

die uns die Techniker und die Zeitungen und die öffentliche Meinung vorschlugen, waren immer die falschen. Also vertrauen wir hier auf die Zukunft und sagen wir uns, dass bis jetzt noch nie eine Substanz in reiner Form dargestellt worden ist, die nicht eine erhebliche Verwendung gefunden hätte. Wo die Verwendung des Calciums liegt, das kann man schon ungefähr daraus entnehmen, dass es ein gutes Reduktionsmittel ist, ein Reduktionsmittel, das nach geschעהener Operation keine alkalischen

Laugen hinterlässt. Möglicherweise kommen dazu noch die Verwendungen, die die meisten neuen Metalle gefunden haben, nämlich in der Metallurgie als Legierungen. Die einzige Bedingung für eine grosse Verwendung scheint mir die zu sein, dass man das Metall billig genug macht, und da das Rohmaterial sehr wenig wert ist und die Stromausbeute sich günstig stellt, so glaube ich auch, dass Calcium in grossen Quantitäten und zu sehr mässigen Preisen in den Handel kommen wird.

### Diskussion.

Zweiter Vorsitzender: Ich darf vielleicht, nachdem ich den Vorredner zu seinem ganz bedeutsamen Erfolg beglückwünscht habe, hinzufügen, dass Herr Poulenc in Paris, der in Kenntnis gesetzt war von der bevorstehenden Mitteilung des Herrn Direktor Rathenau, eine Probe der Legierung von Aluminium und Calcium mit einem Calciumbetrage von 95% hierher gesandt hat und mitteilte, dass die Verwendung in erster Linie bei der Stahldarstellung Aussicht hat. Beim Abkühlen von gegossenem Stahl bilden sich bekanntlich Blasen, und diese Blasen bestehen aus Kohlenoxyd, aus Stickstoff und aus Wasserstoff. Nun kann das Kohlenoxyd beseitigt werden durch einen Zusatz von Aluminium, das ja bekanntlich Kohlenoxyd unter Bildung von Sauerstoff zerlegt. Aber Wasserstoff und Stickstoff bekommt man in dieser Weise nicht fort, und nun denkt sich Herr Poulenc, dass ein Zusatz von Calcium zu dem verwendeten Aluminium auch Wasserstoff und Stickstoff fortschaffen wird, weil durch Calcium — und das ist eine ganz besondere Eigenschaft des Calciums — sowohl Wasserstoff wie Stickstoff gebunden werden. Aber vielleicht wissen Sie, Herr Direktor, noch des näheren und besseren darüber.

Dr. Rathenau-Berlin: Ich weiss nichts Näheres, Herr Geheimrat. Ich habe von diesem Poulencschen Verfahren nur theoretische Kenntnis. Wir haben es ausprobiert und dabei grössere Quantitäten von Legierungen nicht bekommen. Diese minimalen Quantitäten waren auch nicht hochprozentige, und mir scheint auch die kleine Probe, die hier vorliegt, noch nicht eigentlich die technische Darstellung zu beweisen.

Aber Sie (zum Geheimrat Prof. Dr. van't Hoff) sagten mir, dass eine grössere Probe von  $\frac{1}{2}$  kg etwas niedrigprozentiger Legierung zu erwarten steht.

Zweiter Vorsitzender: Ja, ich hoffe, die Probe morgen vorzeigen zu können. Mir wurde  $\frac{1}{2}$  kg 25prozentiger Legierung zugesandt.

Prof. Dr. Muthmann-München: Meine Herren! Ich möchte mitteilen, dass man diesen Versuch, Calcium herzustellen, auch im kleinen als Vorlesungsversuch sehr schön ausführen kann. Ich mache das in meinen Vorlesungen. Ich arbeite mit etwa 80 Ampère und 15 bis 20 Volt, habe ein kupfernes Oefchen von höchstens etwa  $\frac{1}{2}$  Liter oder von 150 bis 200 ccm Inhalt, und verwende als Kathode einen Eisenstift, mit dem die Oberfläche des geschmolzenen Elektrolyten berührt und der allmählich in die Höhe geschraubt wird. Man kann auf diese Weise in ganz kurzer Zeit relativ grosse Quantitäten Calcium darstellen. Wir haben vorige Woche noch an einem Vormittage 600 g Calcium gewonnen. Als Elektrolyt verwenden wir ein Gemenge von  $\frac{2}{3}$  Chlorcalcium und  $\frac{1}{3}$  Fluorcalcium. Der Versuch eignet sich sehr als Vorlesungsversuch, ist in kurzer Zeit durchzuführen, auch das Einschmelzen geht sehr bequem von statten, und man bekommt ein sehr schönes, reines, weisses Metall nach dieser Methode.

Zweiter Vorsitzender: 60 g, sagten Sie?

Prof. Dr. Muthmann-München: 600 g in vier Stunden.

Herr Privatdozent Dr. Eduard Jordis-Erlangen:

### NEUE GESICHTSPUNKTE ZUR THEORIE DER KOLLOIDE.

M. H.! Graham hat in einer Arbeit<sup>1)</sup>, die zwar nicht die erste<sup>2)</sup> auf diesem Gebiete ist,

aber die bekannteste und durch sorgfältige Beobachtungen ausgezeichnet, die Kolloide als eine Welt für sich den Kristalloiden gegenübergestellt; ja, er ging so weit, zu behaupten, die wissenschaftliche Forschung müsse sich ebenfalls dementsprechend in zwei getrennte Gebiete

1) Phil. Trans. 151, 183 bis 224 (1861).

2) Dubrunfaut 1834 siehe Leplay, Mon. scient. 30, 1404 (1887).

teilen. Dieser scharfen Trennung widersprechen seine eigenen, in der gleichen Arbeit (S. 223) niedergelegten Erfahrungen, die ihn zu dem Schluss nötigen, die Natur kenne keine sprunghaften Unterschiede. Auch lag der Grund, der ihn zur Betonung einer solchen Trennung verführte, weniger in den Tatsachen, als in philosophischen Spekulationen. Er glaubte, in den Kolloiden die Vertreter der organisierten Welt den Kristalloiden als denen der unorganisierten gegenüberstellen zu können. In dieser Weise ausgedrückt, war das nun zwar falsch, aber der Irrtum Grahams hat doch bis in unsere Tage bewirkt, dass man die Kolloide a priori als etwas Geheimnisvolles und Gegebenes ansah, auf das die gewöhnlichen chemischen Grundsätze und Anschauungen nicht angewendet werden könnten. Man hat daher immer ihr Verhalten untersucht, über das wir recht genau unterrichtet sind. Zu einer einheitlichen theoretischen Auffassung konnte man aber auf diesem Wege nicht gelangen; wie denn auch noch jede bisher aufgestellte Theorie alsbald mit gewichtigen Gründen bekämpft wurde, weil sie das Problem regelmässig nur zum Teil umfasste.

Merkwürdigerweise gibt nun Graham selbst den Weg an, der zum Ziele führt! Am Schluss seiner Arbeit (S. 224) schreibt er nämlich, die genaue Erforschung der osmotischen Erscheinung werde auch die Aufklärung über die Kolloide bringen. In der Tat bauen sich nun meine Anschauungen, die ich Ihnen hier kurz entwickeln möchte, auf den Theorien der Lösungen auf. Sie finden die genauen Belege und Einzelausführungen in den Berichten der physikalisch-medizinischen Societät in Erlangen vom Jahre 1904, in denen ich einen Vortrag über den Gegenstand ausführlich erscheinen lasse.

