

2. The Svedberg: Die Ergebnisse der Kolloid-Forschung.

[Vortrag, gehalten vor der Deutschen Chem. Gesellschaft am 29. Nov. 1913.]

(Eingegangen am 16. Dezember 1913.)

Hochverehrte Versammlung!

Eine der wichtigsten Errungenschaften der Naturwissenschaft unserer Tage ist die Erkenntnis von der diskontinuierlichen Beschaffenheit der Welt. Es ist in der letzten Zeit eine wahre Renaissance der Atomistik eingetreten. Und diese moderne Atomistik beschränkt sich nicht darauf etwa, die Realität der Theorie von Dalton darzutun, sie geht noch weiter ins Innere der Atome, wo sie neue Diskontinuitäten entdeckt, ja sie hat sogar unsere Auffassung von der Energie, die wohl als das absolut kontinuierliche gegolten hat, mit ihrem Zauberstab berührt. So kommt es, daß heute, dank den genialen Arbeiten von Männern wie Planck, Nernst, Einstein, an die Seite der Atomistik der Materie eine Atomistik der Energie zu stellen ist. In dem Lichte dieser allgemeinen Erkenntnis und als ein Ausschlag dieser großen Bewegung ist das Aufblühen der Kolloid-Forschung zu betrachten. Das Interesse für die reale Struktur der Materie hat hier ein verlockendes Tätigkeitsgebiet gefunden. Dieser Zweig der Forschung ist jung, er hat aber schon recht viel an Beobachtungsmaterial zusammengebracht. Ein großer Teil davon befindet sich noch im Zustand eines Chaos — die Theorie hat bisher nicht das experimentelle Material vollständig zu bewältigen verstanden. Wenn ich trotzdem heute den Versuch wage, vor Ihnen über die Ergebnisse der Kolloid-Forschung zu sprechen, so geschieht das mit einem tiefen Gefühl dafür, daß die Aufgabe eine sehr schwierige ist und über mein Vermögen geht. Indem ich also die Gelegenheit benutze, schon im voraus für die Mängel meines Berichtes um Ihre wohlwollende Nachsicht zu bitten, möchte ich nicht versäumen, gleichzeitig dem verehrten Vorstände der Deutschen Chemischen Gesellschaft meinen herzlichen Dank für die ehrenvolle Einladung zu sagen, hier vor Ihnen einen zusammenfassenden Vortrag über Kolloide zu halten. Es wird mir nicht leicht, das Vertrauen zu rechtfertigen, das mir, einem Ausländer, dadurch zu teil geworden ist; gibt es doch deutsche Forscher, die unvergleichlich viel berufener wären, diese Aufgabe zu lösen.

Der Begriff Kolloid ist bekanntlich in der Mitte des vorigen Jahrhunderts von Graham¹⁾ in Zusammenhang mit der Erkenntnis des sehr geringen Diffusionsvermögens gewisser Stoffe gebildet worden.

¹⁾ Phil. Trans. 151, 183 [1861].

Von ihm und seinen Nachfolgern wurden die Kolloide als eine besondere Klasse von Verbindungen angesehen, und in den Fällen, wo ein im allgemeinen krystalloider Stoff auch als Kolloid auftreten konnte, betrachtete man letzteres als eine Art allotrope Modifikation. Erst allmählich machte sich eine andere Auffassung geltend, nach welcher die von den Krystalloiden abweichenden Eigenschaften der Kolloide nicht durch die intramolekulare, sondern durch die extramolekulare, also mehr physikalische Struktur derselben bedingt sind. Die endgültige Entscheidung zwischen diesen beiden Ansichten wurde erst vor etwa 10 Jahren und zwar in erster Linie durch ultramikroskopische Untersuchungen möglich. Den Entdeckern der Ultramikroskopie Siedentopf und Zsigmondy¹⁾ gelang es nämlich 1903 nachzuweisen, daß in den kolloiden Lösungen punktförmige optische Diskontinuitäten vorkommen und da optische Diskontinuitäten notwendigerweise von stofflichen begleitet sind, so folgt daraus die stoffliche Diskontinuität der Kolloide. Unter kolloiden Lösungen verstehen wir also Systeme, die aus kleinen, in einem flüssigen, gasförmigen oder festen Medium suspendierten Teilchen aufgebaut sind. Nach einer von Wo. Ostwald²⁾ 1907 vorgeschlagenen Systematik werden oft die Gesamtmasse der Teilchen als disperse Phase und das zwischenliegende Medium als Dispersionsmittel bezeichnet. Nach Graham werden die kolloiden Lösungen auch Sole genannt, solche mit Wasser als Dispersionsmittel Hydrosole, mit Alkohol Alkosole usw. Die Versuchsmethode von Siedentopf und Zsigmondy besteht darin, ein kleines Gebiet der zu untersuchenden Lösung sehr intensiv zu beleuchten und dieses Gebiet mit einem Mikroskop derart zu betrachten, daß kein direkter Strahl des zur Beleuchtung dienenden Lichtes ins Auge des Beobachters gelangen kann, sondern nur das in der Lösung abgelenkte Licht. Dieses erwies sich, in Übereinstimmung mit der Forderung der Theorie von der Lichtzerstreuung durch kleine Teilchen, als linear polarisiert. Die Bestimmung der Teilchengröße geschieht in der Weise, daß die Anzahl der Teilchen innerhalb eines bekannten kleinen Volumens im Ultramikroskop gezählt und die Masse der dispersen Phase im selben Volumen, die als bekannt vorausgesetzt wird, durch diese Zahl dividiert wird. Man erhält dabei die Masse des Einzelteilchens. Bei Kenntnis der Dichte der dispersen Phase können daraus unter Annahme von z. B. Kugel- oder Würfelgestalt des Teilchens dessen Lineardimensionen berechnet werden. In der Folge sind

¹⁾ W. [4] 10, 1 [1903].

²⁾ Koll.-Zeitschr. 1, 297 [1907]; vergl. auch Grundriß der Kolloidchemie, Dresden 1909 und 1911.

von Siedentopf, von Zsigmondy und von andren Ultramikroskope in verschiedenen Ausführungen, jedoch auf demselben Grundprinzip beruhend, konstruiert worden. Die kleinsten Teilchen, die bisher in dieser Weise direkt nachgewiesen werden konnten, sind Metallteilchen von der Größenordnung 5 Millionstel Millimeter. Es ist zu bemerken, daß das Auflösungsvermögen des Ultramikroskops von der Natur der betrachteten kolloiden Lösung in hohem Grade abhängig ist. Je weniger sich die optischen Eigenschaften der Teilchen von denjenigen des umgebenden Mediums abheben, je früher wird die Grenze der Nachweisbarkeit von Einzelteilchen erreicht. von Weimarn¹⁾ hat 1907 darauf hingewiesen, daß bei ultravioletttem Licht von genügender Helligkeit diese Grenze noch etwas herabgedrückt werden könnte, und Wo. Ostwald²⁾ hebt hervor (1912), daß die Benutzung von monochromatischem Licht in einigen Fällen von Vorteil sein könnte. Diese beiden prinzipiell sehr beachtenswerten Vorschläge scheinen bisher daran gescheitert zu sein, daß die nötigen Lichtarten noch nicht in genügender Intensität zu erhalten sind. Ein weiteres Mittel zur Erforschung der Struktur der kolloiden Lösungen ist uns durch die Ultrafiltrations-Methode Bechholds³⁾ gegeben (1907). Dieser Forscher fand, daß mit Kollodium oder Gelatine imprägniertes Papier zur Trennung der dispersen Phase vom Dispersionsmittel dienen kann, und daß diese Filter je nach der Konzentration der verwendeten Kollodium- oder Gelatinelösung verschiedene Durchlässigkeit besitzen. Durch passende Wahl des Filters können Kolloide verschiedener Teilchengröße von einander getrennt werden, und in dieser Weise kann also die Struktur der behandelten kolloiden Lösungen studiert werden. Die Filtration erfolgt in einem besonderen Apparat unter Druck. Daß Kollodium-Membranen ein sehr wertvolles Filtermaterial für Kolloide darstellen, war schon von Malfitano⁴⁾ 1904 gezeigt worden. Die Bechholdschen Filter sind aber in ihrer Wirkung mit den reinen Kollodium-Membranen nicht identisch.

Durch verschiedene Mittel kann die kolloid gelöste Substanz, d. h. die in der kolloiden Lösung enthaltenen Teilchen, ausgefällt werden. Diesen Vorgang nennt man Koagulation und die abgeschiedene Substanz Koagulum. Da solche Körper wie Gelatine- und Agar-Agar-Koagulum darunter gehören, werden die Koagula oder wenigstens die gelatine-ähnlichsten darunter nach Graham als Gele bezeichnet. Die Beantwortung der Frage nach der Struktur der Gele ist für

¹⁾ Koll.-Zeitschr. 2, 175 [1907].

²⁾ Koll.-Zeitschr. 11, 290 [1912].

³⁾ Ph. Ch. 60, 257 [1907]. Siehe auch: Die Kolloide in Biologie und Medizin, Dresden 1912, S. 86

⁴⁾ C. r. 139, 1221 [1904].

die Kolloid-Forschung eine sehr schwierige Aufgabe gewesen¹⁾. Die ultramikroskopische Auflösung gelingt hier bei weitem nicht so gut wie bei den kolloiden Lösungen und zwar infolge der sehr großen Konzentration der kolloiden Substanz. Nach Bütschli (1892–1898) besitzen die Gele eine feine Wabenstruktur, nach Quincke (1901) sind sie Schaummassen »mit flüssigen oder festen Schaumwänden und sehr kleinen oder unsichtbaren Schaumkammern«. Diese Theorien, die vielerlei gemeinsames besitzen, galten bis vor ein paar Jahren ziemlich allgemein als die beste Antwort auf die Frage nach dem Bau der Gele. Schon 1858 hatte jedoch von Nägeli in seiner Theorie über die Struktur der Materie den modernsten Forschungsergebnissen bezüglich des Baus der Gele in wahrhaft genialer Weise vorgegriffen. Nach von Nägeli bestehen die kolloiden Lösungen aus Teilchen »Micellen«, die bei der Koagulation in unregelmäßiger Weise zusammentreten, »indem sie sich beliebig bald mehr baumartig, bald mehr netzartig an einander hängen«. Die Ansichten von Nægeli sind durch folgende Untersuchungen der neusten Zeit bestätigt worden. Odén²⁾ hat 1912 gezeigt, daß wenigstens in solchen Fällen, wo die Koagulation reversibel verläuft, d. h. wenn sie durch geeignete Mittel rückgängig gemacht werden kann, die in der kolloiden Lösung enthaltenen Teilchen nach einer Koagulation und nach darauffolgender Wiederauflösung des gebildeten Gels an Zahl und Größe unverändert geblieben sind, was sehr stark zugunsten der Auffassung spricht, daß die in der ursprünglichen kolloiden Lösung enthaltenen Teilchen auch in dem Gele ihre individuelle Existenz beibehalten.

