

Die Milch enthielt vor dem Schütteln: 5,0632 g Milchzucker in 100 ccm; nach dem Schütteln und Filtrieren fand sich 3,6019 g in 100 ccm.

Wir haben also 0,1406 Millimol pro Kubikzentimeter vor der Adsorption, 0,1000 Millimol im Kubikzentimeter nach der Adsorption. Es wurden aus 1 ccm Milch 0,0406 Millimol von 4,9662 g Kohle adsorbiert. Die von 1 g Blutkohle überhaupt adsorbierte Menge $\left(\frac{x}{m} \text{ beob.}\right)$ beträgt 0,8175 Millimol. Die Formel: $\frac{x}{m} = 1,243 c^{0,0823}$ (vgl. Tab. 5, Seite 129) liefert für die Gleichgewichtskonzentration 0,1000 den Wert 1,028. Die Adsorption in Milch ist für Milchzucker geringer als in wässriger Lösung, und zwar wurde etwa $\frac{1}{3}$ der Milchzuckermenge bei unserem Versuche weniger adsorbiert. Dies beweist, daß die zahlreichen anderen Grenzflächen in der Milch sich auch an der Adsorption beteiligen. Immerhin findet, und das ist bemerkenswert, auch in Milch eine deutliche Adsorption des Milchzuckers durch eine feste Grenzfläche wie Kohle statt.

Resultate der Untersuchung.

1. Es wurden die Adsorptionen von Milch- und Rohrzucker in wässriger Lösung durch Blutkohle untersucht und die Adsorptionsisothermen aufgenommen.

2. Milch- und Rohrzucker werden ungefähr gleichstark durch Kohle adsorbiert, beide verhalten sich nicht wesentlich verschieden.

3. Auch in der Milch findet Adsorption des Milchzuckers durch Kohle statt, doch ist diese Adsorption merklich schwächer als in rein wässriger Lösung. Die Milch als heterogenes System hat eben noch eine Reihe anderer Grenzflächen, die sich an der Adsorption beteiligen.

4. Die Ursache für die Adsorption in wässriger Lösung ist jedenfalls in einer Erniedrigung der Grenzflächenspannung Kohle—Lösung zu suchen. Obgleich an der Grenzfläche Lösung—Luft die Oberflächenspannung erhöht wird, scheinen an anderen Grenzflächen Erniedrigungen aufzutreten.

5. Es wird gezeigt, daß andererseits qualitativ alle Bedingungen für das Zustandekommen einer Adsorption der Zucker an einer Grenzfläche erfüllt sind, wenn man die Grenzfläche als eine Zone veränderten Druckes betrachtet. Für eine quantitative Durcharbeitung fehlt leider die Kenntnis der genauen Verhältnisse.

6. Da die allerdings nicht prüfbare Annahme einer Erniedrigung der Oberflächenspannung an der Grenze Kohle—Lösung die Erscheinung quantitativ zu studieren gestattet und dieser Annahme, wie gezeigt wurde, keine ernstlichen Schwierigkeiten entgegenstehen, ist es geraten, dieselbe für die Zucker beizubehalten, solange die „Druckhypothese“ keine bessere quantitative Durcharbeitung ermöglicht ⁸²⁾.

⁸²⁾ H. Freundlich, *Kapillarchemie* (Leipzig 1909), 289.

Zur Frage der Untersuchungsmethoden kapillarchemischer Probleme.

Von P. P. von Weimarn, St. Petersburg.

(Eingegangen am 29. Nov. 1910)

Vorbericht.

Beim Lesen des Novemberheftes der Koll.-Zeitschr. war ich nicht wenig über den Inhalt des Artikels von P. N. Pawlow erstaunt. Zwecks Orientierung der Leser sehe ich mich zu folgendem Vorbericht veranlaßt.

