funkeln eine starke Trepidation vortäuschen kann. Die Intensität des Funkelns kann, wie gesagt, bei verschiedenen Präparaten sehr verschieden sein; am lebhaftesten habe ich es bei gewissen Jodlösungen (in Azetaldehyd, Propylamin usw.) beobachtet.

Bei einseitiger, möglichst starker Beleuchtung mit punktförmiger Lichtquelle, wird es sofort und sehr deutlich sichtbar: die einzelnen Mizellen glänzen plötzlich auf und verschwinden abwechselnd mit großer Geschwindigkeit.

Wenn man versucht, sich über diese auffallende Erscheinung Rechenschaft zu geben, kommt man zu nachfolgenden Erwägungen. Erstens, ist es sofort klar, daß wir hier nicht mit einer Interferenzerscheinung zu tun haben, die dadurch zustande kommt, daß die optischen (Refraktions-) Verhältnisse des flüssigen Milieu sich plötzlich und fortwährend verändern, wie dies beim Funkeln der Fixsterne mit der Atmosphäre der Fall sein mag. Der Umstand, daß nur gewisse

Präparate funkeln, zeigt uns sofort, daß höchstwahrscheinlich die Beschaffenheit und Form der Mizellen dabei die Hauptrolle spielen. Am nächsten liegt die Annahme, daß funkelnde Mizellen solche sind, die in einer Richtung größere Dimension besitzen, d. h. anisodiametral sind. Bei einseitiger Beleuchtung und rascher drehender Bewegung dieser Gebilde, welche man mit beweglichen Spiegelchen (Kriställchen usw.) vergleichen kann, muß in der Tat ein abwechselndes Aufleuchten und Verschwinden der Mizellen erfolgen, indem das in die Richtung des Auges zurückgeworfene oder diffraktierte Licht Maxima und Minima zeigen muß, je nachdem die größere Dimension des Teilchens senkrecht oder parallel zum Azimut der Beleuchtung gerichtet ist.

Die Erscheinung des Funkelns bietet also ein besonders Interesse, insofern es dazu geeignet erscheint, uns in gewissen Fällen einige Andeutung über die reelle Form der ultramikroskopischen Teilchen zu geben, welche das Mikroskop, wie bekannt, nur als Diffraktionsscheibchen abbildet.

Diese Diffraktionsscheibchen zeigen übrigens bei funkelnenden Mizellen deutliche Größenveränderungen: sie scheinen größer bei Maximal- und kleiner bei Minimal-Glanz.

Bei der genauen Untersuchung gewisser Präparate, wo das Funkeln der Mizellen auch bei allseitiger Beleuchtung (mittels des Kardioid-Kondensators z. B.) vorkommt, sieht man, daß die fragliche Erscheinung in gewissen Fällen eine andere Ursache haben kann als die soeben angeführte. Im Falle die im vorigen Abschnitte beschriebene rotierende Mizellengruppen sehr zahlreich vorhanden sind, kann eine dem Funkeln ähnliche Erscheinung dadurch zustande kommen, daß solche Gruppen periodisch ziemlich starke Veränderungen ihres Glanzes, je nach ihrer Stellung, zeigen können. Diese Glanzvariationen können hier durch mehr oder weniger regelmäßige periodische Okkultationen gewisser stark glänzender Mizellen durch andere mit minder lebhaftem Glanze bedingt sein.

Bei genauem Einstellen des Objektivs auf die Mizellen, welche sich an der oberen resp. unteren Grenze der beleuchteten Schichte des Präparates befinden, sieht man übrigens öfters einige Mizellen abwechselnd glänzen und verschwinden, je nachdem sie infolge ihrer unregelmäßigen Bewegungen in die beleuchtete Zone oder daraus treten. Doch geschieht

dieses zeitweise Erscheinen und Verschwinden in der Regel ziemlich langsam, indem die Ortsänderung der Mizellen eine relativ träge ist, so daß diese Erscheinung kaum mit dem eigentlichen Funkeln verwechselt werden kann. Lausanne, im Mai 1910.