Da die bisher fast ausschliesslich gepflegte Forschung über das Verhalten der Kolloide immer zu toten Punkten geführt hat, so habe ich mir die Frage nach der Entstehung der Kolloide gestellt. Ihre Beantwortung lehrt das Wesen der Kolloide kennen, aus dem dann ihre Eigenschaften einfach abgeleitet werden können; die gute Kenntnis, die man von den letzteren hat, bietet die nötige Kontrolle.

Ich habe mich dabei zuerst der Monographien über Kolloide von Alfred Lottermoser<sup>1)</sup>, G. Bredig<sup>2)</sup>, Wolfgang Pauli<sup>3)</sup>,

Arthur Müller<sup>1)</sup> und der vortrefflichen Darstellung von Rudolf Höber<sup>2)</sup> bedient und daraus meine Gesichtspunkte gewonnen. Danach verglich ich die Originalliteratur, in der ich zu meiner Verwunderung nicht nur die Beweise für meine Anschauungen überall, sondern auch einzelne meiner von mir unabhängig gewonnenen Gesichtspunkte bereits ausgeführt vorfand. Diese früheren Ansichten sind aber, trotzdem sie aus Experimentaluntersuchungen abgeleitet sind, scheinbar niemals recht beachtet worden, weil so viele Forscher mit vorgefasster Meinung an den Gegenstand herangingen.

In meinen Erörterungen beschränke ich mich auf anorganische Kolloide aber nur aus einem praktischen Grunde! Von ihnen kennt man wenigstens die Komponenten und die Art der Darstellung. Von den organischen Kolloiden, den Leimstoffen u. s. w., kennt man weder Darstellung, noch Konstitution, und von den organisierten nicht einmal die Eigenschaften, über die fast jeder Autor anderer Meinung ist. Alle diese Klassen müssen ja gemeinsame Eigenschaften besitzen. Rationeller ist es aber, erst den einfachsten Fall zu erforschen, ehe man kompliziertere heranzieht.

Die Kolloide entstehen nun aus Lösungen von Kristalloiden durch einfache, wohlbekannte chemische Reaktionen, wie doppelte Umsetzung, Reduktion, Einwirkung von Schwefelwasserstoff und dergl. Bei all diesen Reaktionen erwartet man eigentlich etwas anderes; die aufgestellten Gleichungen ergeben Produkte mit Eigenschaften, welche die Kolloide nicht zeigen. Man nimmt infolgedessen an, die erwarteten Stoffe entstünden zwar, aber in allotroper Modifikation, eben in kolloidaler Form.

Diese Schlussweise macht die Voraussetzung, dass die in den Reaktionsgleichungen enthaltenen Annahmen richtig seien. Merkwürdigerweise sind diese scheinbar nie näher geprüft worden! Und doch liegt der andere Schluss so nahe, dass, weil die erwarteten Produkte nicht entstehen, die Gleichung falsch sein muss! Prüft man nun die einzelnen Fälle daraufhin, so zeigt sich in der Tat, dass die Reaktionen ganz anders verlaufen, als angenommen wird. Dann ist es aber nicht wunderbar, wenn auch anders geartete Dinge entstehen.

Unter den bekannten Kolloiden findet man ausser dem Silber kein einwertiges Element, sondern nur mehrwertige; ferner ist keines, ausser dem Silber, eine ausgesprochene Basis oder Säure, vielmehr können alle anderen als

1) Ahrens Samml. chem. u. chem.-techn. Vorträge 6, 161 bis 240 (1901).

2) Anorgan. Fermente, Habilitationsschrift. Leipzig 1901.

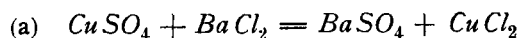
3) Der kolloidale Zustand und die Vorgänge in der lebendigen Substanz. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1902.

1) Die Theorie der Kolloide. Deuticke, Leipzig-Wien 1903.

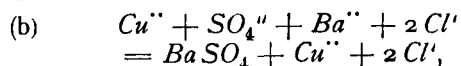
2) Physikalische Chemie der Zelle und der Gewebe. 5. bis 10. Kapitel. Engelmann, Leipzig 1902.

Kation, wie als Anion, hier als Oxyde, Salze bilden; einzelne sind überhaupt unfähig, elementare Ionen zu geben. Wiederum mit Ausnahme des Silbers<sup>1)</sup> erleiden alle Salze dieser Elemente Hydrolyse in ihren wässrigen Lösungen, die daher sauer oder alkalisch reagieren. Es ist also nötig, den Zustand der Lösungen zu untersuchen, in denen Kolloide entstehen.

Dabei zeigt sich, dass hier eine besondere Art von Hydrolyse vorliegt. Während nämlich bei Wismut- und Antimonsalzen die Säure und das gelöste Salz im Gleichgewichtsverhältnis stehen, derart, dass es nicht möglich ist, die Säure abzustumpfen, ohne dass Hydroxyde ausfallen, ist das bei den anderen Lösungen nicht so; diese kann man, zuweilen genau, neutralisieren, wie es fast alle Darstellungsmethoden, besonders für Reduktionen, vorschreiben. Man kann ferner in den sauren Wismut- und Antimonlösungen weiteres Hydroxyd nicht lösen, wohl aber in den anderen sauren Lösungen. Eisenchlorid z. B. löst noch 18 Äquivalente  $Fe(OH)_3$  auf<sup>2)</sup>. In solchen Flüssigkeiten finden also Vorgänge statt, die nicht mehr durch einfache, d. h. umkehrbare Gleichgewichtsbeziehungen untereinander verknüpft sind. Das ist aber die Voraussetzung für die Gültigkeit jeder anorganischen chemischen Gleichung. Schreibt man z. B.:



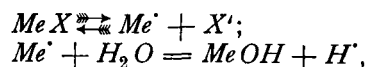
oder in Ionen:



so sind, absolut betrachtet, beide Gleichungen falsch. Denn in den reagierenden Lösungen sind, ausser  $Cu^{++}$ ,  $SO_4^{--}$ ,  $Ba^{++}$  und  $Cl'$ , noch eine Menge andere, aus diesen Ionen weiterhin gebildete Stoffe enthalten, z. B.  $Cu^+$ ;  $Cu(OH)$ ,  $Cu(OH)_2$ ;  $HSO_4'$ ,  $H_2SO_4$ , ferner absorbierte Luft und Kohlensäure, gelöste Glasbestandteile u. s. w., so dass alles in allem einige 30 bis 40 verschiedene Dinge in jeder einfachen Lösung vertreten sind. Praktisch genügt die Gleichung aber trotzdem, weil aus den hier in Betracht kommenden Ionen nur durch umkehrbare Reaktionen andere Produkte gebildet werden. Wenn also  $Ba^{++}$  oder  $SO_4^{--}$  aus der Lösung fortgenommen wird, bildet es sich aus diesen Produkten zurück, und das Resultat ist so, wie es die Gleichung angibt. Sobald aber diese Gleichgewichte nicht mehr bestehen, stimmen auch die Gleichungen nicht mehr, und das ist

der Fall bei den zu Kolloiden führenden Reaktionen.