Tabelle I.

Koagulation	Teilchenzahl pro 384 μ^3	Zahl der Einzelbeobachtungen	Berechneter Teilchen-Dmr. in $\mu\mu$	Koagulationskonzentration des Natriumchlorids.
0	2.54 ± 0.06	500	113.0	—
1	2.55 ± 0.08	300	112.8	0.2-normal
2	2.52 ± 0.07	300	113.3	»
3	2.53 ± 0.05	300	113.1	»
M.: 2.54		M.: 113.1		

Überraschend wichtige Studien über den Bau der Gele sind in den letzten Jahren von Zsigmondy und seinen Schülern ausgeführt worden³⁾. Diese Untersuchungen, die sich speziell mit den Gelen der

¹⁾ Über die Geschichte dieser Frage siehe z. B. bei Bachmann, Z. a. Ch. 73, 125 [1911].

²⁾ Nova Acta Reg. Soc. Sc. Upsaliensis, Ser. 4, Vol. 3, Nr. 4 [1913].

³⁾ Siehe z. B. Zsigmondy, Kolloidchemie, Leipzig 1912.

Kieselsäure, der Gelatine und des Agar-Agars beschäftigen, haben dargetan, daß bei der Koagulation einer optisch unauflösbaren kolloiden Lösung zunächst sehr kleine Einzelteilchen auftreten, die sich allmählich zu Flocken vereinigen. Die Struktur dieser Flocken ist körnig und das von ihnen ausgesandte Licht polarisiert, was darauf hindeutet, daß die Flocken einen sehr feinen Bau besitzen. In konzentrierten Gelen sind die Flocken so dicht aneinander gelagert, daß eine Auflösung im Ultramikroskop nicht mehr möglich ist. Die Heterogenität des Systems gibt sich jedoch darin kund, daß ein Strahl von natürlichem Licht in linear polarisiertem Zustande zerstreut wird. Auch der Umstand, daß die Diffusion von Krystalloiden in Gelen fast ebenso leicht erfolgt wie in reinem Wasser, sowie die oben erwähnte Filtration Bechholds durch Filter, die mit Gelatine- oder Kollodium-Gelen imprägniert waren, spricht sehr zugunsten der Auffassung, daß die Gele eine körnige und nicht eine schaumartige Struktur besitzen.

Bei der Entwässerung von gelatine-ähnlichen Gelen treten sehr eigentümliche Erscheinungen auf, die zuerst von van Bemmelen¹⁾ 1875—1909 eingehend untersucht worden sind, und welche für die Beurteilung der Struktur der Gele von Bedeutung sind. Wählen wir als Beispiel das Gel der Kieselsäure. Bei der Koagulation einer wäßrigen, kolloiden Lösung von Kieselsäure entsteht eine gelatinöse Masse, die auf 1 Mol Kieselsäure etwa 330 Mole Wasser enthält. Diese Wassermenge scheint zum Teil zwischen den Gel-Elementen, d. h. den größeren Teilchenaggregaten rein mechanisch eingeschlossen zu sein, und es lassen sich dementsprechend etwa $\frac{2}{3}$ des Wassers durch Abpressen entfernen. Ein weiterer großer Teil des Wassers wird durch Verdampfen beim normalen Druck des gesättigten Wasserdampfes abgegeben und scheint deshalb ebenfalls nur mechanisch eingeschlossen zu sein. Bringt man das so behandelte Gel, das jetzt etwa 6 Mole Wasser auf 1 Mol Kieselsäure enthält, in eine Atmosphäre von ungesättigtem Wasserdampf (z. B. in einen Exsiccator mit verdünnter Schwefelsäure), so wird unter Volumabnahme noch mehr Wasser abgegeben. Dieser Vorgang schreitet mit sinkendem Dampfdruck des Wassers in der Atmosphäre immer weiter bis zu einem gewissen Punkte, dem sogenannten Umschlagspunkt, bei dem das Volumen trotz fortgesetzter Wasserabgabe, die nun unter fast konstantem Dampfdruck erfolgt, konstant bleibt. Gleichzeitig trübt sich das Gel und wird porzellanweiß. Diese Trübung verschwindet mit abnehmendem Wassergehalt allmählich wieder, und gleichzeitig sinkt der Dampfdruck.

¹⁾ Siehe z. B. Die Absorption, Dresden 1910.

Zsigmondy hat auf Grund der ultramikroskopischen Beobachtungen von ihm und seinen Mitarbeitern, besonders Bachmann, folgende Theorie der Entwässerung aufgestellt: Von dem Wassergehalt von etwa 6 Molen Wasser auf 1 Mol Kieselsäure bildet das zwischen den Kieselsäure-Teilchen eingeschlossene Wasser an der Oberfläche des Gels konkave Menisken, was nach bekannten Gesetzen der Capillari-
tätslehre einer Dampfdruckerniedrigung entspricht. Mit abnehmendem Wassergehalt rücken die Kieselsäure-Teilchen einander immer näher, was eine Abnahme des Volumens und infolge der Verminderung der Capillarräume auch eine Verminderung des Dampfdruckes bedeutet. Schließlich treten gegen eine weitere Verringerung des Teilchenabstandes so starke Kräfte auf, daß keine Volumabnahme mehr erfolgt — man ist an dem Umschlagspunkt angelangt. Bei fortgesetzter Wasserentziehung muß deshalb eine Entleerung der Räume zwischen den Teilchen erfolgen. Es entsteht deshalb von diesem Punkte ab zunächst eine Mischung von Wasser-Kieselsäure- und Gas-Kieselsäure-Gel, was dem Auftreten von bedeutenden optischen Diskontinuitäten entspricht — daher die starke Trübung des Gels im Umschlagspunkt. Nachdem die Capillarräume größtenteils entleert worden sind, klärt sich das Gel wieder, und es wird bei fortgesetzter Entwässerung das an den Kieselsäure-Teilchen adsorbierte oder darin gelöste Wasser abgegeben. Aus dem Druck des unter konstanter Tension abgegebenen Wassers hat Zsigmondy die Hohlräume im Gel auf etwa 5 Millionstel Millimeter berechnet. Die Struktur der Gele ist also eine außerordentlich feine.

Wir haben jetzt die allgemeine Struktur der kolloiden Lösungen und Gele kennen gelernt. Ehe ich zur Besprechung der übrigen wichtigsten Eigenschaften der Kolloide übergehe, werde ich über die Entstehung der Kolloide kurz berichten und einige Beispiele solcher Systeme geben¹⁾. Jeder Vorgang, der zur Bildung von kleinen Teilchen führt, kann als Darstellungsmethode eines Kolloids dienen. Damit das entstandene System nicht allzu schnell zugrunde geht, müssen jedoch gewisse Bedingungen eingehalten werden. Als Hauptforderung gilt geringe Löslichkeit der Teilchen in dem umgebenden Medium, weil andernfalls ein schnelles Wachsen der größeren Teilchen auf Kosten der kleineren und folglich eine rasche Verminderung der Teilchenanzahl erfolgt. Wünscht man außerdem das entstandene Kolloid in Form einer kolloiden Lösung zu haben, so muß die oft spontan vorsichgehende Koagulation durch geeignete

¹⁾ Siehe darüber z. B. Svedberg, Die Methoden zur Herstellung kolloider Lösungen anorganischer Stoffe. Dresden 1909.

Mittel verhindert werden. In den letzten Jahren hat sich besonders von Weimarn¹⁾ mit dem Auffinden und der Formulierung der Entstehungs- und Stabilitäts-Bedingungen kolloider Systeme beschäftigt. Statt auf theoretische Regeln einzugehen, werde ich die Entstehung und Konservierung kolloider Lösungen an Hand einiger konkreter Beispiele zu beleuchten versuchen. Bariumsulfat, das bei Zimmertemperatur in Wasser eine Löslichkeit von etwa $2 \cdot 10^{-4}\%$ hat, bildet nur vorübergehend kolloide wäßrige Lösungen; bei Silberchlorid mit der Löslichkeit $1 \cdot 10^{-4}\%$ gelingt die Herstellung eines Kolloids schon besser, und bei Silberbromid, Löslichkeit $1 \cdot 10^{-5}\%$ und Silberjodid, Löslichkeit $1 \cdot 10^{-7}\%$ ist dies in noch höherem Grade der Fall. Wäßrige kolloide Lösungen von Natriumchlorid können natürlich nicht hergestellt werden. In Benzol, wo die Löslichkeit von Natriumchlorid sehr gering ist, gelingt es aber, wie Paal²⁾ gezeigt hat, sehr gut, stabile kolloide Lösungen von Natriumchlorid zu erhalten. Kolloide Lösungen von Gold in Wasser sind oft, wenn sie mit gewöhnlichem destilliertem Wasser bereitet werden, nicht stabil, sondern koagulieren spontan. Durch Zusatz von ein wenig Gelatine kann die Koagulation verhindert werden. In diesem Falle sind zwar die Kolloid-Teilchen genügend unlöslich im umgebenden Medium, die Entstehung einer stabilen kolloiden Lösung wird jedoch durch die spontane Koagulation verhindert. Durch eingehende Untersuchungen besonders von Lottermoser ist nachgewiesen worden, daß viele kolloide Lösungen nur in Gegenwart kleiner Elektrolyt-Mengen existenzfähig sind und also bei deren Entfernung koagulieren. Wahrscheinlich handelt es sich dabei, wie Lottermoser betont, um eine Wirkung der Ionen. Umgekehrt können auch viele Koagula durch Zuführung der für die Bildung einer kolloiden Lösung nötigen Ionen-Menge wieder in Lösung gebracht oder peptisiert werden.

