

Die beim Studium der Erdalkalisilikate gewonnenen Ergebnisse sind nach mehreren Richtungen hin bedeutsam.

1. Sie zeigen, dass es bei denselben ganz unstatthaft ist, Umsetzungen bei Gegenwart von Wasser in irgend einer Gleichung auszudrücken, ohne die Laugen zu berücksichtigen. Sehr viele einschlägige Arbeiten, z. B. über Cemente, werden dadurch stark entwertet, soweit nicht lediglich die Beobachtungen in Betracht kommen.

2. Denn die Aufstellung solcher Umsetzungs-gleichungen a priori ist ganz unmöglich, weil bisher die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen Lauge und Bodenkörper hier noch gar nicht festgestellt worden sind. Meine Angaben gelten nur für reine Silikate — bei Gegenwart von Alkalien u. s. w. ändern sich die Verhältnisse stark —, sind aber für die einschlägigen Vorgänge immerhin vorbildlich.

3. Die Mineralogie und Geologie kann den Beobachtungen vielfache Anregungen entnehmen.

4. Die überall zu findende Angabe, nur die Alkalisilikate seien löslich, ist unzutreffend.

5. Zwischen Erdalkali-Karbonaten und -Silikaten zeigt sich eine Aehnlichkeit darin, dass die sauern — Bikarbonate — Salze in Lösung, die neutralen im festen Zustande beständiger sind. Daher muss kieselsaures Wasser Silikate lösen.

6. Diese Erscheinung zeigen auch Alkalisilikate, daher besteht in Lösung keine Isomorphie mit Karbonaten, woh' aber im Schmelzfluss.

Ich könnte Ihnen noch eine Reihe Beobachtungen und Schlussfolgerungen mitteilen, habe mich aber auf das Wichtigste und allgemein Interessante beschränkt. Ich muss Sie daher bitten, die Einzelnachweise in den Abhandlungen nachzulesen, welche ich im Laufe dieses Jahres zu veröffentlichen gedenke. Besonders reiche Ausbeute erhoffe ich dabei von physikalisch-chemischen Messungen.

Diskussion.

Herr Foerster-Dresden: Ich möchte darauf hinweisen, dass es auch mit gewöhnlichem Wasserglas, also mit viel saureren Silikaten gelingt, sie

durch systematische Behandlung mit Wasser in Kieselsäure und Alkali zu spalten.

Herr Jordis-Erlangen: Jawohl!

Herr Dr. R. Zsigmondy-Jena: ÜBER KOLLOIDALE LÖSUNGEN¹⁾.

Graham hat in seiner klassischen Untersuchung über Kolloide den Begriff Kolloidal-Lösung aufgestellt. Er verstand darunter diejenigen Lösungen fester, meist amorpher Körper, welche sich von den Lösungen der Krystalloide dadurch unterscheiden, dass sie durch Membranen nicht oder nur sehr langsam diffundieren. Zu den kolloidalen Lösungen zählte Graham diejenigen der Kieselsäure, Zinnsäure, des Eisenoxydes, Leimes, die Lösung von Berlinerblau u. s. w.

Wie Linder und Picton zeigten, kann man die kolloidalen Lösungen der Sulfide in den

verschiedenartigsten Zerteilungsarten herstellen und so allmähliche Uebergänge zu den grob mechanischen Suspensionen nach oben, zu den Lösungen mit osmotischem Druck und Diffusionsvermögen nach unten erhalten.

Wie schon aus dieser Arbeit hervorgeht und auch von anderen Autoren, wie Lobry de Bruyn¹⁾, Hardy²⁾, Bredig³⁾, Donnan⁴⁾, hervorgehoben wurde, kommen bei kolloidalen Lösungen Teilchengrößen in Betracht, deren obere Grenze unter dem Auflösungsvermögen des Mikroskops liegt, deren untere aber noch nicht genau festgestellt ist.