## Die Kolloide betrachtet als Elektrolyte.

Von Jacques Duclaux<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 8. Juni 1910)

Den Analogien, die zwischen kolloiden Lösungen und Lösungen von Elektrolyten bestehen, scheint wohl bisher nur wenig Aufmerksamkeit geschenkt worden zu sein, zumal die meisten Theorien über den kolloiden Zustand gerade darauf hinzuliefen, Unterschiede aufzufinden und die beiden Zustandsformen einander gegenüber zu stellen. Selbst jene Forscher, die sich dessen bewußt wurden, daß eine Reihe von Phänomenen eine einheitlichere Betrachtungsweise angezeigt sein läßt, erwähnen diese Phänomene bloß, ohne sie aber etwa zur Grundlage ihrer Anschauungen zu machen. So schreibt Wo. Ostwald: „Gleichzeitig aber mehrten sich die Angaben über Uebergangerscheinungen beider Gebiete und ich glaube nicht, daß irgendeiner der Punkte, welcher einen durchgreifenden Unterschied demonstrieren soll, bei näherer Betrachtung stichhält . . . . Es existieren noch kaum Arbeiten, welche sich ausdrücklich zum Ziel gesetzt haben, nicht die Unterschiede, sondern vielmehr die Uebergänge zwischen normaldispersen und molekulardispersen Systemen an der Hand einzelner Eigenschaften festzustellen und zu beschreiben. Derartige Untersuchungen würden aber unzweifelhaft nicht nur für das Studium der kolloiden, sondern ganz besonders auch für das der kristalloiden Lösung von höchstem Nutzen sein<sup>2)</sup>.“

In der Ueberzeugung, daß sich dieselben Grundgesetze auf die kolloiden, wie auf die gewöhnlichen, kristalloiden Lösungen werden anwenden lassen müssen und in der Hoffnung, dies auf hinlänglich klare Weise zeigen zu können, habe ich schon vor einigen Jahren eine langwierige Arbeit begonnen, deren Resultate ich von Zeit zu Zeit veröffentlichte; ich werde mich hier auf diese entsprechenden Publikationen berufen. In dieser Abhandlung habe ich die Absicht, einige Erkenntnisse auseinanderzusetzen, zu denen ich schließlich gelangte. Um nicht zu weit ausholen zu müssen, werde ich keine der bisherigen Theorien, denen ich ja manches entlehnen mußte, be-

sprechen; sie sind ja auch hinlänglich bekannt, wie z. B. die physikalischen Theorien von J. Billiter, B. W. Hardy, G. Bredig, J. Perrin, Wo. Ostwald oder die eher chemischen Anschauungen von S. E. Linder und H. Picton, E. Jordis, A. Lottermoser und G. Malfitano; ich werde mich bemühen, ihnen allen gerecht zu werden, aber, wie es bei einem so ausgedehnten und wohl auch verworkenen Arbeitsgebiet nicht anders möglich ist, ich werde vielleicht nicht immer jedem den Anteil zumessen, der ihm gebührt.

### II. Die Kolloide sind Elektrolyte.

Die Idee, die Kolloide wenigstens bis zu einem gewissen Grade als elektrolytähnlich aufzufassen, ist keineswegs neu; sie ist schon in einer alten Arbeit von H. Picton und S. E. Linder<sup>3)</sup> angebahnt; eine Theorie, die es sich zur Hauptaufgabe macht, die Eigenschaften der Kolloide auf die Elektrolytwirkung derselben zurückzuführen, wurde von J. Billiter gebracht<sup>4)</sup>; auch die Reinigung des Tho. Graham'schen Eisenhydroxyds im elektrischen Strom nach A. Coehn<sup>5)</sup> oder Tribot und Chrétien<sup>6)</sup> setzt diese Wirkung der Kolloide voraus, und schließlich geht sie fast selbstverständlich aus den Betrachtungen G. Malfitano's hervor<sup>7)</sup>. Ich will daher keineswegs die Priorität dieser Erkenntnis für mich in Anspruch nehmen, ebensowenig wie ich als erster den osmotischen Druck oder die elektrische Leitfähigkeit der Kolloide gemessen habe, aber meines Wissens hat noch niemand die Resultate dieser verschiedenen Messungen aufeinander bezogen und die Zusammenhänge zwischen ihnen aufzudecken gesucht, und gerade das war mein Ziel. Ich werde daher nicht über die zahlreichen vor mir mit den verschiedenen Methoden erzielten Resultate sprechen, noch auch auf meine eigenen experimentellen Ergebnisse näher eingehen, zumal

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. 71, 568 (1897).

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. 45, 307 (1903).

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. Elektrochem. 4, 63 (1897).

<sup>4)</sup> Compt. rend. 40, 144 (1905).

<sup>5)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. 68, 232 (1909).

<sup>1)</sup> Uebersetzt von Hans Handovsky (Wien).

<sup>2)</sup> Koll.-Zeitschr. 1, 298 (1907).