

Uebersättigung und Unterkühlung als grundlegende Ursachen des dispersen Zustandes der Materie.¹⁾

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

Vorbericht.

In dieser Abhandlung sollen diejenigen theoretischen und experimentellen Untersuchungen behandelt werden, die in meinen Veröffentlichungen in der Kolloid-Zeitschrift überhaupt nicht berührt worden sind, oder nur in ganz kurzer Andeutung zutage traten.

Diese Untersuchungen sind größtenteils in der Zeit von 1906 bis 1907 ausgeführt und als kurze Referate im Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. veröffentlicht worden.

Ich werde in dieser Abhandlung von den russischen Referaten Gebrauch machen, indem ich an nötiger Stelle wörtliche Auszüge zitieren werde. Diese Auszüge sind kursiv gedruckt.

I. Ueber den Nachweis der Allgemeinheit des kolloiden Zustandes.

Wie aus meinen früheren Abhandlungen in der Kolloid-Zeitschrift bekannt ist, erschien im Februar-Heft 1906 des Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. das Referat meines Vortrages „Der kolloide Zustand als allgemeine Eigenschaft der Materie“²⁾. Die These, die als Titelüberschrift dieser Abhandlung aufgestellt ist, wird augenscheinlich durch einfache Vermehrung der Zahl der Repräsentanten kolloider Körper noch nicht im vollen Maße bewiesen werden können. Die rein „statistische“ Methode gibt uns nur in beschränktem Grade Gewißheit über die Richtigkeit der These: „Der kolloide Zustand ist eine allgemeine Eigenschaft der Materie.“

Nach den bekannten Arbeiten von Bredig (1898) über die Darstellung von Solen durch elektrische Metallzerstäubung, hätte allerdings

¹⁾ Siehe mein Referat des Vortrages „Uebersättigung als eine grundlegende Ursache des kolloiden Zustandes“, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **38**, 1088 (1906).

²⁾ Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **38**, 263—280 (1906). Koll.-Zeitschr. **2**, **3**, **4**, **5** (1907—1909).

bei den Kolloid-Forschern ein bestimmter Grad der Gewißheit über die Allgemeinheit des kolloiden Zustandes auftreten sollen. Nach meiner Meinung ist in die von Graham aufgestellten Mauer zwischen „Kolloid- und Kristalloid-Welt“ zuerst¹⁾ durch die ausgezeichnete Bredig'sche Arbeit eine wesentliche Bresche gebrochen worden.

In meinen Arbeiten habe ich mich demnach bemüht, einen solchen Beweis der Allgemeinheit des kolloiden Zustandes und der Unrichtigkeit der Graham'schen Anschauungen zu erbringen, welcher keinen Zweifel an der tatsächlichen Möglichkeit läßt, jeden beliebigen Körper in kolloiden Zustand überzuführen und umgekehrt. Augenscheinlich müßte dieser Beweis auf viel tieferen Grundlagen basieren, als die „statistische“ Methode angibt.

Niemand, denke ich, wird daran zweifeln, daß die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten den Kristallisationserscheinungen für alle Körper gleich sind. Auf diesen allgemeinen Satz habe ich meinen Beweis der Allgemeinheit des kolloiden Zustandes basiert.

Um in weiten Grenzen die Bildungsgeschwindigkeit einer festen Phase ändern zu können, habe ich den Kristallisationsprozeß für schwer lösliche Körper studiert, und zwar bei den Reaktionen des doppelten Austausches zwischen Lösungen.

Empirisch wurde das entsprechende Gesetz der Kristallisation im Jahre 1905 in allgemeinen Zügen aufgestellt und im Referat vom 2. Februar 1906 folgendermaßen formuliert²⁾:

„Bei Doppelumsetzungen zwischen Lösungen, deren Konzentrationen und Gehalt an Molekülen des festen Körpers, die sich in einer Zeiteinheit in der Volumeneinheit bilden, allmählich anwachsen, ist eine allmähliche Aenderung des Aussehens und des Baues des Niederschlages zu beobachten; dieses äußert sich zuerst durch langsame Verkleinerung der Kristalldimensionen bis zum mikrokristallinen Zustande, alsdann wird der Niederschlag amorph, wobei die Korngröße mit der Erhöhung der Konzentration kleiner wird, und