Was die speziellen Methoden zur Darstellung kolloider Lösungen betreffen, so ist besonders in der letzten Zeit eine große Zahl davon ausgearbeitet worden. Unter den Forschern, die sich damit beschäftigt haben, sind zu nennen Lottermoser, Zsigmondy, Bredig, Paal, Gutbier, Kohlschütter, A. Müller, Mecklenburg, Vanino und viele andre. Die meisten Verfahren beruhen auf der Kondensation von Molekülen zu größeren Aggregaten, Kolloid-Teilchen. Bei einigen Methoden geht man von kompaktem Material aus und führt eine Zerkleinerung bis zu sehr kleinen Teilchen aus. Unter den Herstellungsmethoden der ersten Gruppe sind besonders inter-

¹⁾ Grundzüge der Dispersoidchemie. Dresden 1911.

²⁾ B. 39, 1436 [1906].

essant und wichtig diejenigen Verfahren, bei denen durch Reduktion kolloide Lösungen der Edelmetalle entstehen. Gold ist besonders leicht in kolloider Lösung zu erhalten. In unreinem Zustande ist kolloides Gold schon seit langem bekannt; ziemlich reine Lösungen bereitete Faraday um die Mitte des 19. Jahrhunderts und sprach im Anschluß an seine damit angestellten Versuche die jetzt als völlig richtig anerkannte Ansicht aus, daß diese aus kleinen suspendierten Goldteilchen aufgebaut seien. In neuerer Zeit hat sich besonders Zsigmondy mit der Herstellung und Untersuchung von kolloiden Goldlösungen beschäftigt¹⁾. Er reduzierte Goldchlorid unter Zusatz von ein wenig Alkali mit Formaldehyd (1898) oder Phosphor (1905) und erhielt Kolloide, die schon in Konzentrationen von einigen Tausendstel % prächtig rot oder blau gefärbt sind. An diese kolloiden Goldlösungen Zsigmondys knüpft sich eine der größten Fortschritte der Kolloid-Forschung, denn diese waren es, die als Versuchsobjekte bei der Ausarbeitung der Ultramikroskopie der Flüssigkeiten dienten. Durch Hydrolyse von Salzlösungen und Entfernung der Hauptmenge der gebildeten löslichen Produkte können eine große Reihe von kolloiden Lösungen der in Wasser schwerlöslichen Metalloxyde erhalten werden. So erhält man z. B. nach Debray²⁾ kolloides Eisenoxyd durch Erwärmen einer verdünnten Lösung von Eisenchlorid, und kolloide Kieselsäure durch Zersetzung von Kieselsulfid mit Wasser. Diese letzte Reaktion war schon Berzelius³⁾ bekannt, wenn er auch über die Natur der Kieselsäure in dem Reaktionsprodukt nicht im reinen war. Unter den Zerkleinerungs-Methoden sind zu nennen mechanische, mechanisch-chemische und elektrische. Es ist von Interesse, daß es nach von Weimarn⁴⁾ auf rein mechanischem Wege durch sorgfältige Verreibung eines in Wasser unlöslichen Stoffes mit einem darin leicht löslichen indifferenten Stoff, z. B. Harnstoff, und Auflösung der Mischung in Wasser gelingt, kolloide Lösungen zu erhalten.

Bildet man zwischen Drähten eines Edelmetalls unter reinem oder schwach alkalischem Wasser einen Lichtbogen, so wird das Metall, wie Bredig⁵⁾ 1898 gezeigt hat, zum Teil so fein zerstäubt, daß eine kolloide Lösung entsteht⁵⁾. Durch geeignete Abänderung der Versuchsbedingungen, besonders durch Verwendung von Hochfrequenzströmen, konnte ich 1905 diese Methode auch auf andre Flüssigkeiten

¹⁾ Siehe z. B. Zur Erkenntnis der Kolloide. Jena 1905.

²⁾ C. r. 68, 913 [1869].

³⁾ Lehrbuch der Chemie, 3. Aufl., 2, 122. Dresden und Leipzig 1833.

⁴⁾ loc. cit., siehe S. 6.

⁵⁾ Siehe z. B. Anorganische Fermente. Leipzig 1901.

als Wasser ausdehnen¹⁾. So gelingt es z. B. durch elektrische Zerstäubung die kolloiden Lösungen der Alkalimetalle in absolutem Äthyläther herzustellen. Diese Kolloide sind von schöner Farbe: Natrium z. B. violett bis blau, Kalium blau. Der Mechanismus der elektrischen Kolloid-Synthese ist noch nicht völlig aufgeklärt. Wahrscheinlich wird ein Teil des erhaltenen Kolloids durch Kondensation von dem Metaldampf des Lichtbogens, ein anderer Teil durch mechanische Zerspritzung von geschmolzenem Metall gebildet. Von regulinischem Metall ausgehend, kann man ferner, wie von mir 1909 gezeigt wurde²⁾, einfach durch Bestrahlung des in eine Flüssigkeit eingetauchten Materials mit ultravioletter Licht in einigen Fällen kolloide Lösungen erhalten. So gelingt es z. B. durch Bestrahlung einer Silberplatte in Wasser oder Alkohol sehr leicht eine verdünnte kolloide Silberlösung zu bereiten. Wie besonders die noch nicht publizierten Untersuchungen von Nordenson gezeigt haben, handelt es sich hier jedoch nicht um eine direkte Zerstäubung des Metalls unter dem Einfluß des Lichtes, sondern um rein photochemische Vorgänge unter Auflösung des Metalls in der Flüssigkeit als Krystalloid und nachträgliche Reduktion desselben zu Kolloid-Teilchen. Im Anschluß an diese Versuche sei erwähnt, daß die von Margherita Traube-Mengarini³⁾ 1910 publizierten Beobachtungen über eine direkte Auflösung regulinischer Metalle in destilliertem Wasser zu kolloiden Lösungen sich insofern als unrichtig erwiesen haben, als es sich nach eingehenden, noch nicht publizierten Untersuchungen von Nordenson herausgestellt hat, daß diese Erscheinungen auf chemische Reaktionen zurückzuführen sind, und daß sie bei hinreichender Reinheit des verwendeten Wassers und bei Lichtabschluß wenigstens bei den edleren Metallen wie Silber, Gold und Platin nicht zustande kommen.

Bei einigen Verfahren werden die Kolloide direkt in sehr reinem Zustand erhalten, z. B. bei der Zerstäubung von Edelmetallen in reinem Wasser nach Bredig (1898) oder bei der Reduktion von Silberhydroxyd mit Wasserstoffgas nach Kohlschütter⁴⁾ (1908). In anderen Fällen ist es nötig, besondere Reinigungs-Operationen auszuführen. Das wichtigste Verfahren solcher Art ist noch heute die klassische Dialyse Grahams⁵⁾, bei der das zu reinigende Kolloid mit dem reinen Dispersionsmittel unter Zwischenschaltung

1) Nova Acta Reg. Soc. Sc. Upsalensis Ser. 4, Vol. 2, Nr. 1 [1907].

2) Koll.-Zeitschr. 6, 129 [1910].

3) Koll.-Zeitschr. 6, 65 [1910].

4) Z. El. Ch. 14, 49 [1908].

5) loc. cit., siehe S. 1.

einer semipermeablen Membran in Berührung gebracht wird, welche die molekular, nicht aber die kolloid gelösten Stoffe hindurch diffundieren läßt. In neuerer Zeit (1910) ist durch eine systematische Untersuchung von Zsigmondy¹⁾ die Dialysierungs-Methode sehr verbessert worden. Unter andren Reinigungsverfahren ist zu nennen die nur in speziellen Fällen verwendbare Fällung des Kolloids und seine Wiederauflösung in reinem Dispersionsmittel.

Da es für Untersuchungen über die Eigenschaften der Kolloide von großer Bedeutung ist, kolloide Lösungen mit gleichgroßen Teilchen zu bereiten, so sind mehrere Versuche gemacht worden, Methoden für die Herstellung solcher Systeme aufzufinden. Dabei hat man entweder durch geeignete Wahl der Entstehungsbedingungen dafür Sorge getragen, daß überhaupt nur Teilchen von ziemlich ähnlicher Größe gebildet werden, oder man hat aus einer Mischung von Teilchen sehr verschiedener Größe durch Fraktionierungsverfahren Teilchen von ähnlicher Größe abgesondert. Bei Reduktion von Edelmetallsalzlösungen, z. B. von Goldchlorid, gelingt es leicht, kolloide Lösungen mit ziemlich gleichgroßen Teilchen zu bereiten. Von besonderem Interesse ist eine Methode von Zsigmondy²⁾ (1906), nach der man Reihen von kolloiden Goldlösungen mit ziemlich gleichgroßen Teilchen dadurch herstellen kann, daß man zu goldhaltigen Reduktionsgemischen verschiedene Mengen einer fertigen kolloiden Goldlösung setzt. Das Gold des Reduktionsgemisches schlägt sich dabei ausschließlich an den vorhandenen Goldteilchen nieder, und je nach deren Anzahl und der Konzentration des Reduktionsgemisches entstehen kolloide Goldlösungen verschiedener, aber gleichförmiger Teilchengröße. Es ist nicht ohne Interesse zu bemerken, daß nach Lottermoser und Zsigmondy auch Silberteilchen als Keime für Gold dienen können. Durch eine solche Anlagerung von Gold an Goldteilchen ist es Zsigmondy sogar gelungen, die Anzahl, und bei Kenntnis der Gold-Konzentration, auch die Größe der Teilchen in ultramikroskopisch unauflösbaren Goldkolloiden zu ermitteln. Er konnte in dieser Weise die Dimensionen von Teilchen, die von der Größenordnung 1 Millionstel Millimeter waren, recht sicher bestimmen. Unter den Fraktionierungs-Verfahren sind zu nennen die Methode der fraktionierten Zentrifugierung von Perrin³⁾ (1908), die jedoch nur bei Systemen mit ziemlich großen Teilchen zu verwenden ist. Ferner die Methode der fraktionierten Ultrafiltration von Bechhold⁴⁾ (1907), die auf der Verwendung von Filtern verschiedener Porenweite beruht, sowie

¹⁾ Z. a. Ch. 68, 169 [1910].

²⁾ Ph. Ch. 56, 65 [1906].

³⁾ Siehe z. B. Kolloid.-chem. Beih. 1, 242 [1910]. ⁴⁾ loc. cit., siehe S. 3.

die sehr effektive Methode der fraktionierten Koagulation von Odén¹⁾ (1911). Dieser Forscher hat gefunden — worüber ich weiter unten berichten werde —, daß bei der reversiblen Koagulation Teilchen verschiedener Größe verschieden leicht ausgefällt werden. Durch alternierende Koagulation und Wiederauflösung kann man deshalb unter geeigneter Wahl des Koagulators die verschiedenen Teilchengrößen in Fraktionen ansammeln.