Bedenkt man nun, dass der geringe osmotische Druck, welchen Kolloidlösungen zeigen, resp. die geringe beobachtete osmotische Tren-

1) Die durch Zeitmangel bedingte unfreiwillige Kürzung meines beabsichtigten Vortrages hatte zur Folge, dass die gekürzte Darstellung durchaus nicht in der Form gegeben wurde, welche sie bei genügendem Zeitaufwande erhalten hätte. Ich gebe daher hier einen neuen Auszug aus meinem Manuskripte mit Hinweglassung des Nebensächlichen, mit einigen erläuternden Zusätzen und behalte mir die eingehendere Besprechung der Versuchsergebnisse für später vor.

1) Rec. d. trav. chim. d. P. B. 1900, **19**, 236.

2) Zeitschr. f. physik. Chemie 1900, **33**, 385.

3) Anorganische Fermente, Leipzig 1901, 21.

4) Zeitschr. f. physik. Chemie 1901, **37**, 735.

nungsarbeit, zu erklären sein kann aus Verunreinigungen mit Krystalloiden aus der elektrischen Potentialdifferenz zwischen den Teilchen und dem diese umgebenden Medium („pseud-osmotischer Druck“) u. a. m., wie Bredig kürzlich in seiner vortrefflichen Studie über anorganische Fermente¹⁾ ausführte, dass anderseits das Mikroskop, dieser sichere Führer durch das Gebiet des Heterogenen, nach bisherigen Anschauungen bei Grössen unter etwa halber Wellenlänge versagt, so wird man erkennen, dass das weite Gebiet zwischen den molekularen Dimensionen und der Grenze des Auflösungsvermögens des Mikroskopes bisher der Erforschung wenig zugänglich war.

Es schien daher wünschenswert, wenigstens in einzelnen, günstigen Fällen Sichereres über die in Betracht kommenden Teilchengrössen zu erfahren.

Eine in Gemeinschaft mit Herrn Dr. H. Siedentopf in Jena mit den Mitteln der Firma C. Zeiss ausgearbeitete (mikroskopische) Methode hat es ermöglicht, über die Grösse und einige physikalische Eigenschaften von Teilchen sehr fein zerteilter Materie Aufschlüsse zu geben, die man mit den bisherigen Mitteln nicht erhalten konnte²⁾.

Ueber die Methode selbst kann ich mit Rücksicht auf Herrn Dr. Siedentopf, sowie auch in Erwägung des Umstandes, dass eine eingehendere Darlegung und Begründung unserer Arbeitsweise nicht in den Rahmen eines kurzen Vortrages hineinpassen dürfte, noch nichts Näheres mitteilen; immerhin dürften einige der erhaltenen Resultate genügendes Interesse bieten, um eine Bekanntheit derselben zu rechtfertigen.

Ebenso, wie in Flüssigkeiten, konnte ich auch in Rubingläsern das Gold in den verschiedenartigsten Zerteilungen und Farben erhalten.

1) Leipzig 1901. Hier findet man auch eine ausführlichere Litteraturzusammenstellung.

2) Es liess sich aus allgemein physikalischen Ueberlegungen heraus ableiten, dass die gewöhnlichen Beleuchtungsmethoden der Mikroskopie versagen mussten. Jene gaben zugleich die Richtschnur für das neue Beobachtungsverfahren, welches eine Umbildung der Tyndall-Methode und zugleich einen beträchtlichen Fortschritt über die gewöhnliche Dunkelfeldbeleuchtung hinaus darstellt. — Eine ausführliche Beschreibung des Verfahrens, an dessen Vervollkommnung wir seit 1½ Jahren arbeiten, soll demnächst gegeben werden.

Zunächst wurden die Goldgläser untersucht, von denen ich hier einige vorlege:

1. Hier ist ein Glas, welches alles Gold in Körnchen enthält, deren Durchmesser etwa der Wellenlänge des Lichtes gleichkommt. Es sieht farblos aus und zeigt erst bei näherem Zusehen eine leichte Trübung, die an das Aussehen von Saphiringlas erinnert.

