



Fig. 2

Kurve des Brechungsindex des Eiweißes in Funktion der Temperatur

0,051002465, für [3] $K_1 = 0,045235076$, $K_2 = 0,0624457$, $K_3 = 0,01052759$.

In Fig. 2 ist die Kurve der Werte nach Formel [3] aufgezeichnet; die Punkte stellen die Werte dar, die durch die Lorentz-Lorenz'sche Formel für 2,1135prozentige Lösung erhalten wurden und die am weitesten von der Kurve abliegen.

Die Tatsache, daß die Kurve für den Brechungsindex des Eiweißes nicht dieselbe ist, wie diejenige der Eiweißlösung, erklärt es, daß die Uebereinstimmung zwischen den gefundenen und den berechneten Werten der Tabelle I bis IV für die konzentrierteren Lösungen nicht ganz so genau ist wie die verdünnteren.

Aus diesen Untersuchungen geht also mit Sicherheit hervor, daß die Aenderung des Brechungsexponenten für die Eiweißlösung mit der Temperatur keine gradlinige, sondern eine quadratische Funktion ist, ferner sind auch der Brechungsindex für das Eiweiß und dessen Aenderungen mit der Temperatur annäherungsweise bestimmt worden. Nicht unerwähnt soll bleiben, daß eigentlich die N_A -Werte nicht den Brechungsexponenten für einen einheitlichen Stoff darstellen, so daß dieselben als ein Additionsprodukt zu betrachten sind.

Zur Geschichte meiner Vektorialitätstheorie der Materie.

Von P. P. von Weimarn, St Petersburg.

Einleitung.

Meine Vektorialitätstheorie der Materie, deren Grundgedanken schon in dieser Zeitschrift (2, 3, 4, 5, 1907—1909) dargelegt wurden, kann durch folgende zwei Grundsätze charakterisiert werden:

1. Abhängig von der Kondensationsgeschwindigkeit (W) im ersten Moment und von der Wachstumsgeschwindigkeit (V) der dispersen Teilchen im weiteren Verlauf der Kondensation kann ein fester kristallinischer Körper im Zustande allerverschiedensten beliebigen Dispersitätsgrades erhalten werden, beginnend mit grobkristallinen Systemen bis zu den allerfeinsten Kristallen, so feinen, daß in äußersten Fällen die Größe einiger Kriställchen der molekularen Größe gleich ist.

Dieser Grundsatz trifft bei der Entstehung fester Körper aus Lösungen, aus gasförmigem Zustande und aus Schmelzen zu,

mit anderen Worten, überhaupt bei der Entstehung eines festen Körpers, und in ihm kommt, wie wir es weiter sehen werden, die alte Idee von der Kristallinität fester amorpher Körper zum Vorschein.

2. Mit der Zunahme des Dispersitätsgrades fester kristallinischer Systeme nähern sich die letzteren immer mehr und mehr dem flüssigen Zustande infolge der fortschreitenden Desorientierung der das System bildenden Moleküle; mit Erhöhung des Dispersitätsgrades der Flüssigkeiten jedoch nähern sich diese dem gasförmigen Zustande. Bei geeigneten Druck- und Temperaturbedingungen existiert genau ebenso ein kritischer Punkt „fest — flüssig“, wie es einen kritischen Punkt „flüssig — Gas“ gibt.

Die vektorialen kondensierenden Kräfte sind den Molekülen eigen; diese Kräfte haben eine, wenn auch sehr große, aber endliche Spannung, die Geschwindigkeit der Moleküle kann aber

infolge von Wärme in sehr weiten Grenzen gehalten werden bis nahe zu ihrem Zerfall, und man erhält deshalb bei geeigneten Bedingungen von Druck und Temperatur molekulardisperse Systeme, welche aus vektorialen Molekülen und deren kleinen Komplexen bestehen -- Flüssigkeiten und Gase.

Von der Abwesenheit vektorialer Kräfte bei den Gas- und Flüssigkeitsmolekülen zu sprechen, ist ebenso absurd, wie von der Nichtexistenz magnetischer Kräfte bei zwei Eisenstücken, die, weil von großem Gewicht, auch trotz dieser Kräfte nicht zusammengehalten werden können.

Im zweiten Grundsatz sehen wir, wie es weiter ausgeführt wird, die sehr alte Idee von der Vektorialität der Moleküle.

Jede wissenschaftliche Errungenschaft oder wissenschaftliche Theorie hat ihre Entstehungsgeschichte und kann nicht plötzlich, wie ein Phönix aus der Asche, ohne jeglichen Zusammenhang mit vorhergegangenen Theorien entstehen. So erscheint es nicht verwunderlich, daß meine Vektorialitätstheorie in der Form, die ich ihr auf Grund meiner eigenen Untersuchungen gegeben, von keinem Menschen vorher auch nicht einmal verkürzt aufgestellt worden ist, obgleich die Grundidee schon längst und wiederholt, allerdings ohne genügenden experimentellen Beweis, ausgesprochen worden ist. Es ist mir einigermaßen gelungen, die Entwicklungsgeschichte dieser Idee kennen zu lernen und ich möchte jetzt den Leser mit derselben bekannt machen.

Kurze Entwicklungsgeschichte der Idee von der Kristallinität amorpher fester Körper¹⁾.

Wie ich schon in meiner ersten Abhandlung²⁾ in dieser Zeitschrift erwähnt habe, ist die Frage von der Kristallinität amorpher Körper längst und wiederholt aufgeworfen worden, jedoch bestreitet auch augenblicklich (1909) noch eine große Anzahl Gelehrter dieselbe.

Wie man aus folgendem Zitat einer Abhandlung von Fuchs, der zugleich der Begründer des Ausdrucks „Amorphie“ ist, ersieht, sind schon frühere Mineralogen und Chemiker der Ansicht gewesen, daß amorphe Körper kristallinisch seien. Fuchs schreibt in einer

¹⁾ Bei vorliegender Abhandlung benutzte ich folgende Aufsätze: F. von Kobell: Geschichte der Mineralogie. München 1864. O. Lehmann: Molekularphysik. Bd. I. Leipzig 1888. W. Wernadsky: Die Anfangsgründe der Kristallographie. Moskau 1903. O. Lehmann: Flüssige Kristalle usw. Leipzig 1904.