In den Punkten 1, 2, 3 kritisiert P. N. Pawlow die Frage von der Unmöglichkeit, die Formel von Clapeyron-Clausius zugleich mit der Formel von Laplace beim Schmelzprozeß hochdisperser Kristalle anzuwenden, wobei er seine Ausführungen derart abfaßt, daß der Leser, der mit dem Inhalt meines

russischen, die ursprüngliche Arbeit ¹⁾ von P. N. Pawlow kritisch beleuchtenden Artikels ²⁾ nicht vertraut ist, zu der Ueberzeugung gelangen muß, als ob ich die Vergleichung der oben erwähnten Formeln nicht zum Beweise des falschen Weges, den P. N. Pawlow in seiner Arbeit eingeschlagen, sondern voll-

¹⁾ P. N. Pawlow: „Abhängigkeit der Schmelztemperatur von der Oberflächenenergie eines festen Körpers“ 40, 1022—1067 (1908).

²⁾ P. P. von Weimarn: „Physikalische und chemische Eigenschaften als Funktionen der Korngröße fester und flüssiger disperser Phasen“, Journ. d. russ. chem. Ges. 40, 1434—1447 (1908).

kommen selbständig vorgenommen hätte. Da die Mehrzahl der Leser die russische Sprache nicht beherrscht und deshalb den Inhalt der Artikel sowohl von P. N. Pawlow als auch von mir nicht kennt, so will ich so kurz als möglich dieselben rekapitulieren.

Im Septemberheft des Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. leitet P. N. Pawlow in der Abhandlung „Abhängigkeit der Schmelztemperatur von der Oberflächenenergie eines festen Körpers“, indem er annimmt, daß die Körnchen sich nur unter dem Druck des eigenen Dampfes befinden, aus der Gleichung

$$\frac{dp}{p} = -\frac{dr}{r^2} \cdot \frac{2\kappa}{dR\sigma T} - \frac{dT}{T^2} \cdot \frac{1}{r} \cdot \frac{2\kappa}{dR\sigma} \quad (1)$$

und aus der Gleichung Clapeyron-Clausius

$$\varphi = AT(v_2 - v_1) \frac{dp}{dT} \quad (2)$$

die Formel her:

$$\frac{dT}{dr} = -\frac{A(v_2 - v_1) \frac{p}{r^2} \cdot \frac{2\kappa}{dR\sigma}}{\varphi + A(v_2 - v_1) \frac{p}{r} \cdot \frac{2\kappa}{dR\sigma T}} \quad (3)$$

In der Voraussetzung, daß die latente Schmelzwärme φ eine negative (!) Größe ist, wendet P. N. Pawlow diese Formel bei realen Schmelzfällen an und kommt zum Resultat, daß, je kleiner das Eiskörnchen (und ihm ähnliche Körper), um so höher die Schmelztemperatur ist; für gewöhnliche Substanzen (die mit einer Volumzunahme schmelzen) gelangt P. N. Pawlow zum umgekehrten Ergebnis, wie beim Eise (S. 1026 bis 1027).

³⁾ Damit der Leser ersieht, welche Bedeutung P. N. Pawlow den Folgerungen aus seiner Formel (3) beimißt, führe ich eine wörtliche Uebersetzung der entsprechenden Stellen aus seiner Abhandlung an (S. 1027 und 1061): „... für Substanzen, die sich durch Volumverringerung beim Uebergange aus dem festen in den flüssigen Zustand charakterisieren, erhöht sich die Schmelztemperatur entsprechend der Größenabnahme des schmelzenden Kernes und umgekehrt... Dieser Fall bietet ein besonderes Interesse dank dem Umstande, daß auch Wasser zur Zahl derjenigen Substanzen gehört, die die erwähnten Volumveränderungen erleiden... Diese Kategorie von Körpern kann im Gegensatz zur ersten (für welche $v_2 - v_1 > 0$) im überhitzten Zustande nur kleine Körnchen haben... im Schmelzgebiet (im überhitzten Zustande) kann eine Flüssigkeit durch mechanische Zerstäubung in einen festen Zustand übergeführt werden.“ (Der gesperrte Druck stammt von P. N. Pawlow.) Mag der Leser jetzt selbst diese Theorie von P. N. Pawlow mit der Theorie des Einflusses ungleichförmigen Druckes, von der er im Novemberheft der Koll.-Zeitschr. spricht, miteinander vergleichen.