Wenn z. B. Metallsalzlösungen sauer reagieren, infolge der Hydrolyse, nach dem Schema:



so muss ja stets gleichzeitig ein Hydroxyd gebildet werden. Die Hydrolyse kann sehr stark werden! Aluminiumacetat z. B. gibt beim Kochen mindestens 95% freie Essigsäure<sup>1)</sup>. Wo bleibt nun aber das Hydroxyd, das ja nicht, wie bei Wismut und Antimonsalzen, ausfällt? Darauf haben die Beobachtungen des Herrn Hensgen<sup>2)</sup> eine unerwartete Antwort ergeben. Schon bei Kupfersulfat, bei dem ja die Hydrolyse relativ gering ist, entstehen in der Lösung beim Stehen Differenzen von vielen Prozenten im Verhältnis  $Cu:SO_4$ , das nicht mehr 1:1 ist, sondern bis zu 0,5:1 herabsinken kann. Das fehlende Kupfer ist, wie mir Herr Hensgen brieflich mitteilte, an den Glaswänden der Gefässe mikroskopisch, wie chemisch nachweisbar; auch seien frische Lösungen trübe, wie ein durchtretender Lichtstrahl zeige. Uebrigens sind die meisten Lösungen getrübt, wie es schon Soret<sup>3)</sup>, Spring<sup>4)</sup>, Picton und Lindner<sup>5)</sup> gefunden haben. Solche Lösungen enthalten also schon suspendierte Teilchen, sei es Staub, sei es, dass sie schon zum Teil kolloidal sind. Daraus erklärt sich auch, warum bei Fällungen, z. B.  $BaSO_4$ , Teile der Komponenten mitgerissen werden und warum dies nicht geschieht, wenn man vorher stark ansäuert, also die Suspension löst, oder alles als Hydroxyd u. s. w. ausfällt und nach der  $BaSO_4$ -Fällung mit Säure wieder auflöst.

Der erste Gesichtspunkt, den man gewinnt, ist also der, dass schon in den Ausgangslösungen tiefgreifende Veränderungen vorliegen, infolge irreversibler Vorgänge, dass die Kolloide darin schon zum Teil vorgebildet sind und dass die gewöhnlichen Reaktionsgleichungen mit ihren stillschweigenden Voraussetzungen hier versagen.

Den zweiten Gesichtspunkt gewann ich aus meinen Untersuchungen am Kieselsäuresol, die mir zeigten, dass reine Kieselsäure überhaupt kein Kolloid ist. Beim Studium der Original-Literatur zeigte sich dasselbe bei allen gut untersuchten Solen. Namentlich Grahams Arbeiten sind dafür sehr wertvoll; viele neuere Autoren auf diesem Gebiet vermeiden ja quanti-

1) Diese Ausnahmestellung des Silbers ist auffallend. Man sollte schliessen, dass also auch Silbersalze hydrolysiert sind und weiterhin auch die Erdalkali- und Alkalisalze. Andeutungen darüber liegen vor. Vergl. meine ausführliche Publikation.

2) Graham l. c. 208.

1) Graham l. c. 208.

2) Journ. f. prakt. Chemie 63, 554 bis 562 (1901).

3) Compt. rend. 69, 1192 (1869).

4) Bull. de l'Acad. roy. de Belgique 1899, 174 bis 191.

5) Journ. Chem. Soc. 61, 152 ff. (1892).

tative Analysen scheinbar grundsätzlich! Graham aber gibt die Menge Säure, Alkali u. s. w. an, die bei der Gerinnung noch in der Flüssigkeit vorhanden war. Er findet immer das auffallende Verhältnis von 1 Äquivalent Säure oder Basis zu 25 bis 30 Äquivalenten Kolloid. Daraus folgt: Reine Stoffe bilden keine Sole. Der Solzustand besteht nur, wenn neben dem Kolloid eine gewisse Mindestmenge eines „Solbildners“: Alkali, Säure, organische Substanz und dergl. vorhanden ist. Die Entfernung des Solbildners durch physikalische oder chemische Mittel führt zur Gelbildung.

Sie werden nun auf die Metall-Lösungen des Herrn Bredig hinweisen, bei denen ja reines Metall unter destilliertem Wasser kathodisch zerstäubt wird, folglich keine Solbildner vorhanden sein können. Das ist aber dennoch der Fall! Selbst frisch destilliertes und kohlenstoffsaures Wasser ist nicht absolut rein. Denn, abgesehen davon, dass es Staub enthält<sup>1)</sup>, muss es unbedingt in ein Glasgefäß hineindestilliert werden und löst davon Spuren, d. h. Alkali, auf. Die reinen Drähte enthalten vom Schmelzen her geringe Mengen Fremdstoffe, unter anderem kohlenstoffhaltige. Die Drähte werden beim Einspannen und Herrichten mit der Hand berührt, wodurch sie Salze und Fette annehmen. Während des Versuches selbst fällt unausgesetzt Staub in die Schale mit Wasser, das zudem Luft enthält oder absorbiert. Bei der Zerstäubung findet Elektrolyse statt und Bildung eines Lichtbogens; in diesem wird die absorbierte Luft zu Stickoxyden verbrannt und ebenso die organische auf und im Metall und Wasser befindliche Substanz verändert. Alle genannten an sich ja ungemein geringen Fehlerquellen ergeben nun gerade recht kräftige Solbildner, besonders die organische Substanz<sup>2)</sup>. Berechnet man z. B. für das Platinsol mit einem Durchschnittsgehalt von 71,6 mg Platin im Liter<sup>3)</sup> unter der Annahme, dass 28 Äquivalent Solbildner auf 1 Äquivalent vierwertiges Platin, wie bei Grahams Versuchen, nötig sind, die erforderliche Menge als Natrium, so findet man 1,2 mg im Liter. Da nun hier aber eine grössere Zahl Solbildner vorliegen, ist diese geringe Menge sicher vorhanden. Zudem betont Bredig selbst, dass Zusatz einer Spur Alkali<sup>4)</sup>, d. h. Vermehrung des Solbildners, die Goldlösung haltbarer macht und dass aus Platinsol durch konzentrierte Säure nicht alles Platin ausgefällt wird<sup>5)</sup>. Ein Teil ist also durch

Alkali<sup>1)</sup>, ein Teil durch Säure im Solzustand erhalten und letzterer wird von Säuren nicht gefällt.

Von diesen Bredigschen Solen mit 0,01% Gehalt führt eine stetige Reihe mit steigender Konzentration und Beständigkeit bis zu den Solen von Paal<sup>2)</sup> und anderen mit bis über 90% Gehalt und vielen Prozent Solbildner. Ohne diese gibt es aber kein Sol.

Drittens ist zu beachten, dass alle Kolloide amphotere Stoffe sind, die als Basis, wie als Säure Salze bilden, d. h. den Kationen und Anionen analog reagieren können. Haben sie Kationencharakter, so werden sie von Anionen, und von Kolloiden mit Anionencharakter gefällt und wandern unter dem Einfluss eines elektrischen Stromes zur Kathode. Haben sie Anionencharakter, so tritt das Umgekehrte ein. Infolgedessen kann sich dasselbe Kolloid selbst ausfällen, wenn man sein alkalisches und sein saures Sol mischt. Gewöhnlich liegen alkalische Sole vor, in denen das Kolloid also Anion ist; das liegt aber nur an der Art der Darstellung.

Eine notwendige Folge des amphoteren Charakters ist die sogen. Adsorption, die durch die klassischen Arbeiten van Bemmelen<sup>3)</sup> wohl bekannt ist. Angenommen, ein reines Gel werde in eine Salzlösung gebracht! Entsprechend seiner amphoteren Natur muss das Gel sowohl mit den Anionen, als den Kationen reagieren, und zwar, da eine Eigenschaft gewöhnlich überwiegt, mit der einen Ionenart reichlicher. Der vorher neutrale Elektrolyt wird dann sauer oder basisch reagieren. Die Menge der adsorbierten Ionen steht offenbar im Verhältnis zu ihrer Anzahl, d. h. zur Konzentration der Lösung und muss mit derselben steigen und fallen. Die erste Adsorption muss natürlich die heftigste und reichlichste sein, da sie gewissermaßen zur Bildung des undissociierten Anteils führt, dem die Adsorptionsverbindung entspricht. Mit der Konzentrationsänderung steigt oder fällt nur die Dissociation dieses Anteiles. In reines Wasser gebracht, gibt die Adsorptionsverbindung daher Elektrolyte ab. Man hat also die genaue Analogie zu einem dissociierenden Elektrolyt, bei dem ja auch stets ein mit der Konzentration wechselnder undissociierter Anteil bestehen bleibt.