²⁾ Koll.-Zeitschr. 2, 81 (1907).

seiner Abhandlungen im Jahre 1833: „Es hat sich bei den Mineralogen und Chemikern allmählich die Ansicht ausgebildet, daß die festen anorganischen Körper alle kristallinisch gebildet seien, und daß diejenigen, bei welchen man nichts von Kristallisation wahrnehmen kann -- die sogen. dichten oder kompakten Mineralien -- als Aggregate von höchst kleinen, der Wahrnehmung sich entziehenden Kristallen oder gleichsam Kristallkeimen betrachtet werden müssen. Allein nicht allgemein gültig ist diese Ansicht; nicht alle dichten Massen lassen sich als solche Aggregate betrachten; nicht bei allen zeigt sich ein solcher Zusammenhang mit kristallinischen Gebilden; es gibt mehrere, bei welchen die Kristallisation spurlos vorübergegangen ist, und die daher gestaltlose oder amorphe Körper genannt werden können... Auf keinen Fall kann die amorphe Erstarrung als eine bloße mechanische Veränderung, wie z. B. die Pulverisierung der Körper ist, betrachtet werden...“

Die amorphen festen Körper haben „auch in der Tat, abgesehen von der Starrheit, sehr viel Aehnliches mit den Flüssigkeiten, und ich würde sie auch starre Flüssigkeiten nennen, wenn es nicht nach unseren gegenwärtigen Begriffen eine contradictio in adjecto wäre“³⁾.

Die früheren Mineralogen haben in der Tat nicht nur angenommen, daß amorphe Körper kristallinisch seien, sondern ihnen war es auch klar, daß die Kondensationsgeschwindigkeit die Bildung unregelmäßiger fester Massen beeinflusst. So äußert sich Romé Delisle (1772) unter anderem folgendermaßen (ich führe eine Stelle aus dem Werk von Kobell an): „Daß sie (Moleküle) aber irreguläre Massen der verschiedensten Art bilden, wenn ihnen das Fluidum rasch entzogen und die Zeit sich zu ordnen nicht gegeben wird. Dergleichen könnte auch durch Bewegung des in Kristallisation befindlichen Fluidums geschehen.“

Die angeführten Ansichten von Johann Nepomuk Fuchs wurden sofort einer Kritik unterworfen, sowohl von seiten der Chemiker, als auch von Mineralogen.

Berzelius (1834) erklärte die Erscheinungen der Amorphie durch Isomerie, „damit, sagt er, fällt auch das hauptsächlich Wichtige im Unterschiede gegen kristallisiert und gestaltlos weg, denn es gibt verschiedene isomerische

³⁾ Aus O. Lehmanns: „Flüssige Kristalle“ 210-211.

Modifikationen, die beide kristallisieren". (Kobell, S. 284.)

Mit der größten Zähigkeit, wenn auch ohne durchschlagenden Erfolg, trat gegen Fuchs für die Ideen der alten Mineralogen und Chemiker der berühmte Physik-Professor von der Breslauer Universität, Moritz Ludwig Frankenheim, ein (beginnend mit dem Jahre 1835 bis zu seinem Tode). „Niemand zweifelt, sagt Frankenheim, an der kristallinen Struktur einer Platin-, Silber-, Gold- oder Kupferplatte, die auf galvanischem Wege oder durch Zusammendrücken des feinen metallischen Pulvers gebildet ist; man hat aber ebensowenig Grund an dem kristallinen Gefüge des gebrannten Tones zu zweifeln. Die Schwefeltropfen und viele Metallbäder, in denen man bei der Erstarrung die Kristallfäden deutlich sieht, zeigen, sowie sie ganz erstarrt sind, keine Spur mehr von Kristallen, in die sie sich verwandelt haben, so wenig wie das durch die Prozesse des Schmiedens in seinem Gefüge veränderte körnige Eisen noch Kristallflächen hat.“ (Kobell, S. 291.)

Frankenheim war es vollkommen klar, daß Teilchen, welche unregelmäßige Formen besitzen und in denen es unmöglich ist, mit den gewöhnlichen Hilfsmitteln die Kristallinität nachzuweisen, dennoch kristallinisch bleiben und in übersättigten Lösungen zu deutlichen Kristallen auswachsen können; ebenso wußte er auch aus Experimenten, daß die Kondensationsgeschwindigkeit einen Einfluß auf die Größe der Kristalle, wie auch auf die Form des Niederschlages ausübt: die Bildung der Dendrite und anderer Komplexe. Deutlich ersieht der Leser das aus folgenden Zitaten aus Frankenheimschen Abhandlungen⁴⁾: „Werden die Kristalle vermittelt einer feinen Spitze durchbrochen oder durch etwas Flüssigkeit oder auch durch Anhauchen teilweise aufgelöst, so bedeckt sich das (mikroskopische) Feld mit einer Menge von Fragmenten, in denen man oft keine Spur eines kristallinen Gefüges entdecken kann. In dieser Lösung, welche sich durch Abdampfen der Flüssigkeit bald wieder übersättigt hat, suchen nun die Kristallfragmente sich wieder zu ergänzen . . .

Das Silber, welches durch Reduktion seines salpetersauren Oxydes entsteht, erscheint unter dem Mikroskop anfangs in sehr feinen, aber vollkommen regelmäßigen Dendriten, vermutlich lauter zwillingsartig verbundenen Oktaedern.

Aber nach kurzer Zeit wird diese Bildung durch die in der Flüssigkeit nie fehlenden Bewegungen gestört und das Ganze bald in eine dem Anscheine nach amorphe Masse verwandelt. Auch beim Golde kann man diese Dendriten beobachten, aber sie werden noch weit schneller zerstört als beim Silber . . .

Die Geschwindigkeit, mit welcher der Stoff sich ausscheidet, übt insofern einen beträchtlichen Einfluß, als bei schnellem Abdampfen oder Erkalten die Kristallisation von mehreren Punkten ausgeht, deren Anzahl noch durch die Bewegung innerhalb der schnell veränderten Flüssigkeit vermehrt wird. Die Individuen werden kleiner und die Komplexe vielleicht ausgedehnter . . .

Die Ueberschmelzung ist von bedeutendem Einfluß auf den Zustand der halbflüssigen Körper. Diese, deren Eigenschaften zwischen denen der festen und flüssigen Körper zu stehen scheinen, sind in der Regel sehr wenig stabil. Durch geringe Temperaturveränderungen werden sie bald fest, bald flüssig und oft verlieren sie ihre Beweglichkeit, ohne eine Veränderung der Temperatur, bloß durch den Einfluß der Zeit. Die überwiegende Mehrheit dieser Körper ist jedoch erweislich ein mechanisches Gemisch eines flüssigen und eines festen Bestandteiles, die sich nicht zu einer homogenen Masse durchringen, sondern nur nebeneinander liegen.