Als Antwort auf die Abhandlung von P. N. Pawlow verfaßte ich eine Entgegnung, die unter der Ueberschrift „Physikalische und chemische Eigenschaften als Funktionen der Korngröße fester und flüssiger disperser Phasen“ gedruckt wurde. Ich wies unter anderem auf folgendes hin: Ohne bei der durchaus nicht einwandfreien Ausführung der Formeln 1 und 3 von P. N. Pawlow zu verweilen, zeigte ich, nachdem ich die absurde Voraussetzung von P. N. Pawlow — $\varphi < 0$ zurechtgestellt, daß die zusammengesetzte Formel 3 zum gleichen Ergebnis in betreff des Einflusses des Dispersitätsgrades auf das Schmelzen fester Körnchen führt, wie auch die einfache Betrachtung der Laplace'schen Formel vom Standpunkt des gewöhnlichen Einflusses des äußeren Druckes auf die Schmelztemperatur, wobei ich kategorisch darauf hinwies, daß ich persönlich in derartigen Fragen stets von molekular-kinetischen Voraussetzungen ausgegangen bin, weil die Lehre von der Oberflächenschicht usw. zu Resultaten führt, die nicht mit der Erfahrung übereinstimmen (das geht deutlich aus der von mir kritisierten Theorie von P. N. Pawlow hervor). In Anbetracht dessen, daß P. N. Pawlow im Novemberheft in seiner Abhandlung diesen Punkt meiner Arbeit vollständig vorurteilsvoll ausgelegt hat, führe ich ihn hier vollständig an (S. 1443 — 1445): „Ich wende mich jetzt zu den auf Grund der Lehre von der Oberflächenenergie gemachten theoretischen Ausführungen der Abhängigkeit der Schmelztemperatur von der Korngröße. Vor allen Dingen muß ich darauf hinweisen, daß ich bei meinen Untersuchungen stets von molekular-kinetischen Vorstellungen ausgegangen bin, denn die auf Grund der Lehre von der Oberflächenenergie gezogenen Schlußfolgerungen ergeben, meiner Meinung nach, der Erfahrung direkt entgegengesetzte Resultate. So erhält man z. B. für die Abhängigkeit der Schmelztemperatur von der Korngröße, wie man aus meiner weiter unten folgenden Ausführung ersieht, ein dem experimentellen entgegengesetztes Resultat“...⁴⁾.

„P. N. Pawlow erhielt ein umgekehrtes Resultat, was meiner Meinung nach, ein Mißverständnis darstellt. Nehmen wir die Gleichung von P. N. Pawlow:

⁴⁾ Folgende Zeilen siehe Koll.-Zeitschr. 6, 537 (1910).

$$\frac{dT}{dr} = \frac{A \cdot (v_2 - v_1) \cdot \frac{p}{r} \cdot \frac{2\kappa}{dR\sigma}}{\varrho + A(v_2 - v_1) \cdot \frac{p}{r} \cdot \frac{2\kappa}{d \cdot R\sigma T}} \quad (II)$$

Er schreibt: „Da $\varrho < 0$, die (übrigen) Größen aber, alle positiv sind . . .“ (S. 1026). Zum ersten Male habe ich Gelegenheit zu lesen, daß die latente Schmelzwärme für reale Körper eine negative Größe darstellt. Nehmen wir dagegen an, wie üblich, $\varrho > 0$, $v_2 - v_1$ aber < 0 , so erhalten wir (da $A[v_2 - v_1] \cdot \frac{p}{r} \cdot \frac{2\kappa}{dR\sigma T}$ im Vergleich zu ϱ klein ist) $\frac{dT}{dr} > 0$; d. h. bei den Körpern in der Art des Eises werden die allerkleinsten Körnchen leichtschmelzbarer; bei $v_2 - v_1 > 0$

$$\frac{dT}{dr} < 0;$$

d. h. für die Mehrzahl der Körper steigt mit der Abnahme der Korngröße die Schmelztemperatur. Auf diese Weise ergibt, indem man $\varrho > 0$ annimmt, die Formel von P. N. Pawlow dasselbe Resultat, wie die meinige. Diese Resultate widersprechen aber der Erfahrung. *Vom molekular-kinetischen Standpunkt aus, von dem ich in meinen Arbeiten ausgegangen bin, ist es vollkommen klar, daß die Schmelztemperatur für die kleinsten Körnchen eines beliebigen Körpers niedriger sein muß.* (S. 1443—1445.)