Unter den Eigenschaften der Kolloide wollen wir zuerst diejenigen betrachten, die eben zur Entdeckung des kolloiden Zustandes geführt haben, und bei denen die Eigentümlichkeiten der Kolloide, wie man bis vor kurzem vermutete, besonders stark zum Ausdruck gelangen, nämlich die osmotischen Eigenschaften und damit zusammenhängende Erscheinungen wie Diffusion und Eigenbewegung der Teilchen. Die Untersuchungen der letzten Jahre haben nun, so paradox es auch klingen mag, gelehrt, daß die kolloiden Lösungen eben in Bezug auf diese Eigenschaften den für die gewöhnlichen Lösungen geltenden Gesetzen sehr genau gehorchen, so daß also die Ausnahmestellung in dieser Hinsicht eine scheinbare ist. Vergleichen wir z. B. den osmotischen Druck einer echten Lösung von Indigo in Chloroform mit demjenigen einer gleichprozentigen kolloiden Lösung von Indigo in Wasser, so finden wir im letzteren Falle einen überaus viel kleineren Wert. Aus diesen und ähnlichen Versuchen hat man früher den Schluß gezogen, daß die Kolloide keinen oder wenigstens einen im Vergleich mit echten Lösungen sehr kleinen osmotischen Druck besitzen. Es ist jedoch einleuchtend, daß es ganz und gar gegen den Sinn der osmotischen Theorie ist, gleichprozentige Lösungen zu vergleichen. Gleiche und überhaupt vergleichbare Werte des osmotischen Druckes sind ja nur für gleichnormale Lösungen zu erwarten. Was hat man nun aber unter Normalität einer kolloiden Lösung zu verstehen? Es ist das große Verdienst Einsteins²⁾, zum ersten Male (1905) ausdrücklich darauf hingewiesen zu haben, daß unter Normalität einer kolloiden Lösung oder sogar einer groben Suspension einfach die Anzahl der in einem Liter davon enthaltenen Teilchen im Verhältnis zur Anzahl der gelösten Moleküle in einer 1-n. echten Lösung oder in 2 g Wasserstoff zu verstehen ist. Da nun nach den neuesten und genauesten Messungen 2 g Wasserstoff sich aus $6.1 \cdot 10^{23}$ Molekülen zusammensetzen, so ist unter einer 1-n. kolloiden Lösung eine solche zu verstehen, die im Liter $6.1 \cdot 10^{23}$ Teilchen enthält. Diese einfache Überlegung führt in der Tat zu überaus wichtigen Konsequenzen in

¹⁾ loc. cit., siehe S. 3.

²⁾ W. [4] 17, 549 [1905].

Bezug auf den osmotischen Druck der Kolloide. Wählen wir als Beispiel die Zsigmondysche kolloide Goldlösung mit einem Radius der kugelförmig gedachten Teilchen von etwa 1 Millionstel Millimeter. Diese kann in günstigen Fällen mit einem Gehalt von etwa 1 g Gold pro Liter hergestellt werden und dürfte wohl unter allen einigermaßen stabilen kolloiden Lösungen diejenige mit den kleinsten Teilchen sein. Berechnet man im Anschluß an die obige Auseinandersetzung die Normalität dieser Lösung, so findet man die Zahl $2 \cdot 10^{-5}$. Dies entspricht einem osmotischen Druck von $4.5 \cdot 10^{-4}$ Atmosphären. Um eine 1-n. Lösung zu erhalten, müßte man bis zu einer Konzentration von 50.000 g Gold pro Liter einengen, was ein spezifisches Gewicht der kolloiden Lösung von mehr als dem doppelten Betrage des spez. Gewichts des Goldes selbst bedeuten würde! Für die meisten kolloiden Lösungen, die aus viel größeren Teilchen konstituiert sind, stellt es sich trotz des Umstandes, daß einige davon in ziemlich großer Konzentration gewonnen werden können, noch ungünstiger. Nach dieser Theorie sind also in den kolloiden Lösungen nur sehr kleine osmotische Drucke zu erwarten. Die Theorie ist jedoch nur für verdünnte Lösungen gültig; über die osmotischen Eigenschaften konzentrierter kolloider Lösungen vermag sie im voraus keine Auskunft zu geben. Es ist einleuchtend, daß es für die Kolloid-Forschung von großer Bedeutung ist, diese theoretischen Überlegungen experimentell zu prüfen. Da die osmotischen Drucke verdünnter kolloider Lösungen allzu klein sind, um in der bei echten Lösungen üblichen Weise gemessen werden zu können, so ist man auf spezielle Methoden angewiesen. Ehe ich auf diese Methoden und die mit deren Hilfe gewonnenen Resultate eingehe, müssen wir uns ein wenig mit der Diffusion und der Eigenbewegung der Teilchen in kolloiden Lösungen beschäftigen. Eben die sehr geringe Diffusionsgeschwindigkeit der Kolloide war es ja, welche Graham zur Aufstellung des Begriffes »Kolloid« veranlaßte. Schon von ihm sind recht genaue Bestimmungen der Diffusionsgeschwindigkeit mehrerer Kolloide ausgeführt worden, und in neuerer Zeit hat sich namentlich Herzog¹⁾ um das Studium der Diffusion der Kolloide verdient gemacht. Nach der osmotischen Theorie ist die treibende Kraft bei der Diffusion in dem osmotischen Druck der gelösten Substanz zu erblicken, und man kann mit Nernst den Diffusionskoeffizienten D gleich $\frac{RT}{F}$ setzen, wo R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur und F den seitens des Mediums gegen die Bewegung von einem Mol Substanz ausgeübten Reibungswiderstand bedeuten. F setzt sich aus sämtlichen gegen die

¹⁾ Z. El. Ch. 13, 533 [1907]; Bio. Z. 11, 172 [1908].

Bewegung der einzelnen Moleküle ausgeübten Reibungswiderständen f zusammen, d. h. $F = N \cdot f$, wenn N die Anzahl der Moleküle in einem Mol bedeutet. Da nun nach Einstein zwischen gelösten Molekülen und suspendierten Teilchen in osmotischer Hinsicht kein Unterschied besteht, so gilt die Formel $D = \frac{RT}{Nf}$ sowohl für echte, als für kolloide

Lösungen. Beschränken wir uns auf den Fall, daß die Moleküle oder Teilchen groß sind gegenüber den Molekülen des Mediums und außerdem annähernd kugelförmige Gestalt besitzen, so können wir mit Stokes $f = 6\pi\eta P$ annehmen, wo η die innere Reibung des Mediums und P den Radius der Teilchen bedeuten. In diesem Falle hat man

also $D = \frac{RT}{N6\pi\eta P}$. Die Diffusions-Geschwindigkeit ist also dem Teilchenradius umgekehrt proportional. Da die Teilchen in kolloiden Lösungen viel größer sind, als die gelösten Moleküle der echten Lösungen, so ist es nach der osmotischen Theorie selbstverständlich, daß die Kolloide sehr langsam diffundieren müssen. Sie sind aber in dieser Hinsicht nicht prinzipiell, sondern nur graduell von den echten Lösungen verschieden. Nach der kinetischen Theorie befinden sich die Moleküle einer Lösung in unaufhörlicher, unregelmäßiger Bewegung, und die mittlere translatorische Bewegungs-Energie eines Moleküls ist immer gleich $\frac{3}{2} \frac{RT}{N}$, unabhängig von der Art und Masse des

Moleküls. Einstein hat hervorgehoben, daß dieses Theorem ohne weiteres auf suspendierte Teilchen, d. h. auf die Teilchen in kolloiden Lösungen, auszudehnen ist. Daß kleine, in Flüssigkeiten aufgeschlämmte Teilchen eine rätselhafte, unregelmäßige und unaufhörliche Bewegung zeigen, wurde in der Tat schon 1827 von dem englischen Botaniker Brown¹⁾ nachgewiesen, und bei seinen ultramikroskopischen Untersuchungen von kolloiden Lösungen fand Zsigmondy²⁾ 1903, daß die darin enthaltenen Teilchen mit sehr lebhaften Eigenbewegungen begabt sind. Einstein hat auf Grund der osmotischen Theorie gezeigt, daß das mittlere Quadrat der Lagenänderung eines Teilchens gleich $2D\tau$ ist, wo τ die Zeit und D wie früher den Diffusions-Koeffizienten bedeuten. Eine andere, sehr interessante Erscheinung, die Einstein durch Ausdehnung der osmotischen Theorie auf kolloide Lösungen vorauszusagen vermochte, bezieht sich auf die Konzentrations-Verteilung in kolloiden Lösungen als Funktion der Höhe. Ebenso wie die Dichte der die Erde umgebenden Atmosphäre mit der Höhe in geometrischer Progression abnimmt, so muß auch die Konzentration einer hinreichend hohen Masse einer echten,

¹⁾ W. [2] 14, 294 [1828].

²⁾ loc. cit., S. 7.

sowie einer kolloiden Lösung in ähnlicher Weise abnehmen. Ist der Gleichgewichts-Zustand erreicht, so halten sich der Gasdruck resp. der osmotische Druck und die auf die Moleküle und Kolloid-Teilchen wirkende Schwerkraft die Wage.