Der Gips, der aus einer verdünnten Lösung von salzsaurem Kali durch Schwefelsäure gefällt wird, besteht unter dem Mikroskop aus feinen Nadeln. Aus einer konzentrierten Lösung gefällt, ist der Gips so verfilzt und mit Flüssigkeit durchzogen, daß er sich wie eine halbflüssige Masse verhält.

Wachs und alle Arten Fett oder Fettsäuren und Harze sind Gemenge eines flüssigen Teils und mikroskopischer Kristalle, die aber als Körper von fast gleichem spezifischen Gewichte und starker Flächenanziehung nur schwer voneinander zu trennen sind; jedoch sind die Kristalle oft zu erkennen, wenn man einen Tropfen recht dünn auf eine Glasscheibe streicht und mit einer passenden Flüssigkeit anrührt. Eine ähnliche Verbindung, nur daß sich die Kristalle nicht nachweisen lassen, sind Seife und Kautschuk, der diesem Gefüge

⁴⁾ Ann. d. Phys. 111, 1—60 (1860).

seine Elastizität verdankt. In diesen halbflüssigen Körpern befinden sich die flüssigen Teile, welche durch den festen Bestandteil fein verteilt und vor Störungen geschützt sind, in einer zur Ueberschmelzung sehr günstigen Lage, sodaß sie auch unter ihrem Schmelzpunkte lange flüssig bleiben und das Ganze in einem plastischen Zustande erhalten können. Wenn die Erkaltung fort dauert, so erstarren zwar die flüssigen Teile, da dieses aber an den vielen voneinander isolierten Stellen nur allmählich und in weit längeren Zeiträumen eintritt, als es bei einer stetigen Flüssigkeit der Fall sein würde, so wird auch die Erstarrung des ganzen Körpers über einen größeren Zeitraum verteilt werden. Dieser Uebergang wird noch durch den Umstand verzögert, daß in allen diesen Körpern ein Teil des flüssigen Bestandteiles in dem festen auflöslich ist. Bei einer gewissen Temperatur ist alles flüssig. Sowie diese fällt, scheidet sich ein Teil der gelösten Stoffe aus, und dieses dauert stetig fort, solange noch ein Teil flüssig ist. Der Körper hat also in dem langen Zwischenraum der Temperaturen, wo alles fest und wo alles flüssig ist, alle Eigenschaften, die man halbflüssigen Stoffen zuschreibt. Aber er verdankt diese nicht einem homogenen Gefüge, sondern bloß der Mischung von Stoffen, von denen ein jeder einen ebenso scharfen Uebergang zwischen den Aggregatzuständen hat, wie Wasser, Schwefel oder Zink. Ist die Masse endlich erstarrt, so wird sie, wie fast alle Gemenge, gröbere wie feinere, sehr spröde und ohne erkennbare Zeichen von Kristallisation. Sind die Gemengteile sehr fein, so kann sie ebenso vollkommen durchsichtig sein und aus demselben Grunde, wie eine gut polierte Oberfläche das Licht regelmäßig reflektiert und bricht. Je gröber die Teile sind und je verschiedener ihre Lichtbrechungskraft, desto geringer ist ihre Durchsichtigkeit; in der Regel sind daher Körper dieser Art trübe und selbst ganz undurchsichtig, obgleich die Bestandteile für sich vollkommen wasserhell sind.

So ist's bei vielen Metall-Legierungen, bei Harz, Wachs, Gummi, einigen Zuckerarten, denen man auch die Glasarten zuzählen kann, welche nach neueren Beobachtungen ebenfalls Gemenge von Kieselerde mit mehreren Silikaten sind.

Es gibt zwar halbflüssige Körper, bei denen diese Erklärung nicht zulässig zu sein scheint, weil ihre chemische Zusammensetzung ganz homogen ist. Aber auch diese sind ein Gemisch zweier oder mehrerer heterogener, wenn auch elementar gleich zusammengesetzter Stoffe, die in einer Verwandlung begriffen sind, deren Endpunkte die Bildung eines homogenen Stoffes sind.

Für den Schwefel habe ich schon vor vielen Jahren (Pogg. Ann. 39, 380, 1836) nachgewiesen, daß er im gallertartigen Zustande eine Verbindung des schwarzen, auch in hoher Temperatur festen Schwefels mit einer oder zwei minder feuerfesten Schwefelarten ist. Der flüssige Schwefel erhält sich ungeachtet seiner Berührung mit anderem festen Schwefel auch in niedrigen Temperaturen, und ich habe oft gesehen, daß die kristallinen Schwefelfäden, die sich durch ein überschmolzenes Schwefeltröpfchen hindurchzogen und dasselbe rasch zum Erstarren brachten, an der Grenze einer anderen noch flüssigen Schwefelart zu wachsen aufhörten, ganz so wie es bei der Berührung eines ganz heterogenen Körpers der Fall gewesen wäre. Je niedriger die Temperatur, desto langsamer ist die Umwandlung der allotropischen Körper; und so kann der Schwefel auch bei gewöhnlicher Lufttemperatur eine Zeit lang flüssige Teile und dadurch seine Weichheit behalten, bis die Umwandlung ganz vollendet ist.

Auf ähnlichen Ursachen beruht die Weichheit des gewöhnlichen Phosphors, der niemals ganz von dem sich auch in niedriger Temperatur bildenden roten Phosphor frei ist, die des Selen in gewissen Temperaturen und vieler Körper organischen Ursprungs, bei denen zur Wirkung der Allotropie noch die des Sauerstoffs und des Wassers der Luft hinzutritt. Einige dieser Umwandlungen z. B. beim Schwefel, können mit dem Polarisations-Mikroskop verfolgt werden, wo die Erstarrung einer Flüssigkeit oder die Umsetzung eines festen Körpers in einen anderen allotropischen Zustand von deutlichen Polarisations-Farben begleitet ist."