Aus diesem Abschnitt geht deutlich hervor, daß die Theorie von P. N. Pawlow zu denselben Resultaten führt, wie auch die einfache Prüfung der Formel von Laplace vom Standpunkt des gewöhnlichen Einflusses des äußeren Druckes auf die Schmelztemperatur⁶⁾. Das ist auch leicht verständlich, denn der Weg von P. N. Pawlow hat außer der Kompliziertheit keinen Vorzug vor dem angeführten⁷⁾. Hieraus folgt, daß die Punkte 1, 2, 3 des Pawlow'schen Artikels im Novemberheft vor

⁵⁾ Beiläufig bemerke ich, daß die Mehrzahl der im rechten Teil des Ausdrucks befindlichen Größen ebenfalls Funktionen der Korngröße sind.

⁶⁾ Obwohl P. N. Pawlow den von mir bezeichneten Fehler teilweise zugibt, sagt er doch, daß seine Folgerungen sich auf einen speziellen Fall des Zustandes des Körpers — wenn $\varrho < 0$ — beziehen. (Dessenungeachtet wandte P. N. Pawlow diesen hypothetischen Fall auf das reale Schmelzen des Eises u. a. Körper an.) Journ. d. russ. chem. Ges. 41, 1779 (1909).

⁷⁾ Eine weitere Theorie von P. N. Pawlow (Zeitschr. f. physik. Chem. 65, 545, 1909) erscheint mir auch ganz unangemessen.

allen Dingen auf P. N. Pawlow selbst bezogen werden müssen.

A. Der Einfluß des ungleichförmigen Druckes.

Auf S. 666⁸⁾ der „Theoretischen Chemie“ von W. Nernst findet sich folgender Satz: „Der Schmelzpunkt gepreßten Eises (und jedes anderen festen Körpers), das mit der nicht gepreßten Schmelze in Berührung ist, muß durch äußeren Druck in leicht berechenbarer Weise sinken.“ Da man außerdem in betreff des Dampfdruckes, der Löslichkeit usw. bei ungleichförmigem Druck den allgemeinen Schluß im Sinne einer Zunahme aller dieser Eigenschaften ziehen kann, so ersieht man sofort ein Uebereinstimmen der Resultate bei den Versuchen mit den Eigenschaften hochdisperser Körper mit den Schlußfolgerungen der Theorie des Einflusses ungleichförmigen Druckes. Wem diese formale Uebereinstimmung von der Identität der Ursachen herzustammen scheint, dem steht augenscheinlich eine leichte Arbeit bevor, bestehend in der Umformung (mit einigen entsprechenden Veränderungen) von H. Le Chatelier⁹⁾ gegebenen Gleichungen; ich gehöre nicht zu diesen, da ich die hier angeführte Theorie von Le Chatelier als eine „tote Theorie“ betrachte, d. h. die sich auf die verschiedenen Naturerscheinungen nicht anwenden läßt. Diese Unanwendbarkeit ist nicht eine Folge von Fehlern in der Beweisführung, die von Le Chatelier mit der ihm eigenen gewöhnlichen Meisterschaft gegeben worden ist, sondern das Resultat der Zulassung der Möglichkeit, die eine Phase zu komprimieren, ohne mit der anderen dasselbe zu tun. „Derartige Bedingungen“ — schreibt Le Chatelier — finden sich verwirklicht, wenn man in einem Zylinder mittels eines nicht dicht schließenden Kolbens einen festen Körper in Stücken, deren Zwischenräume von einer beweglichen Flüssigkeit erfüllt sind, zusammenpreßt, so daß die Flüssigkeit aus dem Zylinder treten kann, ohne sich zusammendrücken zu lassen.“ Es ist leicht zu verstehen, daß ein solcher (oder ihm ähnlicher) Kolben zu gleicher Zeit die dünne Schicht der anderen Phase komprimieren wird, die sich zwischen dem unteren Teil des Kolbens und der Oberfläche der durch den Kolben zusammengedrückten Phase befindet. Aus diesem Grunde werden die Ver-

⁸⁾ S. 614 der Ausgabe 1900.