2. Diese Platte besteht aus sogen. durchgegangenem Goldrubinglas; von Farbe ist wenig zu sehen, sie zeigt aber eine sehr bemerkbare Trübung im auffallenden Lichte. Die Teilchen dieser Trübung haben einen Durchmesser von etwa ein Fünftel Wellenlänge des Lichtes¹⁾.

3. Hier lege ich ein schönes Stück Glas in hellroter Farbe vor. Die durch Versuch ermittelte Teilchengrösse beträgt rund $20 \cdot 10^{-6}$ mm. Die farblosen Zacken zeigen im Sonnenlichte diffuse Zerstreung des Lichtes in grüner Farbe, von grösseren Teilchen herrührend. Das Glas enthält aber auch kleinere Teilchen.

4. Ein intensiv gefärbtes Goldrubinglas; Teilchen sehr klein, wahrscheinlich bedeutend unter $10 \cdot 10^{-6}$ mm.

5. Ein violettees Goldglas mit blauen und roten Schlieren. Die Teilchengrösse der blauen wie roten Teilchen beträgt weniger als $10 \cdot 10^{-6}$ mm.

Man erkennt also, dass erst bei sehr weitgehender Zerteilung des Goldes dessen Eigenschaft als färbender Körper in vollem Maasse zur Geltung kommt. Das Glas 1 zeigt keinen merklichen Absorptionsstreifen im sichtbaren Spektralgebiete, während das Glas 4 bei gleicher Schichtendicke einen intensiven Absorptionsstreifen in Grün erkennen lässt. Dabei sind die kleinen Differenzen im Goldgehalte bereits berücksichtigt worden. Dagegen kann man aus der Farbennuance nicht auf die Teilchengrösse schliessen, indem verschieden gefärbte Gläser mit annähernd gleicher Teilchengrösse, sowie gleichgefärbte Gläser mit verschiedenen Teilchengrössen beobachtet wurden.

1) Um die Uebersicht zu erleichtern, gebe ich hier an Stelle der Massen der Goldteilchen die daraus berechneten Lineardimensionen. Ferner teile ich, um irrigen Auffassungen vorzubeugen, mit, dass unsere Methode nichts über die Form und Gestalt der Teilchen aussagt und dass die angegebene Lineardimension der Seitenlänge eines mit Gold von normalem spezifischen Gewichte ganz erfüllten Vergleichswürfels entspricht.

Auch die Untersuchung der Gläser mit dem Nicol'schen Prisma liess sehr bedeutende Verschiedenheit des von den grösseren und den kleineren Teilchen zerstreuten Lichtes erkennen.

In Flüssigkeiten kann man ganz ähnliche Zerteilungen des Goldes erhalten, und die Erscheinungen in beiden Medien zeigen grosse Uebereinstimmung untereinander. Dagegen gesellt sich bei Flüssigkeiten zu den Unterschieden zwischen grober und feiner Zerteilung noch ein bemerkenswerter Unterschied, indem die grösseren Teilchen ruhig schweben, während die kleineren in äusserst lebhafter Bewegung sich befinden.

Die kleinsten, nach der Beobachtung zugänglichen Goldteilchen im Hydrosol des Goldes¹⁾ zeigen eine kombinierte Bewegung, zusammengesetzt aus einer Translationsbewegung, bei welcher das Teilchen in $\frac{1}{6}$ bis $\frac{1}{8}$ Sekunde den 100- bis 1000 fachen Betrag seines eigenen Durchmessers zurücklegt, und einer Oscillationsbewegung von erheblich kürzerer Periode, wobei die Möglichkeit des Vorhandenseins einer Oscillationsbewegung höherer Ordnung und kleinerer Amplitude zwar nicht festzustellen, aber wahrscheinlich ist.

Diese Bewegung bedingt ein fortwährendes Durchmischen der Flüssigkeit, und sie dauert an Stunden, Wochen, Monate und, wenn die Flüssigkeit haltbar ist, selbst Jahre lang.