Die oben angeführten Stellen aus den mir bekannten Arbeiten Frankenheim's zeigen, glaube ich, deutlich genug, wie sehr die Ansichten dieses Gelehrten sich den Tatsachen nähern; selbstverständlich müssen dieselben teilweise verändert werden, aber, zieht man die Hilfsmittel in Betracht, die Frankenheim zu Gebote standen, so muß man zur Ueber-

zeugung gelangen, daß er zur damaligen Zeit, so gut er es vermochte, seine Ansichten von der Kristallinität amorpher Körper begründet hat; und wenn Frankenheim's Ansichten weder von seinen Zeitgenossen, noch auch von seinen Nachfolgern anerkannt worden sind, so lag es nur daran, daß er nicht imstande war, seine Beobachtungen in ein Ganzes zu vereinigen auf Grund einer allgemeinen Analyse des Kristallisationsprozesses. Abgesehen davon, daß Frankenheim's Ansichten wiederholt auch später in verschiedenen Fassungen ausgesprochen wurden, sind sie doch bis in die Neuzeit nicht anerkannt worden, weil dieselben als wenig begründet galten.

Zu den Gelehrten, die die Ansichten von Frankenheim in der einen oder anderen Form teilten, gehören unter vielen anderen auch folgende: Barré de Saint-Venant (1851), A. E. Nägeli (1862), J. Borschow (1869), O. Lehmann (1877 vgl. weiter), H. Ambronn (1888), Voigt (1889), P. Groth (1889), Lord Kelvin (1889), W. Nernst (1893), W. J. Wernadssky (1894), R. Abegg (1899), W. W. Nikitin (1900), Cholodny (1903), R. Zsigmondy (1905), A. Cotton und H. Mouton (1905), Svante Arrhenius (1906). Unter den eben angeführten befinden sich auch solche, die nur zeit- oder teilweise Frankenheim's Ansichten vertraten. So erkennt z. B. Wernadssky gleichzeitig sowohl die Ansichten von Frankenheim, als auch die von Fuchs-Tammann an, die letzteren allerdings nur für einige wenige amorphe Körper. Nernst und Groth haben jetzt ihren Standpunkt zugunsten von Fuchs-Tammann geändert. Cholodny hält z. B. kolloides Selen für amorph, dagegen kolloides Silber für kristallinisch. Zsigmondy legt der Hypothese von der Kristallinität der Kolloide kein besonderes Gewicht bei (cf. Koll.-Zeitschr. 2, 81, 1907) usw.

Etwas eingehender muß ich mich mit der Auffassung von O. Lehmann von den amorphen Körpern befassen und muß, trotz aller Hochachtung vor diesem berühmten Gelehrten, sagen, daß sie sich durch einen merkwürdigen Widerspruch auszeichnet und teilweise, meiner Meinung nach, sogar falsch ist. Die Unentschiedenheit Lehmann's, alle amorphen Körper für kristallinisch zu erklären, wundert mich um so mehr, als er sowohl wie auch Frankenheim die Bildung amorpher Niederschläge auf die Kondensationsgeschwindigkeit zurückführt. In einzelnen Fällen (vergl. S. 503,

513, 667 Molekularphysik Bd. I) sagt O. Lehmann ganz klar, daß der amorphe Niederschlag ein „Aggregat ungemein kleiner Kriställchen“ sei. Dagegen findet man z. B. auf S. 703 seiner Molekularphysik folgende Anmerkung: „In dem Maße, wie die chemische Forschung fortschreitet, werden die reinen amorphen Körper seltener, d. h. die beobachteten Harze und Gläser stellen sich als Gemenge verschiedener Stoffe heraus. Man könnte deshalb geneigt sein zu vermuten, daß es überhaupt keinen festen Körper gebe, dem die Fähigkeit zu kristallisieren nicht zukomme. Immerhin wäre es verfrüht, schon jetzt diese Annahme zu machen und für das folgende ist dieselbe ohne Bedeutung.“⁵⁾

Derselbe Zweifel tritt auch in folgenden Zitaten aus der „Molekularphysik“⁶⁾ zutage, obgleich Lehmann ebenso wie Frankenheim der Entstehungsprozeß der amorphen Niederschläge gleich klar war: „Substanzen, welche in den angewandten Flüssigkeiten unlöslich sind, fallen, wie man sich gewöhnlich ausdrückt, amorph aus, z. B. Schwefelmetalle. Ob diese Ausdrucksweise berechtigt ist, erscheint sehr fraglich. Wir haben gesehen, daß bei Erhöhung der Schwerlöslichkeit die Niederschläge schließlich äußerst feinkörnig kristallinisch werden, so daß auch mit Hilfe der stärksten Mikroskope ihre Struktur nicht mehr erkannt werden kann. Darum bleiben sie aber doch kristallinisch und erhalten nicht die Eigenschaften amorpher Körper. Die feinen Körnchen, in eine übersättigte Lösung der gleichen Substanz gebracht, vermögen zu vollkommenen Kristallen heranzuwachsen und es genügt in manchen Fällen schon, den Prozeß der Fällung genügend zu verlangsamen, um Körnchen zu erhalten, die ganz deutlich als Kristalle erkannt werden können. Ob also wirklich durch Fällung scheinbar oder wirklich unlöslicher Substanzen amorphe Niederschläge entstehen können, ist bis jetzt nicht nachgewiesen. Man könnte erwarten, daß solche Substanzen längs der Grenze der zusammentreffenden Flüssigkeiten eine vollständig zusammenhängende Haut bilden, welche allenthalben durchaus gleichartig beschaffen ist. In Wirklichkeit entstehen nun allerdings z. B. beim Fällen von Schwefelmetallen derartige Häutchen,

⁵⁾ Die Sperrung stammt von mir. v. W.

⁶⁾ S. 519—520, 525.

dieselben erweisen sich aber, mit starken Vergrößerungen untersucht, keineswegs homogen⁷⁾, zeigen vielmehr eine körnige Struktur. Ob diese nur in einer runzeligen Beschaffenheit der Oberfläche oder in Zusammensetzung aus zahllosen, un- gemein kleinen Kriställchen ihren Grund hat, läßt sich nicht entscheiden. J. Traube nennt die kleinen Elemente, welche diese „Niederschlagsmembranen“ zusammensetzen, „Tagmen“, und denkt sich dieselben nur an einzelnen Punkten in wirklicher Berührung, so daß eine Niederschlagsmembran gewissermaßen ein Netz oder ein Gewebe mit unzähligen Poren vorstellt, durch welche eine Flüssigkeit durchdringen kann . . .