Da sowohl bei der Diffusion wie bei der Brownschen Bewegung und bei der Verteilung der Teilchen unter dem Einfluß der Schwere der osmotische Druck wirksam ist, so können auf alle diese Erscheinungen Methoden zur Messung des osmotischen Druckes verdünnter kolloider Lösungen gegründet werden. Die ersten Messungen wurden 1908 von Perrin¹⁾ durch Untersuchungen über die letzterwähnte, von ihm zum ersten Male experimentell nachgewiesene Erscheinung ausgeführt. Er fand dabei (1908—1911), daß $6.8 \cdot 10^{23}$ Gummiguttkügelchen den gleichen osmotischen Druck wie ein Gramm-Molekül oder $6.1 \cdot 10^{23}$ in einem gleichgroßen Volumen eingeschlossene gelöste Moleküle ausüben. Die beiden Zahlen sind innerhalb der Fehlergrenzen der Versuche als gleich anzusehen. Beim Studium der Brownschen Bewegung²⁾ wurde die Anzahl Teilchen, die einen gleichen osmotischen Druck wie ein Mol bei gleicher Normalität ausüben, von Perrin 1908—1911 gleich $6.9 \cdot 10^{23}$ Gummiguttkügelchen, von mir 1910—1911 gleich $6.2 \cdot 10^{23}$ Goldteilchen, von Fletcher 1911 gleich $5.8 \cdot 10^{23}$ Öltröpfen (in Luft suspendiert), und in neuester Zeit 1913 von Nordlund im Laboratorium des Berichterstatters gleich $5.9 \cdot 10^{23}$ Quecksilbertropfen gefunden. Durch Messung der Diffusion fand ich 1911³⁾ für sehr kleine Goldteilchen den Wert $5.9 \cdot 10^{23}$ und Brillouin⁴⁾ 1912 im Laboratorium von Perrin $6.9 \cdot 10^{23}$. Da alle diese Zahlen nahe an $6.1 \cdot 10^{23}$ liegen, dem zurzeit wahrscheinlichsten Wert der Anzahl der Moleküle in einem Mol, so ist also die theoretische Forderung der osmotischen Äquivalenz von Molekülen und suspendierten Teilchen aufs glänzendste bestätigt worden. Der von den Teilchen einer verdünnten kolloiden Lösung ausgeübte osmotische Druck läßt sich deshalb stets aus der Formel von van't Hoff $RT \cdot c$, wo c die Normalität ist, genau berechnen. Bei konzentrierten kolloiden Lösungen lassen sich aus experimentellen Gründen die obigen Methoden nicht mehr verwenden. Dagegen ist es gelungen, den osmotischen Druck gegen semipermeable Wände, z. B. aus Kollodium, direkt zu messen, vorausgesetzt, daß die kolloiden Lösungen hinreichend konzentriert und aus so kleinen Teilchen aufgebaut sind, daß eine merkliche Steighöhe im Osmometer entsteht.

¹⁾ C. r. 146, 967 [1908]; vergl. Les idées modernes sur la constitution de la matière. Paris 1913. S. 1—53.

²⁾ Siehe z. B. Svedberg, Die Existenz der Moleküle. Leipzig 1912.

³⁾ Die Existenz der Moleküle, S. 83.

⁴⁾ A. ch. [8] 27, 412 [1912].

Der in dieser Weise besonders von Duclaux¹⁾ (1905—1909), Biltz²⁾ (1909—1910) und andren gemessene osmotische Druck ist nicht proportional der Konzentration, sondern steigt viel rascher an. Es ist fraglich, ob bei diesen Untersuchungen wirklich der osmotische Druck der Teilchen selbst zum Vorschein kommt. Die Teilchen in kolloiden Lösungen üben nämlich, wie wir weiter unten sehen werden, auf gelöste Stoffe eine oft sehr starke Adsorptions-Wirkung aus, und es ist sehr wohl möglich, daß die adsorbierten Moleküle oder Ionen, wie es Duclaux hervorhebt, einen beträchtlichen Einfluß auf den gegen semipermeable Wände gemessenen osmotischen Druck ausüben. Nach theoretischen Untersuchungen von Donnan³⁾ (1911) treten bei der Messung des osmotischen Druckes eines Elektrolyten, von dem ein Ion die semipermeable Wand zu durchdringen vermag, scheinbare Abweichungen vom van't Hoff'schen Gesetz auf, und es ist sehr wahrscheinlich, daß ähnliche Verhältnisse auch bei den kolloiden Lösungen vorliegen.

Die Teilchen der kolloiden Lösungen sind oft elektrisch geladen, und solche Lösungen besitzen infolgedessen eine größere elektrische Leitfähigkeit als die Flüssigkeit zwischen den Teilchen (= die intermicellare Flüssigkeit). Da eine kolloide Lösung elektrisch neutral ist, so muß sich darin eine der Ladung der Teilchen entgegengesetzte und gleich große Ladung befinden. Diese kommt wahrscheinlich in Form von Ionen in der intermicellaren Flüssigkeit vor. Ganz wie die Ionen, so wandern auch die Kolloidteilchen unter dem Einfluß eines elektrischen Potential-Gefälles. Das Studium dieser Erscheinung, mit dem sich besonders Picton und Linder 1892, Coehn 1897—1909, Lottermoser 1897, Billitzer 1902, Cotton und Mouton 1906, Duclaux 1909 beschäftigt haben⁴⁾, hat folgendes Resultat geliefert. Die Wanderungs-Geschwindigkeit der Teilchen ist von derselben Größenordnung wie die der Ionen, sie wird durch Zusätze verschiedener Art, besonders von Elektrolyten, oft stark beeinflußt, ja kann sogar ganz aufgehoben oder umgekehrt werden. Unter Zuhilfenahme der Stokesschen Widerstandsformel kann die Größe der Teilchenladung ermittelt werden. Für die Teilchen einer kolloiden Silberlösung von 50 Millionstel Millimeter Durchmesser und der Beweglichkeit 2 Tausendstel Millimeter berechnet sich nach Zsigmondy die Teilchenladung auf $297 \cdot 10^{-10}$ elektrostatische Einheiten oder etwa 62 Elementarquanten. Ein solches Teilchen verhält sich also wie ein

¹⁾ Journ. chim. phys. 7, 405 [1909].

²⁾ Ph. Ch. 68, 357 [1909]; 73, 481 [1910].

³⁾ Z. El. Ch. 17, 572 [1911].

⁴⁾ Siehe z. B. Zsigmondy, Kolloidchemie, Leipzig 1912, S. 43 u. f.

62-wertiges Ion. Ebenso wie in Bezug auf den osmotischen Druck, so treten auch bezüglich der elektrischen Leitfähigkeit in konzentrierten kolloiden Lösungen sehr eigentümliche Erscheinungen auf. So fand Duclaux¹⁾, der sich mit diesbezüglichen Untersuchungen besonders eingehend beschäftigt hat, daß die Leitfähigkeit mit steigender Konzentration rascher als linear, also ganz im Gegenteil zu dem bei gewöhnlichen Elektrolyten obwaltenden Verhältnis, zunimmt.

Da innerhalb der Kolloide die Summe von allen Trennungsflächen zwischen Teilchen und umgebendem Medium zu sehr großen Beträgen steigt, so ist zu erwarten, daß Adsorptions-Erscheinungen eine große Rolle spielen. Das ist auch tatsächlich der Fall. Ostwald²⁾, sowie Lottermoser und Maffia³⁾ zeigten 1910 unabhängig von einander, ersterer unter Benutzung von Versuchsdaten Dumanskis⁴⁾, daß in kolloiden Lösungen Adsorptions-Gleichgewicht herrscht. Da die Adsorptions-Erscheinungen in kolloiden Lösungen in naher Beziehung zu ihrer Koagulation und zur Wiederauflösung des Koagulum stehen, so werden sie am besten in Zusammenhang damit behandelt.

Als Grundlage unseres Wissens von der Koagulation dürfte die von Hardy⁵⁾ (1899) entdeckte Tatsache, daß viele kolloide Lösungen, deren Teilchen in irgend einer Weise elektrisch neutral gemacht worden sind, spontan koagulieren, betrachtet werden können. Es ist zwar nicht erwiesen worden, daß die elektrische Neutralität der Teilchen in allen Fällen die notwendige und hinreichende Bedingung für das Zustandekommen einer Koagulation ist, jedenfalls wird die Stabilität der meisten kolloiden Lösungen im isoelektrischen Punkte beträchtlich vermindert. Die Koagulation kann entweder reversibel oder irreversibel erfolgen. Ob diese beiden Erscheinungen von einander prinzipiell verschieden sind, konnte noch nicht festgestellt werden, jedenfalls weisen sie in mehrfacher Hinsicht bedeutende Differenzen auf.

Das bei weitem wichtigste Mittel zur Herbeiführung einer Koagulation besteht in dem Zusatz eines Elektrolyten zur kolloiden Lösung. Wird der Koagulator langsam in steigender Menge hinzugefügt, so erfolgt die Koagulation, wie es besonders Bodländer⁶⁾ (1893) und Freundlich⁷⁾ (1903) gezeigt haben, ziemlich plötzlich bei

¹⁾ loc. cit., S. 12. ²⁾ van Bemmelen-Festschrift 1910, S. 267.

³⁾ B. 43, 3613 [1910]. ⁴⁾ Koll.-Ztschr. 1, 281 [1906].

⁵⁾ Journ. of Physiol. 24, 288 [1899].

⁶⁾ Neues Jahrb. f. Min., Geol. usw. 2, 147 [1893].

⁷⁾ Ph. Ch. 44, 129 [1903].

einer gewissen Konzentration des zugesetzten Elektrolyten in der kolloiden Lösung. Diese Konzentration, die man als Schwellenwert bezeichnet, ist für verschiedene Kolloide und verschiedene Elektrolyte sehr verschieden, ja es können zwei Elektrolyte in Bezug auf ein gewisses Kolloid entgegengesetzte Wirkungen haben, so daß der eine koagulierend, der andre stabilisierend oder lösend auf das Koagulum wirkt. Es hat sich sogar herausgestellt, daß die beiden Ionen eines und desselben Elektrolyten einander entgegenwirken, was wohl zuerst von Hofmeister 1888 in Bezug auf die Eiweißstoffe gezeigt wurde, und daß die positiven Ionen, die Kationen, auf negativ elektrisch geladene Kolloide fällend wirken, die negativen Ionen, die Anionen, auf positive. Dabei sind in Bezug auf ein und dasselbe Kolloid die Schwellenwerte für Ionen mit gleich großen und gleichnamigen Ladungen oft ziemlich gleich; mit steigender Ladung des Ions steigt aber sein Koagulations-Vermögen viel rascher als linear an, wie es besonders die eingehenden Untersuchungen von Schulze¹⁾ (1882), Picton und Linder²⁾ (1895—1905), sowie von Freundlich³⁾ (1903) dargetan haben.