Wenn nun ein reines Gel aus einem Elektrolyten Ionen an sich reisst, so muss notwendigerweise auch jedes in einer Lösung ausfallende Gel solche bei sich behalten. Diese sind aber keine Verunreinigung, wie vielfach geglaubt

1) W. Spring l. c. 189.

2) In den Solen wachsen Pilze, also ist organische Substanz darin.

3) Zeitschr. f. physik. Chemie **31**, 273 (1899).

4) Anorganische Fermente, S. 26; Gelatine, S. 34; Zeitschr. f. physik. Chemie **37**, 323 (1901).

5) Zeitschr. f. physik. Chemie **31**, 272 (1899).

1) J. C. Blake, Americ. Journ. of science [4] **14**, 431 u. 432 (1903); Zeitschr. f. Elektrochemie **10**, 128 Ref. (1904).

2) B. B. **35** (1902); **37** (1903).

3) Zeitschr. f. anorg. Chemie **13** (1897); **18** (1898); **20** (1899); **23** (1900); **30** (1902).

wird, sondern durchaus konstitutiv und lassen sich daher auch so sehr schwer auswaschen.

Der vierte Gesichtspunkt ist folglich der, dass Kolloide Reaktionen chemischer und physikalischer Art zeigen, die nur dem Grade, nicht der Art nach von denen der Kristalloide verschieden sind. So ist auch die Gelbildung aus dem Sol ein regulärer chemischer Vorgang, wie ich an vielen Beispielen in der genannten Veröffentlichung nachweise. Entweder liegt eine Neutralisation z. B. durch das Alkali des Glases oder die Kohlensäure der Luft vor, oder eine doppelte Umsetzung oder eine direkte Fällung durch ein Ion, wobei die Hydrolyse der Reagentien sehr stark mitwirkt.

In manchen Fällen gelingt es, durch Entfernung des wirksamen Teiles, z. B. der Kohlensäure oder des Schwefelwasserstoffes durch einen reinen Luftstrom, den Solzustand wieder herzustellen.

Um die Analogie mit den chemischen Verbindungen zum Ausdruck zu bringen und zugleich die Sonderart anzudeuten, werde ich künftighin den Ausdruck: „kolloidale Verbindung“ benutzen.

Die genannten Gesichtspunkte gestatten nun, die Kolloide sehr einfach aufzufassen, wie ein Beispiel erläutern mag. Aus einer  $\frac{1}{20}$  mol  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ -Lösung möge durch Vermischen mit  $\frac{2}{20}$  mol  $\text{HCl}$  gerade 1 Mol Kieselgel abgeschieden werden. Dann wird dieses eine bestimmte Menge  $\text{Na}$  und  $\text{Cl}$  enthalten und daneben eine Kochsalzlösung neben freier Salzsäure entstanden sein, weil Kieselgel mehr  $\text{Na}$  als  $\text{Cl}$  zurückhält. Zum gleichen Ergebnis wird man offenbar auch gelangen, wenn man  $\frac{1}{2}$  Mol  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  und  $\frac{1}{2}$  Mol  $\text{SiOCl}_2$ , je in 20 Liter Wasser löst und die Lösungen nachher mischt. Dann sind durch Hydrolyse in beiden Fällen die Verbindungen so zerlegt worden, dass<sup>1)</sup> einerseits  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{NaOH}$  und etwas unzersetztes  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , andererseits  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{HCl}$  und etwas weniger  $\text{SiOCl}_2$  entstanden ist. Nach der Mischung liegt dann ein Kieselgel vor, das  $\text{Na}$  und  $\text{Cl}$  enthält neben einer Lösung von  $\text{NaCl}$  und freier Salzsäure, also dasselbe wie vorher. Und endlich bildet sich wieder derselbe Zustand aus, wenn 1 Mol reines Kieselgel in 40 Liter Wasser gebracht und 2 Mol  $\text{NaCl}$  zugegeben werden. Man muss also von beiden Seiten, vorausgesetzt, dass nicht durch Polymerisierung oder andere Nebenreaktionen Verwickelungen entstehen, durch Aufbau, wie durch Abbau zu demselben Zustand kommen.

Und da sich nun ein Sol vom Gel nur durch die Gegenwart eines Solbildners, d. h. in unserem Beispiel einen gewissen Ueberschuss von Alkali oder Säure unterscheidet, kann man

für dieses die gleichen Ueberlegungen anstellen, nur muss man als Lösungsmittel nicht Wasser, sondern eine verdünnte Lösung von Alkali oder Säure annehmen.

Die Kolloide, Gele und Sole sind also ganz normale Produkte der Dissociation und Hydrolyse in wässriger Lösung und lassen sich aus der Theorie der Lösungen durchaus ableiten. Die Kolloide können danach gar nicht anders sein, als sie sind; die Theorie sagt sie genau so voraus, wie sie sind.

Die Kolloide besitzen indessen unleugbare, auffallende Unterschiede gegenüber gewöhnlichen Stoffen und Lösungen, die mit den bisher entwickelten Anschauungen noch nicht erklärt werden. Aber auch hier kann man sich einfache Vorstellungen bilden.

Echte Lösungen gestatten für den gelösten Stoff die Anwendbarkeit der Gasgesetze, so dass die Annahme, dieser befinde sich innerhalb der Lösung in Gasform, gestattet ist. Darin liegt auch an sich keine Schwierigkeit! Sehen wir doch, dass jede wässrige Lösung Gase enthält, die, für gewöhnlich unbemerkt, erst in die Erscheinung treten, wenn sie als Gasblasen, z. B. beim Erhitzen, entweichen. Sie bilden dabei eine Oberfläche gegen die Flüssigkeit aus, innerhalb deren sie sich bisher befanden; während sie also vorher damit eine gemeinsame Oberfläche, d. h. gleiche Oberflächenspannung besaßen, haben sie nunmehr eine abweichende Oberflächenspannung erhalten. Auch zwei Flüssigkeiten bilden gegeneinander Oberflächen, wenn sie verschiedene Oberflächenspannungen haben; werden diese gleich, wird eine gemeinsame Oberfläche und eine homogene Flüssigkeit gebildet.

Was so für zwei Aggregatzustände gilt, kann man auch auf den dritten anwenden. Auch feste Stoffe können gleiche Oberflächenspannung mit einer Flüssigkeit besitzen; sie werden dann ebenfalls keine Oberfläche gegen die Flüssigkeit ausbilden, vielmehr in der Flüssigkeit dieselbe Rolle spielen, wie irgend ein beliebiges Teilchen der Flüssigkeit selber. Ihre Natur als fester Körper werden sie dabei natürlich nicht aufgeben<sup>1)</sup>; auf sie wirken aber innerhalb der Flüssigkeit, mit Ausnahme der Schwerkraft, von allen Seiten gleiche Kräfte ein. Sind sie nun klein genug, so wird die Schwerkraft nicht genügen, die Reibung zu überwinden und die Teilchen zu Boden zu ziehen<sup>2)</sup>.