Träge und langsam ist dagegen die der Brownschen analoge Bewegung der grösseren Goldteilchen, die den Uebergang zum gewöhnlichen suspendierten Golde bilden.

Je kleiner die Teilchen, um so lebhafter wird die Bewegung, um so unähnlicher wird auch die Allgemeinbeschaffenheit des Teilchens der des massiven Goldes, so dass bei derartiger Zerteilung von den charakteristischen Eigenschaften des Edelmetalles nicht mehr viel übrig bleibt, denn auch die Oberflächenenergie ändert sich, wie Ostwald mehrfach betonte, mit zunehmender Zerteilung.

Die Untersuchung von anderen kolloidalen Lösungen hat uns dann gezeigt, dass auch in diesen die verschiedenartigsten Teilchengrössen enthalten sein können. So erwies sich eine verdünnte Gelatinelösung nach zwei Tagen als

1) Es giebt noch viel kleinere.

ganz durchsetzt mit Hydrogelteilchen in verschiedenen Grössen.

Auch andere Kolloidal-Lösungen erwiesen in vielen Fällen das Vorhandensein grösserer Gelteilchen, die das Licht polarisierten, neben Teilchen, die nicht polarisierten. Dies ist zu beachten bei der Beurteilung von Flüssigkeiten nach Tyndalls Versuch.

Den kleinen Teilchen von Karminlösungen, kolloidalem Golde, löslicher Stärke, Leim u. s. w. war bisher durch direkte Beobachtung nicht beizukommen, es ist jedoch zu erwarten, dass man im Verein mit anderen Methoden auch über deren Grösse einige Auskunft wird erhalten können.

Sie sehen an den Gläsern, dass solche Gläser, die Gold bis zu etwa 20 $\mu\mu$ (1 $\mu\mu$ = 0,000001 mm) Durchmesser enthalten, im durchfallenden wie auffallenden Lichte klar erscheinen. Nur der Lichtkegel lässt sich noch erkennen bis herab zu beträchtlich kleineren Teilchengrössen. Ähnliches gilt auch vom Hydrosol des Goldes.

Bei Kolloidal-Lösungen von Oxyden, Eiweiss u. s. w., deren optisches Verhalten dem des Lösungsmittels näher steht, werden noch grössere Teilchen vorhanden sein können, ehe deren Anwesenheit sich durch eine Trübung bemerkbar macht.

Dieser Umstand verdient Beachtung, weil er darauf hinweist, dass diejenige Art der zeitlichen Veränderung von Kolloidlösungen, die in einem Zusammentreten der kleinsten Teilchen¹⁾ zu grösseren bestehen, und oft mit einer Koagulation des Hydrosols endigen, sich zunächst der unmittelbaren Wahrnehmung entziehen.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass ich ein Hydrosol des Goldes bestimmter Bereitungsart seit einiger Zeit als Reagens auf Kolloide verwende²⁾. Viele Kolloide haben die Eigenschaft, den Farbenumschlag, welchen Elektrolytzusätze in kolloidalem Golde hervorrufen, zu verhindern; diese schützende Wirkung der Kolloide wird von verschiedenen Substanzen in ganz verschiedenem Maasse ausgeübt. Die quantitative Verfolgung dieser Verhältnisse führte zur Ermittlung eines für jedes untersuchte Kolloid

1) Lobry de Bruyn, loc. cit. Bredig, loc. cit. 17.

2) Vortrag in Hamburg; 73 Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte 1901; ferner Zsigmondy, Zeitschr. f. analyt. Chemie 1901, 40, 697.

charakteristischen Zahlenintervalles. Es hatte grosse Schwierigkeit, die Darstellung der Goldlösung so zu verbessern, dass sie für ein bestimmtes Kolloid stets annähernd die gleichen Werte ergab; denn kleine Abweichungen in der Herstellung des kolloidalen Goldes bedingen häufig beträchtliche Aenderungen im Verhalten desselben gegen andere Kolloide. Diese Schwierigkeiten sind jetzt überwunden.