Den Niederschlagsmembranen nahe verwandt sind die Gallerten, welche beim plötzlichen Gerinnen einer Flüssigkeit entstehen. Während bei Niederschlagsmembranen der Niederschlag nur längs einer Fläche entsteht, bildet er sich beim Gerinnen allenthalben in der Flüssigkeit. Die entstandene Gallerte wäre also als schwammiges, von Flüssigkeit erfülltes Gerüst von fester Substanz zu betrachten, welches aus kleinen Partikelchen, „Tagmen“ (nach Traube), besteht, die an einzelnen Punkten miteinander zusammenhängen und zwischen sich Poren, äußerst feine Kanälchen lassen, in welchen sich die Flüssigkeit befindet.“

Um zu erfahren, wie O. Lehmann über die Kolloide denkt, studierte ich sein neues Werk „Flüssige Kristalle“ und habe daraus er- sehen, daß er die Gallerten in amorphe und kristallinische einteilt, zu den ersteren zählt er die Kolloide, was mir aber nicht folgerichtig zu sein scheint; hier führe ich einige Stellen aus dem oben erwähnten Werk an: „Diese Zusammenstellung von Äußerungen läßt erkennen, daß man unter der Bezeichnung amorphe Körper ganz verschiedenartige Zustände zusammengefaßt hat, die durchaus nicht zu- einander passen. Vor allem müssen die gallert- artigen Körper (nach Th. Graham's Vorgang auch Gele genannt) ausgeschieden werden, da sie überhaupt keine einheitlichen festen Körper sind, sondern schwammige Gerüste eines festen, entweder kristallisierten oder amorphen Nie- derschlags, dessen Poren von flüssiger Substanz erfüllt sind . . .

In manchen Fällen ist allerdings der osmo- tische Druck amorpher Körper erheblich

von dem der kristallisierten Modifikationen ver- schieden. Zuerst hat Graham diese Ver- schiedenheit bemerkt, insofern sie durch Ver- schiedenheit des Diffusionskoeffizienten zum Ausdruck kommt. Er fand, daß Lösungen kristalliner Körper (Kristalloide) weit rascher diffundieren, als Lösungen amorpher Körper (Kolloide) . . .“.

Daraus ist ersichtlich, daß in betreff der amorphen Niederschläge Lehmann's An- sichten begrenzter sind, als die Franken- heim's, und das kann meiner Meinung nach durch die mangelnde Zuversicht von der all- gemeinen Anwendung der Gesetze des Kon- densationsprozesses für alle Körper erklärt werden, sowie durch das nicht ganz klare Ver- stehen einiger Erscheinungen in der Kolloid- chemie.

Nur hinsichtlich einer Klasse von Körpern sind Lehmann und Frankenheim einer Meinung: „Eine andere Klasse von Körpern, die nach meiner Ansicht unrechtmäßigerweise zu den amorphen gerechnet werden, sind die nach mineralogischer Bezeichnungsweise ‚dichten‘ Kristallaggregate.“

Mit der Frankenheim'schen Ansicht über Gläser, Fette und Harze als feindisperse kri- stallinische Systeme ist Lehmann durchaus nicht einverstanden. (Vgl. S. 706 — 707 „Mole- kularphysik“ Bd. I.) Ueberhaupt ist seine Meinung über amorphe Körper sehr eigenartig, und ich sehe mich veranlaßt, dieselbe, ohne ihr auch viele richtige Anschauungen abzusprechen, kritisch zu beleuchten, denn sie widerspricht sowohl den Experimenten als auch der Theorie. Erstens nimmt O. Lehmann an, daß der Prozeß der Kristallisation aus der Lösung sich wesentlich, was die Bildung amorpher Körper anlangt, vom Erstarren eines geschmolzenen festen Körpers unterscheidet; das sieht man daraus, daß ihm das Erhalten amorpher Nieder- schläge aus einer Lösung sehr zweifelhaft vor- kommt („Ob also wirklich durch Fällung schein- bar oder wirklich unlöslicher Substanzen amorphe Niederschläge entstehen können, ist bis jetzt nicht nachgewiesen“), dagegen bezweifelt er nicht die Bildung amorpher Systeme beim Er- starren eines geschmolzenen festen Körpers (S. 703 u. f. „Molekularphysik“). Eine der- artige Auffassung kann ich durchaus nicht als folgerichtig und korrekt bezeichnen, denn meine Versuche (Koll.-Zeitschr. 2, 3, 4, 5) haben ge- zeigt, daß bei großer Kondensationsgeschwindig- keit für einen beliebigen Körper aus der Lösung eine grobzellige Gallerte sich ausscheidet, die

⁷⁾ Vgl. P. P. von Weimarn, Koll.-Zeitschr. 2—7 (1907—1910) und Kolloidchem. Beihefte 1 (1910).

sich durch nichts wesentlich von Gläsern unterscheidet und in den Wändchen der Zellen nicht einmal durchs Ultramikroskop in Körnchen zerteilt wird. Weiterhin zeigte die Gelatinierung der echten Lösungen (Koll.-Zeitschr. 5, 122—123, 1909) deutlich, daß man bei großer Kondensationsgeschwindigkeit die Lösung in ein vollständig festes Glas umwandeln kann (derartige Experimente hat auch O. Lehmann selbst ausgeführt, S. 620 „Molekularphysik“). Ferner gelang es mir, mit Deutlichkeit nachzuweisen, daß der Dispersitätsgrad mit der Kondensationsgeschwindigkeit zunimmt, indem die Kriställchen, die zuerst durchs Mikroskop zu erkennen, später nicht einmal durchs Ultramikroskop wahrzunehmen waren; das gilt sowohl für die Bildung der Niederschläge⁶⁾, als auch für das Festwerden flüssiger Systeme bei der Abkühlung.

Dann neigt O. Lehmann zu der Ansicht, daß amorphe Systeme nur den Mischungen eigen seien, was aber nicht nur den Versuchen, sondern auch der Theorie widerspricht, obgleich, worauf ich schon wiederholt in meinen Abhandlungen hingewiesen habe, die Anwesenheit einer größeren Menge fremder Moleküle zweifellos die Entstehung feindisperser Systeme bei verhältnismäßig geringer Kondensationsgeschwindigkeit begünstigt. Es ist theoretisch unverständlich, warum man nicht einen festen gleichartigen kristallinen Körper bis zu ultramikroskopischen Grenzen zerkleinern, dann diese Teilchen auf die halbe Lichtwellenlänge einander nähern und auf diese Weise ein System, das vom glasartigen durch nichts sich unterscheidet, erhalten kann. Durch Experimente wird, wie bekannt, das durchaus bestätigt.