⁹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 9, 335—338 (1892).

änderungen des Systems nach der Theorie des gleichförmigen Druckes erfolgen.

Alle zur Bestätigung der Theorie vom ungleichförmigen Druck angeführten Beispiele¹⁰⁾ werden vollkommen durch die Theorie des gleichförmigen Druckes erklärt, wenn man nach dem oben Gesagten die Unumgänglichkeit der Kompression der dünnen Schicht der zweiten Phase in Betracht zieht. So kann man das Durchschneiden eines Eisblockes bei 0° durch einen mit einem Gewicht versehenen Draht durchaus nicht als eine Bestätigung der Theorie von Le Chatelier bezeichnen, sondern einfach dadurch erklären, daß, indem der Draht aufs Eis drückt, er mit derselben Kraft gleichzeitig die zwischen dem unteren Teil des Drahtes und der Oberfläche des Eises befindliche dünne Wasserschicht komprimiert und daß die Schmelztemperatur mit dem Druck abnimmt. Die Umänderung eines derartigen Systems erfolgt im Sinne der Gleichung von Clausius-Clapeyron. Wiederholen wir den geschilderten Versuch mit einem Stück Gold, dessen Oberfläche mit geschmolzenem flüssigen Golde bedeckt ist, so wird derselbe mißlingen, weil im gegebenen Falle mit der Druckzunahme die Schmelztemperatur sich erhöht. Auf dieselbe Weise kann man auch das Zusammenfallen des Niederschlages in einer Lösung beim Komprimieren mit einem siebartigen Kolben erklären.

Die Theorie des ungleichförmigen Druckes könnte eine Anwendung auf verschiedene Naturerscheinungen haben, wennes möglich wäre, nur die eine Phase zu komprimieren, und wenn die sich unter dem Kolben bildende neue Phase keine Kompression erleiden, sondern frei den Kolben passieren könnte. Indessen ist die Herstellung eines derartigen, die zweite Phase nicht komprimierenden halbdurchlässigen Kolbens, meiner Meinung nach, nicht nur unmöglich, sondern sogar schwer in der Phantasie vorstellbar. Würden wir nun mit P. N. Pawlow die Theorie des ungleichförmigen Druckes auf die Erscheinungen der Kapillarchemie anwenden wollen, so stellten sich uns noch größere Hindernisse in den Weg, weil wir hierbei z. B. einen Unterschied zwischen den Molekülen der Flüssigkeit und den Molekülen des festen Körpers usw. machen müßten. Auf jeden Fall kann man diese Theorie nur

mit der größten Anstrengung¹¹⁾ dann anwenden, wenn man (z. B. beim Schmelzen eines festen Körpers) annimmt, daß die Oberflächenschicht weniger dicht¹²⁾ (d. h. weniger orientiert) ist, als die inneren Schichten und quasi ein molekulares Sieb darstellt, durch das die in flüssigen Zustand übergehenden Moleküle von innen herausgedrückt werden. Mit anderen Worten könnte man die Theorie des ungleichförmigen Drucks nur mit der größten Anstrengung zur Erklärung von Erscheinungen bei meiner Vorstellung von der Struktur der Oberfläche disperser fester oder flüssiger Körnchen heranziehen. Nehmen wir aber an, wie es auch gewöhnlich geschieht, daß die Oberflächenschicht eine elastische und dabei dichtere Membran als die inneren Schichten bildet, so ist die Behauptung, als ob dank einem solchen den Körper umgebenden Panzer derselbe flüchtiger, löslicher und leichtschmelzbarer wird, ebenso absurd, wie die Annahme, daß ein Vogel sich um so leichter aus einem Käfig befreien kann, je dichter die ihn umgebenden Drahtmaschen sind.