In einer neuerdings mit Herrn Professor Schulz in Jena ausgeführten Arbeit hat sich die hochrote Goldlösung auch als vortreffliches Mittel zur Unterscheidung einzelner, durch fraktionierte Fällung erhaltener Eiweisskörper erwiesen.

Vorsitzender: Es ist ausserordentlich bedauerlich, dass ein so interessantes Thema in so kurzer Zeit hier vorgeführt werden muss.

Nun haben wir noch etwas Zeit durch eine Verschiebung des Festbeginns. Das Festessen wird erst $\frac{1}{4}$ nach 6 Uhr angefangen, und wir haben jetzt 5 Minuten nach $\frac{1}{2}$ 6 Uhr. Da möchte ich noch bitten um die Demonstration des Herrn Fischer.

Herr Fischer-Freiburg i. B.: Meine Herren! In Anbetracht der wenigen Minuten, die mir noch zur Verfügung stehen, verkürze ich meine Mitteilungen, ich werde jedoch ausführlich in der Zeitschrift für Elektrochemie darauf zurückkommen. Sie sehen hier Metallwolle und Metallfilze ausgestellt, deren Herstellung ein der Firma Aug. Bühne & Co. in Freiburg i. B. patentiertes Verfahren in rationeller Weise gestattet. Metallwolle wird man zu Reduktionszwecken und vielleicht auch als Träger von Kontaksubstanzen mit Vorteil verwenden können. Der Hauptvorteil von Metallen in solcher Form liegt in der riesigen Oberfläche pro Kilogramm Metall und in der damit erzielten grossen Reaktionsfläche. Von der Feinheit der einzelnen Fäden erhält man einen Begriff, wenn man sieht, dass sich

Wir fanden z. B. in drei einander sehr ähnlichen Fraktionen des Albumins aus Hühner-eiweiss drei Körper von ganz verschiedenem Verhalten: 1. Krystallisiertes Albumin, von dem etwa 8 mg erforderlich waren, um den Farbumschlag, welchen 1 g Kochsalz in 10 ccm Goldlösung herbeiführt, zu verhindern. 2. Ein amorphes Albumin, von dem 0,06 mg genügen, um denselben Effekt hervorzurufen. 3. Zwischen diesen beiden Fraktionen lag noch eine andere, die einen Körper enthielt, welcher sich von den meisten anderen Kolloiden dadurch unterschied, dass er auf das kolloidale Gold fallend wirkte.

z. B. Zinkwolle wie Magnesium mit einem Streichholz anzünden und abbrennen lässt.

(Demonstration.)

Metallfilze aus Eisen, Nickel, Aluminium, Zink, Zinn und Blei sehen Sie hier ebenfalls. Dieselben werden aus der betreffenden Wolle durch geeignetes Pressen hergestellt und haben für elektrochemische Zwecke eine Bedeutung als GROSSOBERFLÄCHENELEKTRODEN, d. h. diese Elektroden erlauben bei gleichen Elektrodenpotentialen eine ihrer Oberfläche entsprechende vielfache Stromstärke gegenüber der Verwendung von glatten Blechen. Schliesslich sei noch erwähnt, dass der Bleifilzakkumulator, über den ich die Versuche noch nicht abgeschlossen habe, ganz besondere Vorzüge verspricht.

Vorsitzender: Dann schliesse ich die Sitzung und lege gleichzeitig mein Mandat wieder in Ihre Hände. Sie haben ja schon darüber verfügt. Es ist die letzte Stunde meines Präsidiums, und ich denke mit Freuden zurück an die drei Jahre, in denen Sie mir ein so überaus grosses Vertrauen geschenkt haben. Ich danke nochmals. (Lebhafter Beifall.)

Schluss 6 Uhr.

Wegen Mangels an Zeit wurden drei angesetzte Vorträge nicht gehalten. Wir setzen

dieselben deshalb an den Schluss der Verhandlungen (Red.).