Letzterer Forscher konnte außerdem zeigen, daß solche organische Kationen, die stark adsorbiert werden, auch stark koagulierend auf negative Kolloide wirken. Freundlich⁴⁾ hat 1907 die Theorie aufgestellt, daß die Elektrolyten-Koagulation überhaupt auf der Adsorption von Ionen beruht, und zwar im Anschluß an die Ansichten Bredigs⁵⁾ (1901) und Billitzers⁶⁾ (1903) in der Weise, daß die elektrische Ladung der Teilchen durch die entgegengesetzte Ladung der adsorbierten Ionen neutralisiert wird. Nun hat bekanntlich die Adsorptions-Isotherme bei kleiner Konzentration des Adsorbendums einen exponentiellen Verlauf, und es läßt sich aus diesem Umstande im Verein mit der von Freundlich festgestellten Tatsache, daß verschiedene anorganische Ionen annähernd gleich stark adsorbiert werden, das Verhalten der Ionen verschiedener Wertigkeit erklären. Sehr interessante Untersuchungen über die Koagulation sind von Lottermoser⁷⁾ 1905 an den Kolloiden der Silberhaloide ausgeführt worden. Er fand unter anderem, daß je nach den Mengenverhältnissen des zur Dar-

¹⁾ J. pr. [2] 25, 431 [1882]; 27, 320 [1883].

²⁾ Soc. 67, 63 [1895]; 87, 1906 [1905]. ³⁾ Ph. Ch. 44, 129 [1903].

⁴⁾ Koll.-Zeitschr. 1, 321 [1907]; 7, 193 [1910]; Ph. Ch. 73, 385 [1910]; Capillarchemie, Leipzig 1909.

⁵⁾ loc. cit., S. 7. ⁶⁾ Ph. Ch. 45, 307 [1903].

⁷⁾ J. pr. [2] 72, 39 [1905]; 73, 374 [1906].

stellung verwendeten Silbersalzes und Halogenalkalis diese entweder mit negativer oder positiver Ladung gewonnen werden können; so erhält man z. B. durch Vermischen von 40 ccm $\frac{1}{20}$ -n. Silbernitrat-Lösung mit 50 ccm $\frac{1}{20}$ -n. Kaliumjodid-Lösung eine negative kolloide Lösung von Silberjodid und aus 50 ccm $\frac{1}{20}$ -n. Silbernitrat-Lösung mit 40 ccm $\frac{1}{20}$ -n. Kaliumjodid-Lösung ein positives Silberjodid-Kolloid. Im ersteren Falle verdanken die Teilchen den Jodionen, im letzteren Falle den Silberionen ihre Ladung und Stabilität. Wird ein negatives Silberjodid-Kolloid dialysiert, so diffundiert die überschüssige freie Kaliumjodid-Menge weg, und es bleibt nur das adsorbierte Salz übrig. In diesem Zustande ist das Kolloid sehr empfindlich gegen Silberionen. Bei Zusatz von ein wenig Silbernitrat vereinigen sich die Jodionen mit den Silberionen, und es bleiben nur wenige Jodionen übrig, um eine elektrische Ladung der Kolloid-Teilchen aufrecht zu erhalten. Das Kolloid koaguliert infolgedessen. Wird dagegen auf einmal ein großer Überschuß an Silbernitrat zugefügt, so tritt keine Koagulation ein, und eine Prüfung der elektrischen Ladung der Teilchen zeigt, daß sie jetzt positiv sind. Dank der hohen Konzentration der Silberionen können in diesem Falle die Teilchen unmittelbar nach dem Neutralisieren der Jodionen durch Silberionen neue freie Silberionen adsorbieren und eine positive Ladung erreichen, die sie vor Koagulation schützt.

Eine andre Reihe wichtiger Studien über den reversiblen Koagulations-Prozeß sind in der letzten Zeit von Odén¹⁾ an kolloidem Schwefel angestellt worden. Die von ihm erhaltenen Resultate sind infolge des Umstandes, daß die untersuchten kolloiden Lösungen besonders gut definiert waren, sowohl in Bezug auf die Natur und Größe des Elektrolytongehalts als hinsichtlich der Teilchengröße als besonders zuverlässig anzusehen. Wir werden uns deshalb etwas näher mit diesen Untersuchungen beschäftigen. Zunächst wurde festgestellt, daß die Koagulations-Wirkung der Elektrolyte mit dem Dissoziationsgrade zunimmt. Was den Einfluß der verschiedenen Ionen betrifft, so zeigte es sich, daß entsprechend der negativen Ladung der Schwefelteilchen Kationen eine koagulierende, Anionen eine stabilisierende Wirkung zukommt. Es konkurrieren dabei die beiden Ionen eines und desselben Elektrolyten mit einander in der Art, daß bei hinreichend großer Konzentration immer der Einfluß des Kations überwiegt. Das umstehende schematische Diagramm (Fig. 1) demonstriert diese Tatsache. Die Erscheinung beruht wahrscheinlich darauf, daß bei steigender Konzentration des Elektrolyten das Verhältnis zwischen

¹⁾ loc. cit., siehe S. 3.

der adsorbierten Menge der beiden Ionen sich verändert. Bei Eiweißstoffen ist in der Tat eine solche Verschiebung in der Adsorption

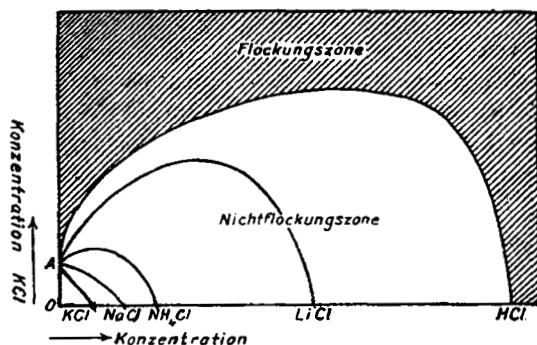


Fig. 1

der Ionen vor kurzem von Pauli¹⁾ direkt nachgewiesen worden (Fig. 2). Die Ansicht, daß die Koagulation mit einer Neutralisation

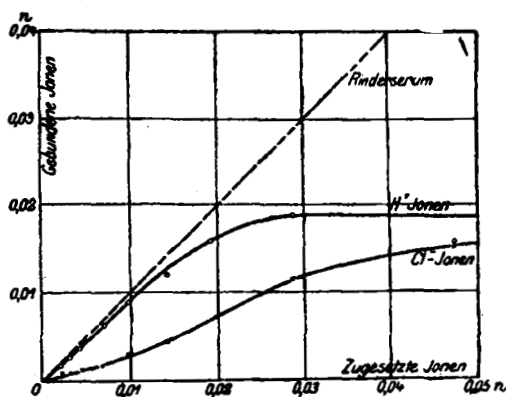


Fig. 2.

der elektrischen Ladung der Teilchen Hand in Hand geht, war schon durch den Nachweis von Whithney und Ober²⁾ (1902), daß bei der Koagulation von kolloidem Arsentrisulfid die fallenden Elektrolyten in äquivalenter Menge von den Teilchen gebunden werden, sehr wahrscheinlich gemacht. Odén fand diese Regel bei der reversiblen Koagulation des Schwefels bestätigt.

¹⁾ Bio. Z. 52, 369 [1913].

²⁾ Ph. Ch. 39, 630 [1902].

Tabelle 2.

Analysen von Koagula, welche durch Elektrolyt-Zusatz zum Schwefel-Hydrosol entstanden sind.

Elektrolyt	Analysen		g Salzchlorid pro 100 g Schwefel	Zahl der Kationen- Äquivalente pro 1000 g Schwefel
	Schwefel g	Salzchlorid g		
NaCl	0.1974	0.0216	10.94	1.9
KCl	0.2935	0.0410	13.97	1.9
RbCl	0.2745	0.0557	20.29	1.7
CsCl	0.2327	0.0823	35.37	2.1
BaCl ₂	0.3153	0.0591	18.75	1.8

Durch Untersuchung des Verlaufs des Koagulationsprozesses in kolloiden Schwefel-Lösungen von verschiedenem Grade der Gleichkörnigkeit wurde das sehr wichtige Resultat gewonnen, daß mit zunehmender Gleichkörnigkeit des Kolloids der Schwellenwert immer besser definiert wird, d. h. daß die Schwefel-Konzentration in der kolloiden Lösung nach Erreichen einer bestimmten Konzentration des fallenden Elektrolyts immer plötzlicher auf Null herabsinkt. Die Ursache dafür, daß in ungleichkörnigen, kolloiden Lösungen die Koagulation nicht ganz plötzlich erfolgt, beruht nach Odén darauf, daß den verschiedenen Teilchengrößen verschiedene Schwellenwerte zukommen. Die Richtigkeit dieser Annahme hat er direkt experimentell bewiesen.

Tabelle 3.

Einwirkung von Koagulatoren auf Schwefel-Hydrosole verschiedenen Dispersitätsgrades.

Fraktion	(-0.25)	(0.25-0.20)	(0.20-0.16)	(0.16-0.13)	(0.13-0.10)	(0.10-0.07)	(0.07-)
Teilchendia- meter in $\mu\mu$	—	—	—	(ca 25)	ca. 90	ca. 140	ca. 210
Schwellenwert für HCl	4.80	3.75	3.40	1.85	1.00	0.65	0.50
» NH_4NO_3	1.02	0.75	0.67	0.46	0.32	0.25	—
» NaCl	0.30	0.24	0.20	0.15	0.11	0.09	0.07
» KCl	0.034	0.029	0.026	0.025	(0.020)	(0.020)	—
» $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	0.0017	0.0014	0.0012	0.0012	(0.0010)	(0.0010)	—

Bemerkungen zur Tabelle. Die Schwellenwerte sind in Molen pro Liter angegeben. Die Schwefel-Konzentration beträgt bei Ausflockung ca. $\frac{1}{2}$ ‰. Die in Klammern gesetzten Werte sind wegen der Schwierigkeit, die Koagulation zu beobachten, sehr unsicher.

Analoge Verhältnisse hat er auch bei kolloidem Silber nachgewiesen. Auf diese Erkenntnis gestützt, konnte er sogar eine sehr

effektive Methode ausarbeiten, um die verschiedenen Teilchengrößen in ungleichkörnigen Kolloiden durch fraktionierte Koagulation voneinander zu trennen. In dieser Weise gelingt es, sehr gleichkörnige Kolloide zu bereiten, und die meisten und wichtigsten Resultate Odéns wurden eben unter Anwendung solcher kolloiden Lösungen gewonnen. Von dem Berichterstatter¹⁾ war nachgewiesen worden, daß diejenige Schwefel-Konzentration, die mit einer gewissen Konzentration eines Elektrolyts in Gleichgewicht stehen kann, mit der Temperatur exponentiell ansteigt. Odén hat nun gezeigt, daß der Schwellenwert mit der Temperatur ansteigt, und daß die Gleichgewichts-Kurven mit zunehmender Gleichkörnigkeit der Schwefel-Kolloide immer steiler werden. Es ist deshalb sehr wahrscheinlich, daß auch die durch Temperaturniedrigung hervorgerufene Koagulation bei einer ganz bestimmten Elektrolyten-Konzentration plötzlich erfolgt.