Ich betrachte also fünftens die kolloidalen Suspensionen als feste Teilchen, die mit der

1) P. Cholodnijk, Phys. chem. Centralbl. 1904, 125, R. 270.

2) In jeder echten Lösung, z. B. eines Schwermetallsalzes, muss ja das einzelne Salzteilchen an sich spezifisch schwerer sein als die Flüssigkeit; dennoch schwebt es!

1) Schematisch!

Flüssigkeit gleiche Oberflächenspannung haben, oder doch gegen sie keine Oberfläche ausbilden. Diese Anschauung und zum Teil die folgenden Konsequenzen, sind schon von anderer Seite, namentlich von Bredig<sup>1)</sup>, aber auf anderem Wege und in anderer Ableitung ausgesprochen worden; hier sind sie notwendige Folgerungen aus den vorstehenden Voraussetzungen, besonders aus der Gegenwart der Solbildner.

Aus dieser Anschauung folgt ferner ohne weiteres, dass die Gasgesetze auf die Sole nicht angewendet werden können. Indessen hat jedes Gel eine geringe Löslichkeit, so dass ein kleiner Teil sich in echter Lösung befindet.

Auch die Gelbildung erklärt sich nunmehr! Hat man ein saures Sol, z. B. das salzsaure der Kieselsäure, und neutralisiert vorsichtig, so fällt, ehe der Neutralisationspunkt erreicht ist, das Gel aus. Hat man es in alkalischer Lösung, wie im gewöhnlichen dialysierten Kiesel-sol, so fällt das Gel ebenfalls, wenn man mit Säure vorsichtig versetzt, ehe die Lösung neutral wird. Da dem Vorgang die Ionenreaktion einer Neutralisierung zu Grunde liegt, so muss die elektrische Ladung dabei eine Rolle spielen. Erinnert man sich nun des Lippmannschen Phänomens, bei der die Oberflächenspannung mit der elektrischen Ladung zu- oder abnimmt, insbesondere durch ein Maximum geht, so wird man sich vorstellen dürfen, dass auch hier der chemisch in keinem einfachen stöchiometrischen Verhältnis stehende Betrag des Solbildners diejenige elektrische Ladung vermittelt, welche nötig ist, damit keine Oberfläche gegen die übrige Flüssigkeit gebildet wird. Kommen also Ionen mit ihrer Ladung hinzu, dann ändert sich die Oberflächenspannung so, dass die Oberfläche gegen die Flüssigkeit gebildet wird und der Gel entsteht. Dieser Punkt kann, wie gesagt, von zwei Seiten erreicht werden; dazwischen muss offenbar das Maximum liegen. Er kann, muss aber nicht, mit dem Maximum zusammenfallen.

Weiter folgt, dass jedes Kolloid, wenigstens im Solzustand, weil, wie ich nachgewiesen habe, der Gehalt an solbildendem Elektrolyt konstitutiv ist, auch eine elektrische Ladung haben und also Anion oder Kation sein muss. Kolloide wandern also keineswegs an sich zur Anode, wie man manchmal lesen kann, sondern nur, wenn sie von der Darstellung her negative Ladung tragen, z. B. durch Alkali kolloidal gelöst sind. Auch kann dasselbe Sol, wie z. B. Ferrihydrat<sup>2)</sup>, nebeneinander beide Formen des Kolloids enthalten, die dann aneinander vorbei je zu ihrer Elektrode hinwandern, oder

sich unterwegs gegenseitig ausfällen<sup>1)</sup>. Uebrigens dürfte die Beobachtung Hittorfs, dass, ausser in den praktisch nicht hydrolysierten Alkalisalzlösungen, Membrane in Elektrolyten zwei Anteile anzeigen, auf ähnlichen Ursachen beruhen<sup>2)</sup>.

Bildet nun ein Kolloid eine Oberfläche gegen die Flüssigkeit aus, so erscheint es in der charakteristischen Gestalt des Gels, über die wir durch van Bemmelen<sup>3)</sup>, Quincke<sup>4)</sup>, Bütschli<sup>5)</sup> u. a. gut unterrichtet sind, und die sich so wesentlich von der gewöhnlichen festen Form unterscheidet. Darin liegt auch wohl ein Anlass zu Grahams Antithese! Aber der Gegensatz von „kristalloid“ ist durchaus nicht „kolloid“, sondern „amorph“!

Ich betrachte also sechstens die Kolloide als amorphe Körper und knüpfe damit an eine Arbeit von Johann Nepomuk Fuchs vom Jahre 1833 an<sup>6)</sup>, in welcher dieser mit Recht darauf hinweist, dass alle Reaktionen durch einen amorphen Zustand hindurchführen müssen, weil sonst nicht fassbar wäre, wie kristallisierte Stoffe in ganz andere Formen abweichender Zusammensetzung übergehen könnten. Folglich ist der amorphe Zustand derjenige, den alle Stoffe annehmen können. Einige gehen daraus in den kristallinen über, andere, wie die Kolloide, verharren in ihm.

Wenn man von kristallinisch spricht, so denkt man vor allem an feste Körper. Wie aber die flüssigen Kristalle<sup>7)</sup> zeigen, können auch Flüssigkeiten gesetzmässige Anordnung im Raum einnehmen. Doch gilt die Regel, dass der kristallinische Zustand mehr im festen Zustand, der amorphe mehr im flüssigen und gasförmigen vertreten ist. Dass aber auch im Gaszustand Kristalle bestehen können, zeigt jede Lösung optisch aktiver Stoffe, z. B. Zucker, deren optische Eigenschaft ja nur von dem gelösten Stoff herrührt. Und tatsächlich erleiden ja die optisch aktiven Teile keine Dissociation, d. h. Zerlegung durch das Lösungsmittel.

Der kristallinische Zustand legt nun den Stoffen den Zwang einer bestimmten räumlichen Anordnung auf, durch den die Art und Menge der Komponenten genau bestimmt ist. Daher ist jede Kristallisation ein auswählender Vorgang, derart, dass aus Laugen weitgehend veränderter Zusammensetzung stets der gleiche Kristall von

1) J. C. Blake, Zeitschr. f. Elektrochemie **10**, 128 Ref. (1904); Amer. Journ. of science [4] **14**, 433 (1903).

2) Pogg. Ann. d. Phys. [4] **9**, 243 bis 247 (1902).

3) L. c., ferner Recueil des travaux chimiques des Pays.-Bas **7**, 37 bis 118 (1888).

4) Pogg. Ann. d. Phys. [4] **7**, (1902); **9** (1902).

5) Zeitschr. f. physik. Chemie **35**, 510 Ref. (1900).

6) Schweigger-Seidel, Jahrb. d. Chemie u. Physik **7**, 418 bis 434 (1833).

7) R. Schenk, Pogg. Ann. d. Phys. [4] **9**, 1053 bis 1060 (1902).

1) Anorganische Fermente, S. 14 f., daselbst Literatur.

2) Coehn, Zeitschr. f. Elektrochemie **4**, 63 (1897).

gleicher Zusammensetzung erhalten wird<sup>1)</sup>. Beim amorphen Zustand fällt aber jeder Zwang fort! Hier sind beliebige Verhältnisse von Komponenten möglich, daher versagen auch die ja an Kristallen gewonnenen stöchiometrischen Begriffe. Dagegen können sich amorphe Gebilde allen äusseren Umständen anpassen. Deshalb lösen sich die meisten Stoffe, indem sie amorphe Zustände einnehmen; daher sind die organisierten Stoffe alle amorph. Man kann also in diesem Sinne Grahams Ausspruch ummodellieren und Kolloide, weil sie amorph sind, als Vertreter der organisierten Welt auffassen.