¹⁾ Wenn man mit der Tatsache nicht rechnet, daß viele Arbeiten in Vergessenheit geraten sind, die vor den Graham'schen Untersuchungen erschienen waren, so ist es notwendig zu bemerken, daß die Graham'schen Anschauungen schon vor ihrem Erscheinen experimentell widerlegt waren; z. B. Leonard Dovéri (Ann. Chim. Phys. 3 Serie T 21, 40—54, 1847) erhielt 14 Jahre vor den Graham'schen Arbeiten ausgezeichnete Kristalle des Siliziumhydroxyds. (Weitere Beispiele sind in meinen Arbeiten der Koll.-Zeitschr. zu finden.)

²⁾ Ausführlicher darüber siehe § 2, § 17 und § 28 im zweiten Teil meiner Abhandlung „Zur Lehre von den Zuständen der Materie“ (Koll.-Zeitschrift 3, 4, 5, 1908—1909 und S. 79 des 2. Bandes, Koll.-Zeitschr. 1907).

endlich erhält man den gegebenen Körper, nachdem er alle Stadien der Klümpchen- und Flockenarten durchgemacht hat, in vollständig durchsichtiger Gallertform¹⁾.

Aus dem Gesagten geht hervor, daß die Allgemeinheit des kolloiden Zustandes schon in meiner ersten Mitteilung auf Grund des Studiums der Kristallisationsprozesse vollständig erwiesen war. Man kann demnach behaupten, daß eine Wissenschaft über Kolloide, als besondere Welt der Materie, nicht existiert. Es gibt nur eine Wissenschaft des kolloiden Zustandes der Materie.

Im Gefühl der großen Wichtigkeit einer solchen breiten Verallgemeinerung der Graham'schen Lehre über Kolloide, habe ich mich in der Zeit von 1906—1907 ununterbrochen mit der weiteren Erforschung des Kristallisationsprozesses beschäftigt. Ich habe mir Mühe gegeben, meine Beobachtungen mit der allgemeinen Lehre über die Aggregatzustände der Materie zu verknüpfen, um noch tiefere Gründe für meinen Beweis der Allgemeinheit des kolloiden Zustandes zu geben.

Als Resultat dieser Untersuchungen ist Ende 1907 meine Theorie über die Aggregatzustände der Materie erschienen, die in meinem Buche „Kolloidwissenschaft und Struktur der Materie“ kurz dargelegt werden wird. An dieser Stelle möchte ich den Kristallisationsprozeß selbst analysieren²⁾.

Da viele experimentelle Ergebnisse meiner Arbeiten veröffentlicht sind³⁾, ist es nicht nötig, dieselben hier nochmals zu wiederholen. Es genügt, wenn wir sie nur theoretisch vereinigen.

II. Die Allgemeinheit des kolloiden Zustandes im Zusammenhang mit den Anschauungen von Tammann über den amorphen Zustand.

Im Anfange meiner Untersuchungen hatte ich keine Möglichkeit, kolloidamorphe Bildungen mit den modernen optischen Instrumenten

¹⁾ Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 39, 263—280 (1906). Es ist selbstverständlich, daß bei reagierenden Lösungen schwacher Konzentrationen der Niederschlag durch die langsame Entstehung der Kristalle mehr oder weniger lange in der Flüssigkeit suspendiert bleiben wird.

²⁾ In der vorliegenden Abhandlung werden hauptsächlich die Bildungsbedingungen von Gallerten und Gläsern besprochen; in der nächsten Abhandlung „Theorie der Darstellung und Stabilität kolloider Lösungen“, die demnächst in dieser Zeitschrift erscheinen wird, werde ich hauptsächlich über die Bildungsbedingungen von Gallerten und Solen sprechen.

³⁾ Koll.-Zeitschr. 2, 3, 4, 5 (1907—1909).

zu untersuchen. Aus diesem Grunde habe ich eine Zeit lang (bis zur zweiten Hälfte des Jahres 1906) die durch das Mikroskop undifferenzierbare Gallerten als „feste Flüssigkeiten“ betrachtet, mit anderen Worten als „feste stark übersättigte Lösungen“.