B. Widerspricht meine Theorie den Tatsachen?

In 4. seiner Abhandlung versucht P. N. Pawlow die Unhaltbarkeit meiner Theorie in bezug auf den Einfluß des Dispersitätsgrades auf die physiko-chemischen Eigenschaften zu beweisen. Vor allen Dingen nimmt P. N. Pawlow eine „geschichtliche Korrektur“ in meiner Theorie vor und möchte nachweisen, daß meine Vorstellung von der Beschaffenheit der Flüssigkeitsoberfläche „eine mißglückte Formulierung der bekannten Idee von van der Waals“ ist; ferner weist er zum Schluß des Artikels darauf hin, daß man auf dem schon von der Kapillarthorie beschrittenen und „von der Willkür des spekulativen Denkens“ freien Wege weiterschreiten soll. In diesen Behauptungen kommt noch einmal P. N. Pawlow's ungenügende Kenntnis der Literatur zum Vorschein und um ganz objektiv zu sein, zitiere ich eine diesbezügliche Stelle aus dem Physikkursus von O. D. Chwolson¹³⁾: „Eine stichhaltige Erklärung für die Entstehung einer dichten Oberflächen-

¹¹⁾ Auf diese Frage komme ich in dem Buche „Kolloidwissenschaft und Struktur der Materie“ (Dresden, Theodor Steinkopff), das ich für den Druck vorbereite, noch zurück.

¹²⁾ Koll.-Zeitschr. 7, 207 (1910).

¹³⁾ 2. Ausgabe, 1, 475 (1900).

¹⁰⁾ cf. W. Nernst, Le Chatelier.

schicht in den Flüssigkeiten existiert bis jetzt nicht¹⁴⁾. Das bloße Vorhandensein in dieser Schicht von nach innen der Flüssigkeit gerichteten Kräften kann nicht als eine Erklärung der Dichte angesehen werden; diese Kräfte müssen einen Druck ausüben, der nach dem Gesetz der Hydrostatik sich in der Flüssigkeit nach allen Richtungen verteilt und ein Dichtwerden der ganzen Masse hervorruft. Einzelne Erwägungen lassen im Gegenteil eher annehmen, daß die Dichte der Oberflächenschicht geringer ist als die Dichte der übrigen Flüssigkeit . . . Besonders G. van der Mensbrugghe (1866—1893) hat sich mit der Theorie der Oberflächenspannung beschäftigt; er und einige andere Gelehrte nehmen an, daß die Oberflächenschicht der Flüssigkeit keine größere, sondern im Gegenteil eine geringere Dichte besitzt als die übrigen Teile der Flüssigkeit.“

Aus diesem Zitat geht klar hervor, daß es bis jetzt noch keine „von der Willkür des spekulativen Denkens“ freie Kapillarthorie gibt und daß die „geschichtliche Korrektur¹⁵⁾“ von P. N. Pawlow vollständig unrichtig ist. Denn wenn er schon überhaupt meine Vorgänger erwähnt, so hätte er G. van der Mensbrugghe, aber auf keinen Fall van der Waals nennen müssen, weil meine Anschauungen eher mit denen von G. van der Mensbrugghe in Zusammenhang gebracht werden könnten, während van der Waals hierbei absolut nicht in Betracht kommt.

Um fernerhin die Unrichtigkeit meiner Anschauungen über die Oberflächenstruktur des Kristalles zu beweisen, schlägt P. N. Pawlow in 4. seine gewöhnliche Taktik¹⁶⁾ ein — er legt mir Worte in den Mund, die ich nie

¹⁴⁾ Der gesperrte Druck stammt von O. D. Chwolson.

¹⁵⁾ Den Leser erinnere ich an eine andere ebenso wenig richtige F. W. Küster betreffende „geschichtliche Korrektur“ von P. N. Pawlow (Koll.-Zeitschr. 7, 206, 1909).