Da nun, wie gesagt, Elektrolyte, um in Lösung zu gehen, d. h. mit der Flüssigkeit eine gemeinsame Oberfläche einnehmen zu können, den amorphen Zustand annehmen und dabei vielfach ihre Komponenten verändern, oder zum Teil abtossens, d. h. sich dissociieren und hydrolysieren, so ist es einleuchtend, dass man in einer verdünnten Lösung<sup>2)</sup> eines Kolloidbildners das Kolloid schon teilweise oder ganz vorgebildet findet. Nur bemerkt man es für gewöhnlich nicht. Denkt man sich aber die Ionen,

d. h. die Elektrolyte, fort, oder dialysiert man sie fort, so bleibt das Kolloid übrig.

Das Studium der Kolloide muss also, wenn man es von den entwickelten Gesichtspunkten aus betreibt, rückwärts auch die Anschauungen über die Lösungen der Kristalloide fördern, da auch in diesen kolloidartige Produkte vorliegen werden. Vielleicht dass diese die Abweichungen von den Gesetzen verursachen.

M. H.! In diesen Ausführungen habe ich nur die Umriss einer zusammenfassenden Anschauungsweise<sup>1)</sup> geben können, da der Mangel an Zeit ausführliche Erörterungen verbietet. Ich hoffe, gezeigt zu haben, dass man die Kolloide durchaus den übrigen Stoffen und ihren Lösungen einfügen und nach denselben Gesichtspunkten betrachten kann. Alles kann ich damit natürlich auch nicht erklären, zumal quantitative Messungen und quantitative genaue Arbeit gerade auf diesem Gebiet leider nur Ausnahmen sind. Nach dieser Richtung ist vor allem zu arbeiten! Dann werden sich noch sehr wichtige Schlussfolgerungen aus dem Material ziehen lassen.

Erlangen, Chemisches Universitäts-Laboratorium.

1) Dieser Punkt bedarf indessen genauerer Kontrolle, da ich kleine Abweichungen beobachtet habe. Die gewöhnliche Erklärung durch Hohlräume, anhängende Mutterlauge und dergl. genügt dafür nicht, ist aber ein gefährliches, weil so bequemes Argument!

2) Meist wird übersehen, dass Sole nur in starker Verdünnung bestehen, ausser denen von Paal u. a.

1) Aus einem Briefwechsel mit Herrn van Bemmelen habe ich dabei sehr viel Anregungen empfangen, die wesentlich dazu beigetragen haben, meine Ansichten zu klären und zu vertiefen.

### Diskussion.

Privatdozent Dr. Biltz-Göttingen: Ich möchte an den Herrn Vortragenden die Frage richten, wie die Versuche angestellt worden sind, auf Grund deren man auf ein qualitativ wechselndes Wanderungsvermögen des kolloidalen Eisenhydroxydhydrosols zu schliessen hat.

Privatdozent Dr. Jordis-Erlangen: Von Coehn rühren diese Versuche her, der gefunden hat, dass im Eisenhydrosol, das er sehr sorgfältig gereinigt hatte, ein hellroter Bestandteil sich zur Kathode bewegte und ein dunkelroter Bestandteil zur Anode.

Dann sind ganz neuerdings Versuche von Blake gemacht worden mit Goldhydrosol in einem U-Rohr, wobei sich ebenfalls gezeigt hat, dass ein Teil zur Anode wandert, ein Teil zur Kathode, und dass sich schliesslich hier unten diese beiden Teile gegenseitig auflösen. Dann sind Versuche von Hardy gemacht worden, die Ihnen jedenfalls bekannt sein werden, mit Eiweiss, wobei dieselbe Erscheinung ganz genau festgestellt worden ist.

Privatdozent Dr. Biltz-Göttingen: Die Flockenbildung bei der Goldlösung kommt wohl auf eine einfache Sättigungserscheinung heraus,

die dadurch veranlasst wird, dass an der einen Elektrode sich das Gold ansammelt.

Privatdozent Dr. Jordis-Erlangen: Das tut es aber nicht, sondern es wandert von beiden Elektroden nach der Mitte.

Privatdozent Dr. Biltz-Göttingen: Ich möchte noch auf etwas anderes, Prinzipielles aufmerksam machen. Mit der Erklärung, die der Herr Vortragende einführen will, wird man hinsichtlich der Bredigschen Kolloide in Verlegenheit kommen. Diese sind nach ihrer Entstehung, ihrem mangelnden osmotischen Druck und auf Grund ihrer ultramikroskopischen Auflösbarkeit als wahre Suspensionen zu betrachten und werden wohl nur dem herkömmlichen Sprachgebrauch zuliebe als Kolloide bezeichnet. Sie können daher hier nicht ohne weiteres mit den zum mindesten quantitativ von jenen sehr verschiedenen Kolloiden, deren typische Vertreter viele Farbstoffe und Stoffe aus der organisierten Natur sind, auf gleiche Stufe gestellt werden. Jedenfalls erscheint es mir nicht recht verständlich, wie man diese in Suspension befindlichen Metalle als amphotere Elektrolyte bezeichnen kann.

Privatdozent Dr. Jordis-Erlangen: Diese Fragen sind zum Teil schon von Lindner und Picton bearbeitet worden, die in einer sehr schönen und ausführlichen Arbeit nachgewiesen haben, dass wir unter den Kristalloiden Stoffe besitzen, die mikroskopisch sichtbar sind, trotzdem sie sich in echter Lösung befinden, während wir andererseits Kolloide haben, speziell das Kieselsäuresol, die echten Kolloide sind, während sie tatsächlich optisch leer sind, also einen Lichtstrahl nicht polarisieren.

Dann möchte ich ferner die Frage des Vorredners wegen der Bredigschen Kolloide dahin beantworten, dass ich der Ansicht bin, dass von den Kolloiden Paals, die mit dem lysalbinsauren Salz gemacht sind, eine stetige Reihe aufgestellt werden kann bis zu den Bredigschen Lösungen, bei der mit der Abnahme der Solbildner auch gleichzeitig der Gehalt an Metall, d. h. der Gehalt an Kolloiden, sinkt. In den Bredigschen haben wir die reinste Lösung, infolgedessen den geringsten Gehalt an Kolloiden, während wir bei den Kolloiden Paals bis zu 30 bis 40% eines Solbildners, infolgedessen auch 60 bis 80% (ja bis zu 98% beim Silbergel) an Kolloid in der Lösung haben.

Privatdozent Dr. Biltz-Göttingen: Die Kolloide Paals sind nicht als einheitliche Substanzen zu betrachten. Das sind Gemenge von einem eiweissartigen Kolloid (Schuttkolloid) und von fein verteiltem Gold; es ist nun ganz klar, dass wir diese Gemenge so extrem herstellen können, dass einerseits das wahre Kolloid und andererseits noch die wahre Suspension geprüft werden kann.

Privatdozent Dr. Jordis-Erlangen: Das ist ja dann eine stetige Reihe!

Privatdozent Dr. Biltz-Göttingen: Ich möchte Herrn Professor Bredig fragen, ob er nicht seine Anschauung hierüber auseinanderzusetzen geneigt ist.