Ich vertrat die Tammann'schen Anschauungen über den amorphen Zustand so lange, bis ein Versuch mir klar bewiesen hat, daß dieselben im allgemeinen der Wirklichkeit nicht vollständig entsprechen. Auf Grund von Versuchen, deren Resultate ich bei unvollkommenen Untersuchungsverfahren als sogenannte „amorphe“ Niederschläge bezeichnet hatte, habe ich dennoch die Tammann'schen Anschauungen in äußersten Grenzfällen bei amorphen Bildungen für anwendbar gehalten.

Dies wird klar werden aus den unten zitierten Auszügen der Referate meines Vortrages vom 6. April, welcher auch den Titel hatte: „Der kolloide Zustand als allgemeine Eigenschaft der Materie“¹⁾.

„Der sogenannte amorphe Zustand (man denke an amorphe Niederschläge) ist eine unmittelbare Fortsetzung des kristallinen Zustandes; Teildien des amorphen Niederschlages stellen unregelmäßig begrenzte kristallinische Individuen oder eine Vereinigung solcher von ultramikroskopischen Dimensionen dar. Die Dimension, wie auch die Unregelmäßigkeit der äußeren Begrenzung der einzelnen Individuen befinden sich in direkter Abhängigkeit vom Uebersättigungsgrad der Lösungen, aus der sie ausgeschieden werden.“

„Eine kolloide Gallerte ist eine übersättigte Lösung, die entweder wegen außerordentlicher Uebersättigung oder durch sehr geringe Neigung zur Kristallisation²⁾, oder aber durch beide Ursachen zusammen sich nicht in einzelne feste Teildien des festen Stoffes differenziert. Gallerte, die aus ganz kleinen aber festen Teildien bestehen, sind ihrem Wesen nach als unmittelbare Fortsetzung des kristallisierten Zustandes zu betrachten.“

„Nur in Grenzfällen werden die übersättigten Lösungen = Gallerte in einzelne feste Teildien nicht differenziert und erscheinen als Analoga der ungesättigten Lösungen, die auch keinen festen Stoff ausscheiden.“

„Glas, als feste Flüssigkeit betrachtet, tritt als Grenzfall auf, der durch eine rasche Abkühlung erreicht wird. Vor dieser Grenze erhält man Stoffe, die ihrem Aussehen nach glasartig sind, die aber aus einem Gemisch unregelmäßiger Ultramikrokristalle bestehen.“

Ich muß bemerken, daß ich im Vortrage vom 6. April 1906 über „Ultramikrokriställchen“ nicht auf Grund unmittelbarer Beobachtungen

¹⁾ Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 38, 624-656 (1906).

²⁾ Reversible organische Kolloide.

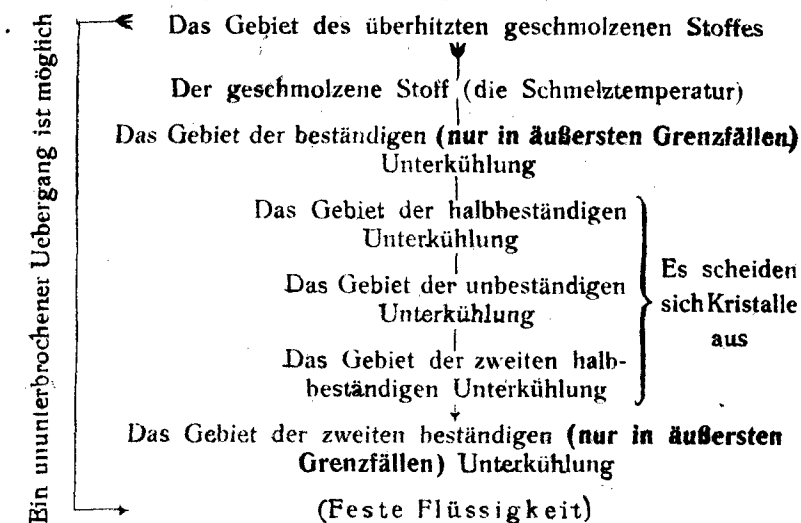
gesprochen habe, denn damals hatte ich noch kein Ultramikroskop, sondern aus rein logischer Ueberlegung. Man konnte ja wirklich nicht denken, daß in einer Reihe sich ununterbrochen nach der Korndimension ändernder Niederschläge mit einem Male ein Sprung käme vom kleinsten mikroskopischen Körnchen zu Teilchen von molekularen Dimensionen. Diese Ueberlegung war, wie der Versuch auch nachher gezeigt hat, vollkommen richtig.