¹⁶⁾ Vgl. die Abhandlung von P. N. Pawlow im Journ. d. russ. chem. Ges. 41, 1779 (1910), in der besonders charakteristisch die Auslegung meiner geschichtlichen Korrektur bezüglich des Schmelzens flüssiger Körnchen (Lord Kelvin) ist; Obwohl schon aus der Überschrift dieser Korrektur „physikalische und chemische Eigenschaften als Funktionen der Korngröße fester und flüssiger disperser Phasen“ deutlich hervorgeht, daß ich die Tropfen als Körnchen der Flüssigkeit bezeichne, und daß sowohl aus dem Text als auch aus der Literaturangabe zweifellos zu ersehen ist, daß von Flüssigkeiten die Rede ist, so hat P. N. Pawlow es doch für möglich gehalten, zu behaupten, daß ich die Arbeit über die festen Körnchen Lord Kelvin zuschreibe. (Ueber Dampfdruck der kleinen Tropfen, siehe P. N. Pawlow, l. c. 40, 1025 und 1028).

gebraucht habe. In meiner Abhandlung¹⁷⁾ schreibe ich deutlich, daß die Oberflächenschicht des Kristalls „natürlich nicht identisch“ ist mit einer komprimierten Flüssigkeit; dann schreibe ich: „Die außerordentlich feinen festen dispersen Systeme nähern sich dem flüssigen Zustande, sind aber nicht mit den Flüssigkeiten als solchen in allen Beziehungen identisch“; und schließlich „eine starke Formschrumpfung kristallinischer Individuen bei minimal löslichen Körpern ist nur bei überultramikroskopischen Kriställchen zu erwarten“. Mögen die Leser nun selbst entscheiden, ob P. N. Pawlow im Recht ist, wenn er meine Anschauungen in folgende Form kleidet: „Eine derartige Auffassung der Kristalloberflächenschicht ist identisch mit der Anerkennung der Isotropie der Kristalloberflächenschicht.“ Es ist doch dem Leser bekannt, daß ich die Teilchen in kolloiden Lösungen für kristallinisch halte. Meine Vorstellung vom geringeren Orientierungsgrad der Kristalloberfläche widerspricht nicht nur nicht den physikalischen und geometrischen Eigenschaften hochdisperser Kristalle, sondern wird sogar völlig durch sie bestätigt.

Aus der Raumgittertheorie, dem Vorhandensein dynamischer Prozesse und einseitiger Wirkung von Molekularkräften auf die Kristalloberfläche geht unmittelbar hervor, daß das Orientierungsvermögen der Moleküle um so mehr gestört wird, je größer der Dispersitätsgrad oder je größer der dispergierende Einfluß des Dispersionsmittels ist. Mit der Störung des Orientierungsvermögens nimmt auch die Fähigkeit, die Uebersättigung aufzuheben, ab. Dadurch, daß wir bei verhältnismäßig großen Kristallen durch Auflösen von fremden Molekülen in der Oberflächenschicht den Orientierungsgrad verringern, verkleinern wir auch die Geschwindigkeit der Aufhebung der Uebersättigung und rufen die Bildung von mißgeformten, nicht ganz regelmäßig gebildeten Kristallformen hervor. Durch die Arbeiten von O. Lehmann und Marc wird das vollkommen bestätigt.

Meine molekular-kinetische Strukturtheorie der Oberfläche disperser Phasen steht auch nicht mit einer einzigen experimentell festgestellten Erscheinung in Widerspruch und drückt in der Sprache der molekular-kinetischen Theorie nur das aus, was Wilhelm Ostwald (1909) vom energetischen Standpunkt aus in

¹⁷⁾ Koll.-Zeitschr. 6, 32 (1910).

folgenden Worten zum Ausdruck gebracht hat: „Insofern, als die Oberfläche einer Flüssigkeit mehr Energie enthält, als diese in der Masse, läßt sich der Oberflächenzustand als eine Zwischenform zwischen der flüssigen und der Dampfform betrachten . . . Ähnliche Betrachtungen lassen sich für feste Stoffe anstellen, und auch bei diesen wird man mit zunehmender Zerteilung eine Annäherung an die Eigenschaften des flüssigen, bzw. Dampfzustandes erwarten müssen¹⁸⁾.“

¹⁸⁾ Grundriß, 533, 4. Aufl. 1909.