In seinen Berichten (1907) charakterisiert O. Lehmann den festen amorphen Zustand also: „Die Anordnung der Moleküle kann ebenso regellos sein, wie bei Flüssigkeiten, so daß der Körper isotrop ist, d. h. keine Richtung vor der anderen sich auszeichnet, schon deshalb, weil manche Körper, wie z. B. Glas, durch ganz allmähliche Erstarrung aus flüssigem (Schmelzfluß) hervorgehen. Solche heißen amorphe Körper . . .

Weiter kann man fragen, gestattet das Wirkungsgesetz der Molekularkraft auch völlig regellose Zusammenlagerung der Kristallmoleküle wie von Flüssigkeitsmolekülen zu einem

isotropen festen Körper, d. h. einem solchen, in welchem die Moleküle nicht wandern, der eine Spannung dauernd zu ertragen vermag, der vollkommene Elastizität besitzt? Im Wasser sind die Moleküle ungeordnet. Man müßte also, wenn es gelänge, die regelmäßige Gruppierung derselben zu Eis zu verhindern (das Wasser, wie man sagt, zu „überkühlen“), bis sich vollkommene Elastizität zeigt (eine Elastizitätsgrenze tritt, unterhalb welcher eine Deformation beim Nachlassen der Kraft wieder vollkommen rückgängig wird), isotropes, „amorphes“ Eis gewinnen. Bei Wasser gelingt dies nicht, wohl aber beispielsweise bei Glas oder Zucker. Erwärmt man solche amorphe Körper längere Zeit bis nahe zum Schmelzpunkt, so tritt Kristallisation („Entglasung“) ein, anscheinend fügen sich einfach die ungeordneten Moleküle regelmäßig zusammen. Auch hier hat man keinen Anstand daran genommen, daß amorphe Körper andere Eigenschaften haben als kristallisierte, z. B. geringere Dichte, die sich ja allerdings erklären ließe durch Lücken zwischen den ungeordneten Molekülen.

Mittelst des Kristallisationsmikroskopes habe ich aber gefunden, daß amorphe Stoffe sich von kristallisierten ganz wesentlich dadurch unterscheiden, daß sie nicht „wachsen“ können. Die Molekularattraktion, welche Kristallbildung und Erstarrung veranlaßt, scheint den amorphen Körpern zu fehlen. Ein Stück amorphen Zuckers vermag eine übersättigte Zuckerlösung nicht zur Ausscheidung des Ueberschusses zu zwingen . . .

Erstarrendes Wasser ist eine kristallisierende Lösung von Eis in Wasser: überkühltes Wasser eine überkühlte Eislösung. Dementsprechend zeigt das Wasser in der Nähe des Gefrierpunktes anormale Ausdehnung bzw. Kontraktion und übereinstimmend eine auffällige Änderung der spezifischen Wärme, da natürlich noch die Umwandlungswärme des gelösten Eises hinzukommt. Gelänge es, die Abkühlung bis zu amorpher Erstarrung zu treiben, so hätte man nicht einfach ein regelloses Aggregat von Eismolekülen, sondern ein Gemisch von Wassermolekülen mit den verschiedenen festen Modifikationen (denn auch Eis hat mehrere polymorphe Modifikationen).

So erscheint auch begreiflich, daß ein amorpher Körper nicht wachsen kann, denn er ist immer ein Gemenge mehrerer Molekulararten, deren jede die Wachstumsfähigkeit der andern beein-

⁶⁾ Das Gebiet geringer Konzentrationen für sehr schwerlösliche Körper ist nicht in Betracht gezogen worden.

trächtig. Während z. B. reiner Salmiak sehr rasch wächst, erweist sich die Wachstumsgeschwindigkeit bedeutend reduziert bei Zusatz von Eisenchlorid oder Kobaltchlorür. Die schön kristallisierende farblose Meconsäure wird durch Zusatz von Gentianaviolett derart beeinflusst, daß nur noch verzweigte und gekrümmte und schließlich ganz unregelmäßige knorrige Gebilde entstehen, die nur noch sehr langsam wachsen. Gewöhnlich ergeben sich infolge solcher Beimengungen Sphärokristalle (z. B. bei Benzoin, Cholesterylazetat u. a. Stoffen), welche in gewissem Sinne einen Uebergang vom kristallisierten zum amorphen Zustand darstellen."

Ich muß erstens bemerken, daß nicht der geringste Grund vorliegt, Gläser für disperse Systeme von ausschließlich molekularer Dispersität zu halten. Versuch und Theorie (vergl. z. B. meine Abhandlungen) lehren, daß die Gläser verschiedenen Dispersitätsgrades sein können, wobei in äußersten Fällen eine Kristallart auch in molekularer Zerteilung sich inmitten anderer grobdispenser, das Glas bildender Kristallarten befinden kann. Zweitens ist die Behauptung von O. Lehmann, daß die amorphen Körper gar nicht wachsen, falsch. Den Lesern dieser Zeitschrift ist es bekannt, daß die Wachstumsgeschwindigkeit der kleinen Körner von sehr schwerlöslichen Körpern (z. B. meine Versuche mit „amorphem“ BaSO_4) oder von leichtlöslichen, aber langsam diffundierenden (hochmolekulare Körper) durch Diffusion aus übersättigter Lösung äußerst gering ist und daß die Körner sich im Laufe von Monaten und Jahren nicht verändern, schließlich aber doch zu deutlichen Kristallen heranwachsen, indem die Uebersättigung aufgehoben wird. Bekannt ist auch den Lesern die Peptisationerscheinung der amorphen Niederschläge, die durch das Mikroskop beobachtet als eine Auflösung betrachtet werden kann. Auf Grund des Angeführten, aber nur durch lange, Monate und Jahre währende Beobachtungen kann man das Wachstum amorpher Körper feststellen.

Darin hat O. Lehmann zweifellos recht, daß fremde Beimengungen die Wachstumsgeschwindigkeit verlangsamen, so daß man in der Praxis in einzelnen Fällen dieselbe gleich 0 annehmen kann, theoretisch jedoch ist sie nicht gleich 0.