In meinen weiteren Untersuchungen war ich bemüht, soweit als möglich, einen Vergleich zwischen dem Kristallisationsprozeß in chemisch und physikalisch gleichartigen Flüssigkeiten und Lösungen durchzuführen.

Insbesondere wollte ich zeigen, daß die Bildung amorpher Systeme durch dieselbe Richtung des Kristallisationsprozesses bedingt wird, unabhängig davon, ob sich derselbe in chemisch und physikalisch gleichartigen Flüssigkeiten oder in Lösungen abspielt.

In meinem Vortrage vom 11. Mai 1906¹⁾ habe ich das Obengesagte in zwei Schematen ausgedrückt, die hier in wenig geänderter Form angeführt werden sollen.

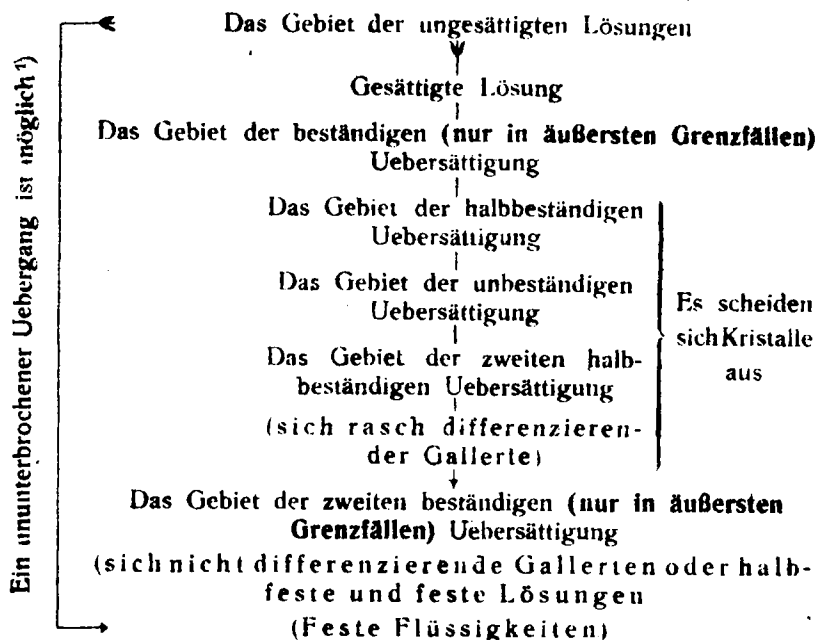
Auf Grund der Theorie und Experimente von G. Tammann habe ich den Uebergang homogener geschmolzener Stoffe in „feste“ Flüssigkeiten durch folgende Schemata ausgedrückt²⁾.



¹⁾ Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 38, 938—941 (1906).

²⁾ Um Mißverständnisse zu vermeiden, möchte ich bemerken, daß das Schema von mir persönlich aufgestellt worden ist und nicht etwa aus einer Tammann'schen Abhandlung entnommen wurde. Soviel ich weiß, ist die von mir benutzte Nomenklatur von Wilhelm Ostwald zuerst vorgeschlagen worden.

Um einen festen Stoff entsprechend dem oben angeführten Schema aus Lösungen auszuschcheiden (z. B. um BaSO_4 aus wässrigen Lösungen nach der Reaktion $\text{MnSO}_4 + \text{Ba}(\text{CNS})_2 = \text{BaSO}_4 + \text{Mn}(\text{CNS})_2$ auszuschcheiden), habe ich die folgenden Schemata angeführt:



Es ist bemerkenswert, daß diese beiden Schemata die Beobachtungen der Erscheinung äußerlich so gut ausdrücken, daß bei nicht genügend eingehendem Studium man den Schluß ziehen kann, daß die Tammann'schen Anschauungen vollkommen richtig sind und daß meine Untersuchungen dieselben noch stärken können.