Schluß.

Aus allem Angeführten geht, glaube ich, genügend klar hervor, daß die Kritik P. N. Pawlow's vollkommen mißlungen ist und leider nicht allein aus rein wissenschaftlichen Motiven hervorgerufen worden ist. Das letztere gibt mir ein Recht, die ferneren Ausfälle von Pawlow's Seite mit Stillschweigen zu übergehen.

St. Petersburg.

den 25. Oktober (7. November) 1910.

Zur Frage über den Niederschlagsformkoeffizienten von P. P. von Weimarn.

Von P. Pawlow, Odessa.

(Eingegangen am 5. Dezember 1910)

1. Chemiker, Kristallographen und Mineralogen interessierten sich von jeher für die Frage nach den Bedingungen, welche die Eigenschaften der aus den Lösungen ausfallenden kristallinen Phase bestimmen. Die einen interessierten sich für das praktische Problem der Erhaltung von gut gebildeten Kristallen, die anderen wieder betrachteten die Frage über Kristallisationsbedingungen im Zusammenhange mit den intimsten und wesentlichen Problemen der Spezialdisziplinen¹⁾. Unter anderen Fragen über die Kristallisation ist seit langem die Frage über die Bedingungen aufgestellt worden, welche die Korngröße der sich bildenden kristallinen Phase bestimmen, indem historisch der Gedankengang in zweierlei Richtung sich entfaltete: Die einen forschten nach Wegen und Mitteln zur Erhaltung von großen Kristallen²⁾, die anderen (H. Schiff, G. Buchner, C. Neuberg und W. Neumann, C. Paal und Fr. Kuhn, P. P. von Weimarn) beschäftigten sich mit der Bildung von feinkristallinen Systemen.

Angesichts dessen, daß die Frage die Interessen von mehreren Disziplinen berührt, kann man den Versuch P. P. von Weimarn's nicht unberücksichtigt lassen, den Zusammenhang zwischen der Größe des kristallinen Korns und den Eigenschaften der Lösung, in welcher die kristallinische Phase entsteht, zu ermitteln. P. P. von Weimarn führt den Be-

griff „des Niederschlagsformkoeffizienten“ ein³⁾. Dieser Koeffizient ist um so größer, je größer der Dispersitätsgrad des Niederschlags, d. h. je kleiner die Korngröße des Niederschlags ist.

Algebraisch wird der Koeffizient der Niederschlagsform so ausgedrückt: $N = \frac{P}{L}$. Hier ist N der Niederschlagsformkoeffizient, P die Bildungsgeschwindigkeit der kristallinen Phase, L die Konzentration der Lösung über der kristallinen Phase.

Die Geschwindigkeit der Kristallisation bestimmt P. P. von Weimarn durch die Quantität der Substanz, die in einer Volumeneinheit ausscheidet.

Wenn wir durch S die Anfangskonzentration der Lösung vor der Kristallisation bezeichnen, so ist $P = S - L$. Für N gibt daher P. P. von Weimarn einen andern Ausdruck⁴⁾, und zwar

$$N = \frac{S - L}{L}.$$

Es ist nicht schwer zu ersehen, daß die Formel von P. P. von Weimarn das wirklich zu beobachtende Verhältnis zwischen Lösung und Kristall nicht ausdrückt.

2. Der zweiten Formel kann man die Gestalt $N = \frac{S}{L} - 1$ verleihen.

Es ist folglich $N + 1 = \frac{S}{L}$.

¹⁾ Die Literatur siehe bei R. Brauns, Chemische Mineralogie.

²⁾ I. c.

³⁾ Koll.-Zeitschr. 2, 305 (1908).

⁴⁾ Koll.-Zeitschr. 2, 306 (1908).