Der irreversible Koagulations-Prozeß weist gegenüber dem reversiblen manche Verschiedenheiten auf und ist weniger gut erforscht. Irreversible Kolloide, wie viele Metallkolloide, koagulieren oft in großer Entfernung vom isoelektrischen Punkt, und der Schwellenwert ist weniger gut definiert als bei den reversiblen Kolloiden. Paine²⁾, sowie Freundlich und Ishizaka³⁾, die in letzter Zeit die Geschwindigkeit der irreversiblen Koagulation studiert haben, fanden die in Fig. 3 wiedergegebene Beziehung.

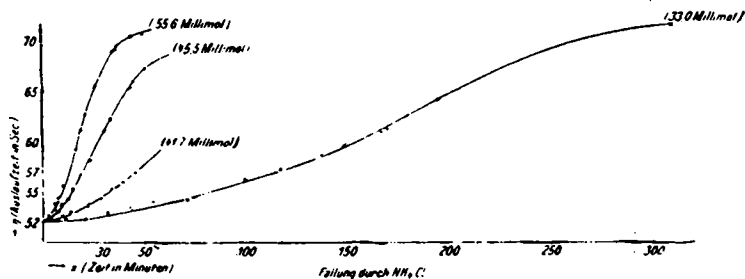


Fig. 3.

Auch durch andre Mittel als Elektrolyten-Zusatz, z. B. durch Kolloid-Zusatz, durch Erhitzen oder Gefrieren, durch Bestrahlung usw. kann, wie schon hervorgehoben wurde, Koagulation hervorgerufen werden. Da diese Prozesse jedoch bisher nur wenig studiert worden sind, und da es außerdem nicht ganz unwahrscheinlich ist, daß auch diese Koagulationsvorgänge in letzter Linie auf eine Elektrolyten-

¹⁾ Koll.-Zeitschr. 4, 49 [1909]. ²⁾ Koll.-chem. Beih. 4, 24 [1912].

³⁾ Ph. Ch. 83, 128 [1913].

Koagulation zurückgeführt werden können, so muß ich mich mit diesem Hinweis begnügen. Nur bezüglich der am besten bekannten dieser Erscheinungen der Koagulation durch Zusatz eines Kolloids mögen einige Worte gesagt werden. Picton und Linder¹⁾ (1897), sowie Lottermoser²⁾ (1901) fanden, daß Kolloide von entgegengesetzter Ladung sich auch ohne Elektrolyten-Zusatz gegenseitig ausfällen, während gleichartig geladene sich nicht fällen. Eingehende Studien über diesen Gegenstand verdanken wir W. Biltz³⁾ (1904), der dem obigen Satz eine breite experimentelle Basis gab. Er fand außerdem, daß ein Fällungs-Optimum existiert, indem nur bei Einhaltung bestimmter Mengenverhältnisse zwischen den beiden Kolloiden vollständige Koagulation eintritt. Mit dem Überschreiten dieses Verhältnisses in der einen oder andren Richtung wird die Fällung immer unvollständiger und bei großem Überschuß des einen Kolloids findet überhaupt keine Koagulation mehr statt. Diese gegenseitige Flockung zweier Kolloide ist also vollkommen analog der von Lottermoser studierten und oben besprochenen Koagulation der Silberhaloide durch Elektrolyte und dürfte in ähnlicher Weise zu erklären sein. Interessant ist in diesem Zusammenhang die Tatsache, daß irreversible Kolloide durch Zusatz kleiner Mengen reversibler Kolloide von gleicher Ladung reversibel gemacht werden können. So werden z. B. die meisten Metall-Kolloide durch Gelatine, Eiweiß und andre organische Kolloide reversibel gemacht. Nach ultramikroskopischen Beobachtungen von Zsigmondy⁴⁾, der der Erscheinung eingehende Untersuchungen gewidmet hat, kommt diese sog. Schutzwirkung dadurch zustande, daß die Teilchen des reversiblen Kolloids sich mit denjenigen des irreversiblen vereinigen.

Es scheint zurzeit kaum möglich zu sein, ein vollständiges und allgemein gültiges Bild des Koagulations-Prozesses, ja nicht einmal ein solches der reversiblen Elektrolyten-Koagulation zu entwerfen. Ich habe es deshalb als am geeignetsten erachtet, über unsere wichtigsten Kenntnisse von diesen für die ganze Kolloid-Forschung so wichtigen Erscheinungen, wie es oben geschah, hauptsächlich an Hand konkreter Beispiele zu berichten. Als Zusammenfassung dieser Ausführungen bezüglich der reversiblen Koagulation mögen folgende Worte dienen: Beim Vermischen einer kolloiden Lösung mit derjenigen eines Elektrolyten werden die Ionen von den Teilchen adsorbiert, und zwar in verschiedenem Grade. Mit wachsender Elektrolyten-Konzentration steigt die adsorbierte Menge für die beiden Ionen nicht in gleichem

¹⁾ Soc. 71, 568 [1897].

²⁾ Anorganische Kolloide, Stuttgart 1901.

³⁾ B. 37, 1095 [1904].

⁴⁾ Kolloidchemie, S. 112 u. f.

Maße. Wenn von demjenigen Ion, das dem Teilchen entgegengesetzt elektrisch geladen ist, ein solcher Überschuß adsorbiert ist, daß die Ladung des Teilchens hinreichend abgeschwächt oder neutralisiert wird, so koaguliert die kolloide Lösung. Durch Zusatz eines Elektrolyten von solcher Beschaffenheit, daß nach Adsorption davon die Teilchen wieder mit elektrischer Ladung auftreten, kann das abgeschiedene Koagulum gelöst, d. h. die Koagulation rückgängig gemacht werden.

Ähnlich wie gewöhnliche chemische Reaktionen, ist auch die Koagulation von einer Wärme-Tönung begleitet. Diese ist jedoch ziemlich klein und in noch nicht genügend kontrollierter Weise von der Größe und Natur des Elektrolyten-Gehalts des Kolloids, der Konzentration und seiner Teilchengröße, sowie von der Konzentration und Natur des Koagulators abhängig. Nach den Versuchen auf diesem Gebiete, die von Doerinckel¹⁾ 1910 ausgeführt worden sind, beträgt z. B. die Koagulations-Wärme für eine 5-prozentige Eisenoxyd-Lösung bei Koagulation durch eine 2-n. Oxalsäure-Lösung etwa 40 Cal. pro Gramm kolloidem Eisenoxyd.

In nahem Zusammenhang mit der großen Oberflächenentwicklung in kolloiden Systemen stehen ihre katalytischen Wirkungen. Wahrscheinlich spielt auch hier die Adsorption der gelösten Stoffe an den Kolloidteilchen eine Hauptrolle. Unter den anorganischen Kolloiden sind am eingehendsten studiert diejenigen der Platin-Metalle. Bredig²⁾ zeigte als erster (1901), daß die von ihm durch elektrische Zerstäubung in reinem Wasser gewonnenen Platin-Kolloide die spontane Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds sehr stark beschleunigen. Schon $2.8 \cdot 10^{-6} \%$ kolloides Platin bewirkt eine deutliche Katalyse. Sehr interessant ist die weitgehende Analogie zwischen der katalytischen Wirkungsart des kolloiden Platins und derjenigen der organischen Fermente, die Bredig feststellen konnte. So wird z. B. die Wasserstoffsuperoxyd-Katalyse des kolloiden Platins durch Stoffe, wie Blausäure, Schwefelwasserstoff, Phosphor u. a., in ganz ähnlicher Weise gelähmt, wie die organischen Fermente durch sie vergiftet werden. In der letzten Zeit hat die große katalytische Wirksamkeit der von Paal³⁾ unter Zusatz von organischen Schutzkolloiden hergestellten kolloiden Lösungen der Platin-Metalle die Aufmerksamkeit der Chemiker in hohem Grade auf sich gezogen. Mit Hilfe von kolloidem Palladium und besonders kolloidem Palladium-Wasserstoff ist es nämlich Paal⁴⁾ und vor allem Willstätter⁵⁾ so-

¹⁾ Z. a. Ch. 66, 20 [1910].

²⁾ loc. cit., siehe S. 7.

³⁾ B. 37 [1904] — 41 [1908].

⁴⁾ loc. cit., siehe S. 9.

⁵⁾ B. 41 [1908] — 45 [1912].

wie Wallach¹⁾ gelungen, eine große Reihe wichtiger Reduktionen glatt und vollständig durchzuführen. Man braucht nur die zu reduzierende Substanz in neutraler wäßriger oder alkoholischer Lösung, mit einer kolloiden Palladium-Lösung gemischt, der Einwirkung von Wasserstoffgas auszusetzen. Für die Synthese hydrierter, organischer Verbindungen sowie für den Nachweis von doppelten Kohlenstoffbindungen hat diese Methode schon eine nicht unerhebliche Bedeutung gewonnen.

In dem vorangehenden Bericht über die Ergebnisse der Kolloid-Forschung sind ausschließlich Systeme mit festen oder flüssigen Teilchen in einem flüssigen Medium berücksichtigt worden. Es gibt jedoch eine große Anzahl Systeme, die aus kleinen, festen oder flüssigen Teilchen in gasförmigen oder festen Medien aufgebaut sind und die wohl als Kolloide bezeichnet werden können. Unter den Systemen mit gasförmigem Medium sind zu erwähnen Rauch, vulkanischer und kosmischer Staub, sowie die verschiedenen Arten von Nebel. Es ist wohl kaum ein Zufall, daß die wissenschaftliche Erforschung der kolloiden Systeme mit gasförmigem Dispersions-Mittel eben in England, das von Nebel und Rauch so sehr heimgesucht wird, ihren Anfang genommen und ihre höchste Blüte erreicht hat. Dank den Arbeiten von Townsend (1897), J. J. Thomson (1893—1899) und besonders von C. T. R. Wilson (1897—1912) wissen wir, daß die Entstehung von Nebel hauptsächlich durch Kondensation von Wasserdampf an Gasionen erfolgt²⁾. Die auslösende Wirkung der Gasionen auf übersättigten Wasserdampf und der dadurch gebildete Nebel ist gerade zu einem der wichtigsten Hilfsmittel bei der Erforschung der Ionisation in Gasen geworden. Ja, in der geschickten Hand C. T. R. Wilsons hat dieselbe 1912—1913 sogar zur Sichtbarmachung der einzelnen Gasionen und der Bahnen von einzelnen ionisierenden Teilchen, wie α - und β -Strahlen, gedient³⁾. Unter Benutzung von Ölnebel als Versuchsmaterial hat der Amerikaner Millikan⁴⁾ (1909—1913) das elektrische Elementarquantum und folglich auch die Anzahl der Moleküle in einem Gramm-Molekül mit bisher unerreichter Genauigkeit bestimmen können, und der Berliner Physiker Regener⁵⁾ hat 1912 mit Hilfe dieses Kolloids sogar die einzelnen Kathodenstrahlen-Teilchen nachweisen können. Erinnern wir uns noch der beim Studium der os-

¹⁾ Nachr. d. Kgl. Ges. d. Wiss., Göttingen 1910, Math.-phys. Kl.