Es wäre sehr verlockend zu einem solchen Schlusse zu gelangen, denn auf Grund desselben hätte man direkt eine allgemeine theoretische Grundlage für die Universalität des kolloiden Zustandes (gallertartiger Gebilde).

Man kann tatsächlich denken, daß die Allgemeinheit des kolloiden Zustandes aus den Tammann'schen Zustandsdiagrammen folgt, wenn wir nur den „amorphen“ mit dem „kolloiden“ Zustande identifizieren.

Im Einklang mit der Tammann'schen Hypothese ist die Schmelzkurve eine abgeschlossene Linie. Den Punkten des oberen Kurven-

¹⁾ Im Falle eines raschen Konzentrationsanwachsens ist keine Kristallausscheidung zu beobachten.

zweiges, die den Uebergang der Kristalle in gewöhnliche Flüssigkeiten andeuten, entsprechen Punkte des unteren Zweiges, die den Uebergang der Kristalle in „feste“ Flüssigkeiten andeuten. Unterhalb dieser Punkte sind „feste Flüssigkeiten“ beständiger als Kristalle.

Je tiefer es mir jedoch gelang in den Bau der „amorphen“ Niederschläge einzudringen, um so mehr habe ich über die Bedingungen meiner Versuche nachgedacht, und um so klarer wurde mir, daß die Tammann'schen Anschauungen als Resultat einer nicht ganz richtigen Auslegung der beobachteten Erscheinungen entstanden sind. Um dieselben als sichere Basis für irgendwelche Beschlüsse anwenden zu können, müssen sie abgeändert werden. Diese Aenderungen sind so wesentlich, daß man zur Negierung der Geschlossenheit der Schmelzkurve¹⁾ gelangen muß.

Ich glaube kaum, daß jemand behaupten wird, daß alle ultramikroskopisch undifferenzierbaren Gläser verschiedenartiger Stoffe, die aus dem geschmolzenen Zustande durch mehr oder weniger rasche Abkühlung erhalten wurden, bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck beständigere Systeme als die Kristalle darstellen. Mit andern Worten, es wird kaum jemand behaupten, daß die Koordinaten gewöhnlicher Druck und Zimmertemperatur für alle diese Körper Punkte auf den Diagrammen darstellen, die unter dem niedrigen Zweig der abgeschlossenen Schmelzkurve liegen. Eine solche Behauptung würde einem vernünftigen Denken und den Versuchsangaben widersprechen.

Selbstverständlich wird auch von der Tammann'schen Theorie etwas ähnliches nicht behauptet. Nach Tammann wird eine Glasbildung beim raschen Abkühlen deshalb stattfinden, weil die Zahl der Kristallisationszentren bei dem Herannahen der Temperatur zum Uebergangspunkt: Kristall-feste Flüssigkeit, rasch vermindert wird, wobei auch die Geschwindigkeit des Wachsens dieser Zentren in der Nähe dieses Punktes kleiner wird.

Der unmittelbare Versuch zeigt, daß, wenn in stark unterkühlten Flüssigkeiten und Lösungen (Lehmann²⁾) Kristalle hineingebracht werden, dieselben praktisch mit einer Geschwindigkeit gleich Null wachsen.

¹⁾ Siehe Koll.-Zeitschr. 2, 3, 4, 5 (1907—1909) meine Abhandlung „Zur Lehre von den Zuständen der Materie“ (2) 201, (2) LX, LXI, (4) 136—137 (5) 158—159. Genäues darüber in meinem Buche „Kolloidwissenschaft und Struktur der Materie“ (noch in Vorbereitung).

²⁾ Molekularphysik 1, 620, 695 u. ff. (1888).

Daraus folgt, daß nach Tammann deshalb Gläser durch Kristallisation lange nicht gestört werden, weil die Entstehung von Zentren und ihre Entwicklung bei den gegebenen Bedingungen (z. B. Zimmertemperatur und gewöhnlichem Druck) wegen der großen inneren Reibung mit außerordentlich kleiner Geschwindigkeit vor sich geht. Außerlich scheint der Versuch die Tammann'schen Anschauungen zu unterstützen. Tammann selbst erhielt von 150 verschiedenartig geschmolzenen Stoffen 38 glasartig.