Es ist leicht sich vorzustellen, daß ein Kristall, z. B. BaCl_2 , dessen Oberflächen man mit Glas umschließt, auch in übersättigter

Lösung nicht wachsen wird und nur langsam wachsen, wenn künstlich auf seiner Oberfläche eine Niederschlagsmembran von BaSO_4 von verschiedener Porosität gebildet und er in übersättigte BaCl_2 -Lösung getaucht wird; die Wachstumsgeschwindigkeit ist also um so größer, je durchlässiger die Membran für die BaCl_2 -Moleküle ist.

Man darf ferner nicht außer acht lassen, daß, die Löslichkeit und die Fähigkeit, die Uebersättigung der Lösung von gegebenem Uebersättigungsgrad aufzuheben, Funktionen des Dispersitätsgrades eines festen Körpers sind (cf. meine Abhandlungen in Koll.-Zeitschr.). Auch bei hohem Dispersitätsgrade kann ein feinkörniger fester Körper die Uebersättigung der Lösung nicht aufheben, wenn dieselbe nicht groß ist, sondern im Gegenteil kann er dieselbe vergrößern, indem er sich in der Lösung, die im Verhältnis zum gegebenen dispersen Körper nicht übersättigt erscheint, löst (cf. in meiner Abhandlung „Zur Lehre von den Zuständen der Materie“ die Versuche von G. Hulett). Stark verunreinigte „amorphe“ Niederschläge heben naturgemäß sehr langsam die Uebersättigung auf, weil die aktive Oberfläche der Körper verkleinert ist und die fremden Moleküle das regelrechte Wachsen hindern; man braucht aber z. B. nur etwas die Löslichkeit der Substanz zu erhöhen (z. B. „amorphes“ BaSO_4 und heiße wässrige HCl -Lösung) und sofort nimmt man den Wachstumsprozeß wahr. Damit schließe ich meine kritische Betrachtung der Ansichten von O. Lehmann über amorphe Niederschläge und Gläser⁹⁾.

In voller Uebereinstimmung mit meinen experimentellen Schlußfolgerungen befinden sich die rein theoretischen Ansichten meines verehrten Lehrers W. W. Nikitin, der in seinem Kristallographiekursus¹⁰⁾ folgendermaßen schreibt: „Für solche Körper (Gallerten und Gläser) können wir nur annehmen (um nicht in Widerspruch zu den Forderungen der Kristallographie zu geraten), daß die scheinbare Homogenität von den Beobachtungsmethoden abhängt. Es können in der Tat feinkörnige An-

⁹⁾ In betreff des Zuckers möchte ich zugleich bemerken, daß der Diffusionskoeffizient nicht groß ist (0,3 bei 9°) und daß beim nicht so kurzen Schmelzen (160°) eine merkliche Spaltung in Glykose und Laevulose (Anhydrid der Fruktose) wahrgenommen wird; diese Beimengungen beeinflussen natürlich den Kristallisationsprozeß.

¹⁰⁾ Kursus des Berginstituts in St. Petersburg.

häufungen oder Aggregate kristallinischer Körper nur zuweilen mit großen Schwierigkeiten in getrennte gleichartige Körner zerteilt werden. Als gute Zerteilungsmethode erscheint die Untersuchung in durchscheinendem Licht, bei starker Vergrößerung, die uns zu Gebote stehende ist aber leider doch sehr beschränkt. Ausgehend von dieser Ansicht über die Gläser, können wir für die zusammensetzenden äußerst kleinen Körner und auch für die Moleküle selbst eine aus den 32 Symmetrie-Gruppen beliebige Form der Struktur annehmen.“

Zum Schluß des ersten Abschnitts dieses Abrisses der Geschichte muß ich hinzufügen, daß die Idee Fuchs-Tammann auch augenblicklich noch allgemein anerkannt wird, und unter ihrem Druck schreibt der berühmte Kristallograph und Mineralog P. Groth, ein früherer Anhänger von M. L. Frankenheim, in der vierten Ausgabe (1905) seiner „Physikalische Kristallographie“: „Die homogenen Körper zerfallen in zwei Klassen: 1. solche, in denen nicht nur alle Stellen, sondern auch alle Richtungen gleichwertig sind, d. h. in welchen die verschiedenen Richtungen durch keine physikalische Eigenschaft des Körpers unterschieden werden können. Diese Körper nennt man amorphe, weil sie keine eigene Gestalt besitzen, oder isotrope, weil sie jede Art von Bewegungen nach allen Richtungen gleichartig fortpflanzen. Hierher gehören alle Gase und Dämpfe, fast alle tropfbaren Flüssigkeiten, endlich eine Anzahl sogen. „fester“ Körper, wie Kolloide, Harze, Gläser, welche von tropfbaren Flüssigkeiten nicht scharf getrennt sind.“

II.

Kurze Entwicklungsgeschichte der Idee von der Vektorialität der Moleküle.

Die Idee von der Vektorialität der Moleküle stammt schon aus dem XVII. Jahrhundert, allerdings zuerst in sehr primitiver und grober Form. So konstruierte z. B. Christian Huygens (geb. 1629, gest. 1695) die Kristalle des Islands aus Ellipsoiden, die man durch Drehung einer Ellipse mit einem Axenverhältnis von 1:8 um den kleinen Diameter erhält. Im XVIII. Jahrhundert konstruierte La Hire Kristalle aus dreieckigen Platten, Bergmann und Haüy dagegen aus mannigfaltigen Polyedern. Auf diese Weise wurde den Molekülen eine bestimmte geometrische Form zugeschrieben,

die aber allerdings mit der chemischen Struktur nicht in Zusammenhang sich befand. Wollaston und Amère (XVIII. Jahrhundert) versuchten die chemische Struktur mit der kristallographischen zu verbinden. Diese Ideen entwickelten sich auch im XIX. Jahrhundert und erhielten einen deutlichen Ausdruck in folgenden Worten von Du Bois-Reymond: „Wir sehen schon im Geiste die Strukturchemie der Kristallographie die Hand reichen; wir sehen die Atome mit ihren gezählten Wertigkeiten Räume bestimmter Gestalt ausfüllen, und die Werkstücke zum Baue des Kristalles liefern.“