²⁾ Siehe darüber z. B. Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik 1, 24 [1905].

³⁾ Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik 10, 34 [1913].

⁴⁾ Phys. Rev. [2] 2, 109 [1913].

⁵⁾ Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 24, 400 [1912].

motischen Eigenschaften der verdünnten kolloiden Lösungen erhaltenen wichtigen Resultate, so sehen wir, daß es den Kolloiden vergönnt war, an mehreren Punkten Material zu denjenigen Untersuchungen zu liefern, welche der atomistischen Theorie der Materie zum Siege verholfen haben.

Die Kolloide mit festem Dispersions-Mittel sind wieder hauptsächlich von deutschen Forschern studiert worden. Eine wichtige Klasse dieser Systeme, die Rubin-Gläser, ist von Zsigmondy und Siedentopf¹⁾ 1903 eingehend untersucht worden. Es ist bemerkenswert, daß einige der schönsten Farbenscheinungen, die wir kennen, durch die Anwesenheit von Kolloiden bedingt sind. Ebenso wie die oft überwältigend prachtvollen Farbenspiele beim Sonnenuntergang von kleinen Staub- und Wasserteilchen in der Atmosphäre, d. h. von Kolloiden mit gasförmigem Dispersions-Mittel, verursacht werden, so verdanken die feurigen Rubin-Gläser und viele Edelsteine ihre leuchtende Farbe kleinen, in ihnen enthaltenen Metallteilchen. Solche sind von Zsigmondy in den Rubin-Gläsern direkt ultramikroskopisch nachgewiesen und gemessen worden. Die Färbung des blauen Steinsalzes wird nach Untersuchungen von Siedentopf²⁾ (1905) durch kleine Teilchen von metallischem Natrium hervorgerufen. Auch in andren Mineralien kommen feste kolloide Lösungen und Gele vor. So sind Saphir und Amethyst feste kolloide Lösungen und Opal ein festes Kieselsäure-Gel. Da es außerdem wahrscheinlich ist, daß viele Metall-Strukturen durch feste kolloide Lösungen bedingt sind, so sehen wir, daß die Verbreitung und Bedeutung der festen Kolloide recht groß ist.

Innerhalb des engen Rahmens eines einzigen Vortrages ist es nicht möglich, ein auch nur annähernd vollständiges Bild von der Kolloid-Forschung zu geben, und ich habe mich deshalb darauf beschränken müssen, nur einige der wichtigsten Ergebnisse zu schildern. Das Bild wäre aber zudem noch falsch, wenn ich versäümte, auf die Bedeutung der Kolloid-Forschung für andre Forschungszweige sowie deren Anwendung auf viele praktische Gebiete hinzuweisen³⁾. Die Bedeutung der Kolloid-Forschung für Biologie und Medizin liegt offen zutage⁴⁾. Sowohl die pflanzlichen als die tierischen Organismen sind zum größten Teil aus Kolloiden aufgebaut, und das

¹⁾ loc. cit., siehe S. 2.

²⁾ Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 7, 268 [1905].

³⁾ Vergl. K. Arndt, Die Bedeutung der Kolloide für die Technik. Dresden 1911.

⁴⁾ Siehe z. B. H. Bechhold, Die Kolloide in Biologie und Medizin. Dresden 1912.

Verständnis der sich in den Pflanzen und Tieren abspielenden Prozesse erfordert deshalb eine weitgehende Berücksichtigung der Ergebnisse der Kolloid-Forschung. Als Beispiel mögen die kolloid-chemischen Untersuchungen über Nephritis durch M. H. Fischer¹⁾ (1910—1913) und seine darauf gegründete therapeutische Behandlung dieser Krankheit angeführt werden. Er zeigte, daß die krankhafte Schwellung einer nephritischen Niere auf eine durch Säure-Anhäufung verursachte Kolloid-Quellung unter Wasseraufnahme zurückzuführen ist, und daß das Auftreten von Eiweiß im Harn dadurch zustande kommt, daß die Eiweiß-Kolloide durch die Säure peptisiert und durch die große Wassermenge kolloid gelöst werden. Als Heilmittel wurde deshalb Eingabe oder Injektion von alkalischen Salzlösungen mit Erfolg versucht. Die Fruchtbarkeit kolloid-chemischer Betrachtungen in Geologie und Mineralogie ist von Doelter²⁾ und von Cornu³⁾ dargetan. Für Bodenkunde und Ackerbau ist die Kolloid-Forschung von erheblicher Bedeutung, denn der Boden verdankt einige seiner wichtigsten Eigenschaften, z. B. das Akkumulations-Vermögen für Wasser und Nährsalze, seinem Gehalt an Kolloiden. Die Meteorologie muß für die Erklärung der Bildung und des Verhaltens der Wolken die Kolloid-Forschung berücksichtigen. Für die Deutung der photographischen Vorgänge hat die Kolloid-Forschung in den letzten Jahren dank der ausgedehnten Studien Lüppe-Cramers⁴⁾ schon recht Gutes geleistet. So hat es sich z. B. herausgestellt, daß das latente Bild wahrscheinlich aus ultramikroskopischen Silber-Teilchen besteht, die bei der Entwicklung als Keime dienen. Das Problem der Abwasser-Reinigung ist durch die Berücksichtigung der bei Untersuchungen über die gegenseitige Fällung von Kolloiden gesammelten Ergebnisse in helles Licht gerückt worden. Für mehrere Gewerbe und Industrien, wie Keramik, Färberei, Brauerei, Seifensiederei, Kautschuk-Industrie, die zum großen Teil mit Kolloiden arbeiten, wird die Kolloid-Forschung zweifelsohne von erheblicher Bedeutung werden. Doch ist hier wie überhaupt auf den meisten Gebieten der angewandten Kolloid-Forschung noch viel zu tun, ehe wir von einem wirklichen, der Kolloid-Forschung zu verdankenden Fortschritt sprechen dürfen.

Wenn ein Forschungszweig sich in rascher Entwicklung befindet und die Methoden und Ergebnisse desselben auf viele, zum Teil fern-

¹⁾ Die Nephritis. Dresden 1912.

²⁾ Siehe z. B. Koll.-Zeitschr. 4 [1909] bis 10 [1912]. Das Radium und die Farben. Dresden 1910.

³⁾ Koll.-Zeitschr. 4—5 [1905].

⁴⁾ Kolloidchemie und Photographie. Dresden 1908.

stehende Gebiete Anwendung finden, so liegt immer die Gefahr einer Überschätzung der Bedeutung dieses Forschungszweigs und seiner Ergebnisse sehr nahe. Vielleicht ist die Kolloid-Forschung diesem Schicksal nicht ganz entgangen. Es scheint mir aber, daß diese Forschung, auch in dem Lichte einer gesunden Kritik gesehen, schon jetzt so wertvolle Ergebnisse zu verzeichnen hat, daß wir berechtigt sind, in der eifrigen Bearbeitung dieses Gebietes ein Versprechen für wichtige künftige Fortschritte auf verschiedenen Gebieten der Naturwissenschaft und speziell der Chemie zu erblicken.

3. J. Herzig: Über Purpurogallin.

(Eingegangen am 20. Dezember 1913.)

Bei den Isoderivaten des Galloflavins war nur die Funktion eines Sauerstoff-Atoms nicht aufgeklärt, und ich habe seinerzeit¹⁾ schon darauf hingewiesen, daß man, je nachdem dieses Sauerstoff-Atom als Carbonyl- oder Hydroxyl-Sauerstoff angenommen wird, zum Stammkohlenwasserstoff $C_{10}H_{10}$ oder $C_{10}H_8$ gelangt.

Weiterhin habe ich auf die Analogie im Gesamtverhalten mit dem Purpurogallin aufmerksam gemacht. Auch beim Purpurogallin, $C_{11}H_4O(OH)_4$, war nur noch ein Sauerstoff-Atom aufzuklären, wobei aber außerdem noch die von A. G. Perkin bestätigte Beobachtung von Nietzki und Steinmann vorlag, wonach Purpurogallin bei der Destillation mit Zinkstaub Naphthalin liefert.

Ich war seither begreiflicherweise bestrebt, dieses Sauerstoff-Atom zu charakterisieren, und habe diese beiden Stoffe und ihre Methylo-Derivate wiederholt der Einwirkung von Phenylhydrazin unterworfen. Leider konnte ich bisher kein positives Resultat erhalten.

Nun haben vor kurzem Nierenstein und Spiers²⁾ ein Tetraacetyl-purpurogallin-Phenylhydrazon beschrieben, und da ich aus bestimmten Gründen gerade die Acetylo-Derivate bis jetzt nicht mit Phenylhydrazin behandelt hatte, mußte diese Reaktion auch in der Gallo- und Isogalloflavin-Reihe einige Bedeutung erlangen. Vorerst wollte ich aber den Originalversuch von Nierenstein und Spiers wiederholen.

Die Angaben der genannten Autoren lauten:

0.8 g Tetraacetyl-purpurogallin in Eisessig gelöst und mit 0.8 g Phenylhydrazin wird $1\frac{3}{4}$ Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Ziegelrote Nadeln aus Eisessig. Schmp. 254–258°. Ausbeute 1.24 g.

$C_{25}H_{22}O_8N_2$. Ber. N 5.85. Gef. N 5.70. <

¹⁾ M. 31, 803 [1910].

²⁾ B. 46, 3151 [1913].