Ich denke, daß aus allen diesen Erläuterungen klar hervorgeht, daß die Tammann'sche Theorie äußerlich zur Begründung der Allgemeinheit des amorphen (glasartigen) Zustandes dienen kann.

Wir wollen jetzt die Tammann'sche Theorie (obwohl nur äußerlich) zur Bildung von „amorphen“ Niederschlägen aus Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur und Atmosphärendruck anwenden. In diesem Falle stoßen wir auf viele Schwierigkeiten. Wir wollen aber nicht so sehr streng sein und uns gerade bemühen, diese Erscheinungen auf irgendwelche Art den Tammann'schen Anschauungen anzupassen.

Aus meinen vorhergehenden Abhandlungen¹⁾ ist bekannt, daß ich meine Versuche zur Erhaltung von grobzelligen, mikroskopisch undifferenzierbaren Gallerten bei gewöhnlichem Atmosphärendruck ausgeführt habe. Daraus ist ersichtlich, daß, um vom Standpunkt der Tammann'schen Theorie die Bildung von Gallerten zu erklären, hier nicht von äußerem, sondern von innerem Drucke die Rede sein muß.

Es ist theoretisch bekannt, daß der innere Druck sehr hohe Werte annimmt, obwohl derselbe experimentell nicht gemessen werden kann: Denn bei eingetauchten Körpern wird eine neue Oberfläche gebildet, und ihre Wirkung auf das Innere der Flüssigkeit gerichtet, nicht aber auf den hineingebrachten Körper.

Diese Ueberlegung gilt nur für solche Körper, deren Dimensionen bedeutend größer sind, als die der Moleküle.

Wenn wir uns vorstellen, daß in irgendeine Flüssigkeit, z. B. in Wasser (Normaldruck gleich 18000 Atmosphären), einige Körper von molekularer Größe hineingebracht worden sind, wobei dieselbe durch keine Anziehung seitens der Wassermoleküle beeinflusst werden, dann ergibt sich, daß auf diese Körper ein sehr großer Druck ausgeübt wird. Augenscheinlich wird so ein System nur dann zu beständigem Zustande gelangen, wenn die hineingebrachten Körper sich gegenseitig unter Druck berühren und Aggregate von bedeutend

¹⁾ Koll.-Zeitschr. 2, 3, 4, 5 (1907-1909).

größeren Dimensionen, als die der Molekeln bilden. Auf diese Aggregate wird der innere Druck keinen Einfluß ausüben.

Ich möchte nebenbei bemerken, daß, wenn man den Kondensationsprozeß der Moleküle von solchem Standpunkte aus betrachtet, die Notwendigkeit der Uebergangerscheinungen (Uebersättigung usw.) zum Vorschein tritt. Es ist ja klar, daß in demselben Maße, in dem sich das Korn vergrößert, der Einfluß des inneren Druckes immer kleiner wird und für Körper von bedeutend größeren Dimensionen, als die der Molekeln gleich Null ist.

Den Lesern wird wohl bekannt sein, daß eine durch das Mikroskop undifferenzierbare grobzellige Gallerte entsteht, wenn sich in der Lösung plötzlich ein bedeutender Ueberschuß an Molekeln des sich im Niederschlage ausscheidenden Stoffes bildet. Dieser Ueberschuß der Moleküle kann nicht durch die Kohäsion der Moleküle des Lösungsmittels und der des gelösten Stoffes in Lösung gehalten werden, und deshalb wird derselbe aus einer Lösung mit großem inneren Drucke herausgedrückt.

Wenn man annimmt, daß die Größen dieser Drucke bei den Bedingungen für die Bildung von Gallerten für alle Körper ausreichen, daß wir uns bei der gegebenen Temperatur stets auf der rechten Seite der Tammann'schen Zustandsdiagramme befinden, d. h. auf der Seite, wo der amorphe Zustand herrscht, dann würde man Gallertbildungen der Tammann'schen Theorie anpassen können.

Ich möchte vorläufig die eben gemachte Anwendung der Tammann'schen Theorie der Gallertbildungen keiner eingehenden Kritik unterziehen, weil eine Notwendigkeit einer Aenderung der Tammann'schen Anschauungen aus dem Folgenden sich als selbstverständlich erweisen wird¹⁾.