Dr. Bechhold-Frankfurt a. M.: Meine Herren! Ich freue mich, dass Dr. Jordis auf ganz anderem Wege in einzelnen Punkten zu ähnlichen Resultaten gekommen ist, wie wir. Ich habe am „Institut für experimentelle Therapie“ in Frankfurt a. M. in Gemeinschaft mit Prof. Dr. Neisser und Dr. Friedemann Untersuchungen über Kolloide vorgenommen, und möchte mit Bezug auf die Darlegungen von Dr. Jordis auf einen Punkt unserer Untersuchung eingehen, nämlich auf den Gehalt von Eisenchlorid und Aluminiumchlorid an kolloidalem Eisenhydroxyd, bzw. kolloidalem Aluminiumhydroxyd. Wir sind auf einem ganz eigentümlichen Wege zu unserer Anschauung gekommen. Wir haben Mastix-

trübungen genommen, d. h. Trübungen, welche dadurch entstanden sind, dass man eine alkoholische Mastixlösung in Wasser tropft; man erhält so eine feine Suspension. Es ist bekannt, dass man derartige Trübungen durch Salze ausflocken kann, es ist Ihnen ferner bekannt, dass man diese Ausflockung hindern kann, indem man geringe Mengen Gelatine zusetzt. Unsere Versuche wurden in folgender Weise vorgenommen: Es wurde eine Reihe von Reagenzgläsern aufgestellt mit 2 bis 4 ccm der Mastixtrübung; dazu wurden absteigende Mengen der betreffenden Salzlösung zugesetzt; schliesslich wurde notiert, wo Klärung eingetreten war (+ + +), und dann kam ein Punkt, wo die Flüssigkeit trüb geblieben war, wo wir einen Strich (—) notierten. Ich will einmal sagen, ich setze zu einer Mastixlösung genügende Mengen Chlorbaryum, dann bekomme ich eine Reihe, die ungefähr so aussieht:

+ + + + + + + + — — —

d. h. am Schluss der Reihe ist keine Klärung mehr eingetreten. Ganz merkwürdige Reihen bekommt man aber, wenn man Aluminiumchlorid und Eisenchlorid zu Mastixtrübungen setzt, dann bekommt man Reihen, die etwa so aussehen:

+ + + + + + — — + + + — —

d. h. setzt man viel Eisenchlorid zu, so tritt Klärung ein, setzt man weniger zu, so tritt keine Klärung auf und setzt man noch weniger zu, so tritt wieder Klärung ein. Zuletzt kommen natürlich wieder Röhrchen, wo keine Klärung erfolgt. Das fiel uns auf, wir sind der Sache weiter nachgegangen und haben gefunden, dass, wenn man in dem Eisenchlorid etwas Eisenhydroxyd auflöst, sich diese mittlere Zone verbreitert. Dann sieht es so aus:

+ + + + + + — — — — + + + —

Je mehr Eisenhydroxyd man im Eisenchlorid löst, desto breiter wird diese Hemmungszone, wie wir sie nennen, und daraus haben wir geschlossen, dass bereits in dem Eisenchlorid und in dem Aluminiumchlorid kolloidales Eisenhydroxyd, bzw. Aluminiumhydroxyd vorhanden ist, die — ich will nicht näher darauf eingehen, das würde zu weit führen, und ich verweise auf unsere eingehenden Publikationen in der Zeitschrift f. physik. Chemie und in der Münchner med. Wochenschr. — eine Hülle um das Mastixtröpfchen bilden. Wir sind auch zu dem Schluss gekommen, dass die Hemmung durch Kolloidzusatz (sei es Gelatine, sei es ein kolloidales Metalloxyd) keinesfalls dadurch hervorgerufen wird, dass nun die Flüssigkeit visköser und infolgedessen die Zusammenflockung verhindert wird, sondern dadurch, dass um die Mastixtröpfchen sich eine kleine Hülle, z. B. aus Gelatine, bildet und infolgedessen sich das ganze

Tröpfchen wie ein Gelatinetröpfchen verhält und nicht mehr ausgeflockt wird.

Zu einer ähnlichen Auffassung müssen wir uns auch bezüglich der Paalschen Kolloide bekennen. Wir sind auch hier der Ansicht, dass die betreffenden Metallsuspensionen durch die sie umhüllende kolloidale Lysalbinsäure oder die Protalbinsäure, die Paal zur Herstellung seiner Kolloide verwendet, in Suspension gehalten wird.

Ich will hier nicht weiter darauf eingehen, dass wir bei den Bakterien ganz analoge Verhältnisse gefunden haben, dass wir Bakterien fanden, die sich in Bezug auf Salzausflockung wie echte Suspensionen verhalten (nämlich die Bakterien, welche mit Agglutinin beladen sind), und dass sich die gewöhnlichen Bakterien wie Suspensionen verhalten, die eine Schutzhülle besitzen und infolgedessen nicht von allen Salzen ausgeflockt werden.

Prof. Dr. Bredig-Heidelberg: Meine Herren! Ich möchte die Kolloiddebatte nicht weiter verlängern. Wenn wir wirklich gründlich über Kolloide debattieren wollten, so würden wir wahrscheinlich bis morgen nicht fertig, nicht bloss aus dem Grunde, weil die Literatur eine ungeheure ist, sondern weil noch sehr vieles nicht scharf präzisiert ist. Das liegt nicht immer bloss an dem Gegenstande, sondern es liegt oft auch an der Art, wie es ausgeführt ist. Wir haben einige sehr schöne Untersuchungen über Kolloide, aber die grosse Masse der Literatur ist so, dass man tatsächlich oft nicht viel Positives daraus entnehmen kann. In neuerer Zeit ist das ja bekanntlich etwas anders geworden, z. B. auch durch Untersuchungen, wie die von Herrn Kollegen Biltz, besonders aber durch die fundamentalen Untersuchungen von van Bemmelen, der ja wohl der erste war, der die Sache auf wirklich exakte chemische Grundlage gestellt hat, und von der mikroskopischen Seite her von Bütschli, dem Heidelberger Zoologen. Auch der Heidelberger Physiker Quincke hat viele schöne Beobachtungen neuerdings veröffentlicht.

Ich will nur kurz auf die Dinge eingehen, über die ich direkt gefragt bin. Zunächst also auf die Frage, ob ich genügend sauber gearbeitet habe. Nun, der Begriff der Sauberkeit ist natürlich einer, dessen Grenzen man immer enger und enger ziehen kann, und Herr Kollege Jordis hat ja auch angedeutet, wie ungeheuer geringe und schwer zu vermeidende Mengen da schon äusserst verschiedene Erscheinungen hervorrufen können, wie ich und andere ja auch oft genug betont haben.

Nun muss ich mich allerdings doch etwas erstaunt zeigen, dass bei der Herstellung des reinen Wassers, das Herr Jordis benutzt hat,

aus dem Glaskolben Kieselsäuresplitter in der Suspension zu sehen waren. (Privatdozent Dr. Jordis-Erlangen: Nur im Rückstande!) Im Rückstande aus dem Destillierkolben? Das war dann ein Irrtum von mir.

Ich möchte aber nun die Frage stellen: Haben Sie denn nachgesehen, wenn man vollkommenere eventuelle Vorsichtsmaassregeln trifft, die ich nicht getroffen haben soll, ob dann wirklich die Erscheinungen andere werden?

Privatdozent Dr. Jordis-Erlangen: Ich habe nicht gesagt, dass Sie unsauber gearbeitet haben! Vielmehr sind diese Fehlerquellen solche, die überhaupt nicht vermieden werden können, weil sie in der Natur der Reagenzien, der Apparate und der notwendigen Manipulationen begründet sind. Dadurch gelangen aber gerade diejenigen Stoffe in die Lösung, die an sich, bezw. nach der Einwirkung des Lichtbogens, zu den kräftigsten Solbildnern gehören.