In diesen Ideen ist, man braucht nur die alten Vorstellungen von besonders großen Kristallmolekülen fallen zu lassen, ebenfalls auch die Idee von der Erhaltung der Kristallstruktur (denn diese ist auch die chemische Struktur) der Moleküle sowohl in flüssigem, als auch in gasförmigem Zustande enthalten, obgleich etwaige direkte Angaben darüber mir nicht zu Gesicht gekommen sind¹⁾. Zugleich mit den erwähnten materialistischen Anschauungen von der Kristallstruktur der Moleküle im XIX. Jahrhundert begannen Ansichten mit einem energetischen Anstrich sich zu entwickeln, es wurden nämlich Meinungen von der Vektorialität der Molekularkräfte laut. Am deutlichsten wurde diese Hypothese der Vektorialität der Molekularkräfte von Graßmann (1829—1833) ausgesprochen, die aber leider in volle Vergessenheit geriet. W. J. Wernadssky lenkte wieder die Aufmerksamkeit auf diese Arbeit und würdigte dieselbe nach Verdienst in seinem Kristallographiekursus (1903), entwickelte die Ideen und gab ihnen eine Form, die dem derzeitigen Stande der Wissenschaft entsprach.

Von ganz besonderem Interesse ist der Umstand, daß die Gelehrten, die einerseits sich für die Vektorialität der Moleküle im Kristallzustande, die Vektorialität der Molekularkräfte aussprachen, andererseits von einer unendlichen Symmetrie (die Form dieser Symmetrie ist die Kugel) derselben in gasförmigem und flüssigem Zustande sprechen. Dieser Ansicht sind z. B. W. W. Nikitin und teilweise auch Wernadssky (Kristallographiekursus S. 107). Derartige Behauptungen sind, meiner Meinung nach, folgewidrig. Ich betrachte die Moleküle als energetische vektoriale Zentren, die nur bei regelmäßiger Verteilung in großer Anzahl scharf ihre Vektorialität offenbaren.

¹⁾ Vgl. M. L. Frankenheim, Lehre von der Kohäsion.

Mit zunehmendem Dispersitätsgrade, auf welche Weise die Erhöhung hervorgerufen wird, ist nebensächlich, wird die Vektorialität des Systems für unsere Sinnesorgane immer weniger wahrnehmbar, und nur indirekt kann man dieselbe in Flüssigkeiten und Gasen beweisen, ebenso wie in äußerst feinen festen dispersen Systemen.

Otto Lehmann gehört auch zu den Gelehrten, die im „amorphen“ Zustande die Moleküle für anisotrop halten. Den amorphen Körper betrachtet O. Lehmann als „ein Gemisch sehr verschiedenartiger Moleküle“, worauf ich schon hingewiesen habe. Diese Vorstellung von O. Lehmann beruht ebenso wie auch seine originelle Lehre vom Zustande der Materie auf dem Grundsatz: „Verschiedenheit der Eigenschaften beweist Verschiedenheit der Moleküle“. Wenn ich auch vollkommen zugeben muß, daß bei dem heutigen Stande der Wissenschaft zu wenig Beachtung sowohl der Möglichkeit einer polymorphen Umwandlung der Moleküle beim Schmelzen und Verdampfen geschenkt wird, als auch dem Umstande, daß die amorphen Bildungen nicht selten feindisperse Systeme darstellen, welche aus einer oder mehreren unbeständigen polymorphen Kristallvarietäten bestehen, so kann ich doch auf keinen Fall die Allgemeinheit des Lehmann'schen Prinzips mit dem experimentell aufgestellten Grundsatz verbinden: „Die chemischen und physikalischen Eigen-

schaften des Systems sind Funktionen seines Dispersitätsgrades“.

Schluß.

Aus vorliegendem kurzen historischen Abriß geht klar hervor, daß die beiden oben erwähnten Ideen, welche die Grundlage meiner Vektorialitätstheorie der Materie bilden, in längstvergangenen Zeiten entstanden und um 100 bis 200 Jahre alt sind. Ebenso ersieht man aus diesem Abriß, daß die zu Ende des XVIII. und Anfang des XIX. Jahrhunderts herrschende Idee von der Kristallinität amorpher fester Körper zu Ende der 80er und Anfang der 90er Jahre des XIX. Jahrhunderts wieder auflebte, um nachher unter dem Einfluß der Arbeiten von G. Tammann wieder ihre Bedeutung zu verlieren.

Ich bin fest überzeugt, daß jetzt die Entwicklung unserer Ansichten sich in der Richtung der älteren zitierten Ideen verbreitern wird, und daß die Ideen von Fuchs-Tammann aufhören werden zu dominieren. Auf jeden Fall sind die Ideen der Gelehrten aus dem Ende des XVIII. und dem Anfang des XIX. Jahrhunderts, für die Moritz Ludwig Frankenheim sein ganzes Leben hindurch voll und ganz eingetreten ist, zu Ende des ersten Jahrzehntes des XX. Jahrhunderts wieder aufgelebt auf dem Boden der Lehre von den dispersen Systemen.

St. Petersburg, Dezember 1909.

Zur Frage der Untersuchungsmethoden kapillarchemischer Probleme.

Von P. Pawlow, Odessa.

(Eingegangen am 10. September 1910)

1. Bei der Untersuchung der kapillarchemischen Probleme, speziell des Gleichgewichts der dispersen Systeme, benutzen die Theoretiker, sowie auch die Experimentatoren die Begriffe des Oberflächendrucks, der Oberflächenspannung und der Oberflächenenergie¹⁾.

Nicht ohne Interesse erscheint daher der Versuch P. P. von Weimarn's, die Gültigkeit der mit Hilfe des Begriffs des Oberflächendrucks erhaltenen Ideenergebnisse in Zweifel zu stellen²⁾.

¹⁾ Siehe H. Freundlich, Kapillarchemie, und Wo. Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie.

²⁾ Koll.-Zeitschr. 6, 37 (1910).

Indem von Weimarn den Kapillardruck bei Körnern von verschiedenem Dispersitätsgrade verglich, verfiel er auf den Gedanken, daß die feinen Körner eine höhere Schmelztemperatur haben müssen, als die groben. Da aber die Versuche das Entgegengesetzte beweisen, so gab der Widerspruch zwischen den Versuchen und den theoretischen Ausführungen von Weimarn den Anlaß, die Methode des Kapillardrucks als nicht anwendbar bei Untersuchungen anzusehen³⁾.

³⁾ Ibid. Auch Journ. Soc. phys. Chem. Russe 42, 650 (1910).