Prof. Dr. Bredig-Heidelberg: Ich muss dann doch sagen: Das bleibt also zunächst nur Hypothese von Ihnen, dass die zufälligen, unvermeidlichen Verunreinigungen die Ursache seien, dass wir überhaupt Kolloide oder sagen wir einmal Suspensionen, um zunächst diese Frage offen zu lassen, bei elektrischer Zerstäubung bekommen haben. Ihre Ansicht ist doch die, dass nur durch die zufälligen Verunreinigungen die Möglichkeit vorhanden war, solche Kolloide durch Zerstäubung zu bekommen. (Privatdozent Dr. Jordis: Allerdings, jawohl!) Haben Sie diese Möglichkeit der von Ihnen vermuteten Verunreinigung, wenn auch nicht ausgeschlossen, aber doch wenigstens überhaupt irgendwie vermindert? (Privatdozent Dr. Jordis-Erlangen: Die lässt sich nicht vermindern!) — Dann muss ich Ihre Behauptung, dass die zufälligen Spuren von Verunreinigungen des Wassers Ursache seien, dass man so Kolloide bekommt, zunächst als eine Hypothese betrachten, denn Sie haben nicht nachgewiesen, dass durch solche Verunreinigungen, wie die von Ihnen hypothetisch angenommenen, die Herstellung des Kolloids geht und bei Ausschluss dieser Verunreinigungen nicht geht.

Privatdozent Dr. Jordis-Erlangen: Sie haben selbst angegeben, dass, wenn Sie den Alkaligehalt Ihrer Lösungen vermehren, d. h. also, den Betrag an Solbildnern steigern, auch die Haltbarkeit steigt. Ausserdem habe ich nur nachzuweisen gehabt, dass ihre Lösungen sich meinen Anschauungen einfügen, nicht aber, wie sich dieselben unter anderen Bedingungen verhalten oder darstellen lassen würden.

Prof. Dr. Bredig-Heidelberg: Ich möchte nur noch schnell erwidern: Dafür, dass man

Alkalien zusetzt, ist der Grund der, dass man den Säuregrad des Wassers, resp. der Kohlensäure u. s. w. zurückdrängt. Indem man Hydroxylion zusetzt, muss die saure Reaktion des Wassers zurückgehen, welche koagulierend wirkt. Ich möchte ferner einmal fragen, ob Sie irgend eine Andeutung haben, dass das, was sie als amphoter bezeichnen und definieren, den amphoteren Stoffen entspricht? Man kann ja unter amphoter viele Dinge bezeichnen, aber man muss dann doch die Sache nachweisen. Z. B. schliessen Sie den amphoteren Charakter des Metalls daraus, dass es einmal nach der Anode wandert — oder der betreffende Stoff, den Sie meinen —, das andere Mal zur Kathode. Nun, das ist aber nicht das, was wir unter amphoter verstehen. Der Wechsel in den Wanderungsrichtungen beweist ja nur, dass ein Wechsel in den elektrischen Verhältnissen eingetreten ist. Unter einem Stoff, der amphoter ist, d. h. der gleichzeitig wie Base und Säure wirken kann, versteht man doch aber einen solchen, der sowohl Säuren wie Basen zu binden vermag. Ist das hier in dieser Weise nachweisbar? Nachweisbar ist ja zunächst nur, dass eventuell bei der Koagulation die betreffenden Stoffe mit niedergefallen werden, dass diese Niederschläge aber chemische Verbindungen sind, wie sie sich bei der gewöhnlichen Säuren- und Basenbindung bilden, ist meines Erachtens bis jetzt durchaus nicht nachgewiesen.

Dann möchte ich nur zu Herrn Kollegen Biltz noch kurz das eine erwähnen — der Unterschied zwischen organischen und anorganischen Kolloiden scheint mir, soweit es sich um die Lehrbüchereinteilung zwischen „organisch“ und „anorganisch“ handelt, nicht berechtigt. Die Eigenschaften der organischen und der anorganischen Kolloide (Privatdozent Dr. Biltz: So habe ich es auch gemeint!) sind häufig durchaus nicht erheblich verschieden. Wir haben auch einige Fälle, wo anorganische Kolloide sich genau so benehmen, wie die organischen. Ich erinnere an die Kieselsäure z. B. Also ich glaube, dass, wenn Unterschiede vorkommen, diese mehr Unterschiede im Aggregatzustande der zweiten suspendierten Phase sind, je nachdem diese flüssig oder fest ist, und dass es zweitens auf die Frage hinauskommt: Ist die mechanische Verteilung dieser Phase eine solche, dass sie Wabenstruktur hat, oder eine solche, wo sich die einzelnen Teile der Phase nicht mehr berühren, wo wir also von Suspensionen sprechen?

Im übrigen ist die Kolloidangelegenheit eine derartige, dass man sie unmöglich in einer so kurzen Diskussion erledigen kann.

Privatdozent Dr. Jordis-Erlangen: Ich verweise nochmals auf meine oben erwähnte Publikation! Dort sind alle berührten Punkte ausführlich behandelt. Hier wollte ich nur Anregungen geben, und das ist ja wohl erreicht worden.

Herr Wolf Johannes Müller-Mülhausen i. Els.:

#### ÜBER PASSIVITÄT DER METALLE <sup>1)</sup>.

Ueber die Passivität der Metalle sind zwei verschiedene Grundanschauungen aufgestellt worden; die eine, von Schönbein, Hittorf u. a. vertreten, sieht den Grund in einer — nicht genau bestimmten — Aenderung des Metalles selbst, während die andere, von Faraday, Reetz u. a. vertreten, den Grund in einer Oxydschicht, welche das Metall schützt, sieht. Eine definitive Entscheidung zwischen beiden Theorien ist bis jetzt noch nicht getroffen, wenn auch die Mehrzahl der Forscher in neuerer Zeit der Schönbeinschen Anschauung zuneigt. Die Elektronentheorie, die in chemischer Hinsicht von Helmholtz postuliert, von Nernst u. a. weiter ausgeführt, in physikalischer Hinsicht von Giesel, Riecke, Lorentz, Drude und Tompson entwickelt wurde, gibt uns eine Vorstellung an die Hand, welche die Passivitätserscheinungen im Sinne der Hittorfschen Wertigkeitstheorie veranschaulicht und darüber hinaus auch auf

andere Phänomene, wie die von Margules und nachher Ruehr beobachtete und studierte Aktivierung des Platins durch Wechselstrom, ein neues Licht wirft.

Nach der von Riecke und Drude entwickelten Elektronentheorie der metallischen Elektrizitätsleitung besteht in einem Metall ein Gleichgewicht zwischen negativen Elektronen und positiven Metallionen. Die Annahme freier positiver Elektronen im Metall ist bei der grossen Verwandtschaft des positiven Elektrons zur Materie äusserst unwahrscheinlich. Die Leitung im Metall wird dann nur durch die negativen Elektronen besorgt. Dient nun ein Metall als Anode eines Stromes, so geht es entweder unter einer bestimmten Polarisationsspannung, die von der Stromdichte und von der Natur des Elektrolyten abhängt, in Lösung, oder es verhält sich unangreifbar, dann entwickelt sich an ihm entweder Sauerstoff oder ein anderes entladenes Anion, oder aber es gehen Oxydationsvorgänge vor; das Gemeinsame ist, dass das + Elektron als solches vom Metall abgegeben wird. Die Potentialdifferenz zwischen der niedrigsten be-

<sup>1)</sup> Ausführlich siehe Ber. d. Freiburger Naturforscher-Gesellschaft 1903, S. 190 ff.; Zeitschr. f. physik. Chemie, Bd. 48, IV. Heft.