Ich muß bemerken, daß die obendargelegte Anwendung der Tammann'schen Theorie von mir persönlich im Jahre 1906 gemacht wurde, sich aber in der zweiten Hälfte dieses Jahres als im Widerspruch zu den unmittelbaren Versuchen herausstellte.

Wenn ich auf den vorhergehenden Seiten meine aufgegebenen Anschauungen anführte, so geschah es, um dem Leser klar zu machen.

¹⁾ Es ist selbstverständlich, daß die Solbildungen (z. B. BaSO_4) bei kleinen Konzentrationen der reagierenden Lösungen (siehe meine früheren Abhandlungen in der Koll.-Zeitschr.) in keinem Zusammenhange mit den Tammann'schen Anschauungen gestellt werden können: die Teilchen der Sole sind ohne Zweifel „pseudoamorph“, d. h. sie stellen embryonale kristallinische Individuen sehr kleiner Dimensionen dar, die sich in einem Zustande mehr oder weniger langsamen Wachsens befinden, infolge der kleinen Quantität des Nährmaterials in der Volumeneinheit.

daß, wenn ich gegenwärtig die Tammann'sche Theorie verwerfe, ich es nicht etwa meiner persönlichen, theoretischen Spekulation wegen tue, sondern weil es unmöglich ist, an einer Theorie festzuhalten, die den Tatsachen nicht vollkommen entspricht.

III. Widersprüche zwischen den Tammann'schen Anschauungen über den amorphen Zustand und der kinetischen Theorie.

Es ist leicht zu zeigen, daß die Tammann'schen Anschauungen über den amorphen Zustand der kinetischen Theorie und dem unmittelbaren Versuche widersprechen. Es wird wohl niemand anzweifeln, daß bei der Bildung eines Niederschlages aus einer Lösung, z. B. BaSO_4 bei konstantem äußeren Druck und Temperatur, die vektoriellen Kräfte, die zwischen den BaSO_4 -Molekeln wirken und ihre Vereinigung zu Kristallen bedingen, bei verschiedenen Konzentrationen der reagierenden Lösungen eine und dieselbe Spannung haben.

Von den Konzentrationen der reagierenden Lösungen hängen augenscheinlich nur die inneren Widerstände dieser vektoriellen Kräfte ab; diese Widerstände in den Lösungen entstehen z. B. durch Vermehrung der Zahl der Moleküle (in meinen Versuchen) fremder, im Niederschlag sich nicht ausscheidender Stoffe.

Weiterhin hängen von den Konzentrationen der reagierenden Lösungen die Richtungen des Kristallisationsprozesses ab, d. h. Aussehen und Bau des Niederschlages, wie es viele Mikrogramme, die zu meinen vorherigen Abhandlungen¹⁾ publiziert wurden, anschaulich zeigten.

Da nun die vektoriellen Kräfte, die die Moleküle zu Kristallen vereinigen, bei allen Konzentrationen eine und dieselbe Spannung haben, so erscheint es sicher, daß grobzellige Gallerten nicht als „feste“ Flüssigkeiten zu betrachten sind, die sich von gewöhnlichen Flüssigkeiten nur durch den inneren Reibungskoeffizienten unterscheiden.

Wie wir weiter unten sehen werden²⁾, sind grobzellige Gallerten Konglomerate von feinsten nah aneinander geordneten Kriställchen. Im äußersten Grenzfalle nähern sich diese Kriställchen ihren Dimensionen nach den Molekeln; das gibt uns aber noch keinen Grund, Gallerten als „wahre feste“ Lösungen zu betrachten, die mit den gewöhnlichen vollkommen identisch sind, abgesehen von den Werten der inneren

¹⁾ Koll.-Zeitschr. 2, 3, 4, 5 (1907–1909).

²⁾ Siehe Koll.-Zeitschr. spez. meine Arbeit „Zur Lehre von den Zuständen der Materie“.

Reibung. Es besteht ein wesentlicher Unterschied zwischen diesen beiden Systemen außer in der inneren Reibung: Das Bestreben der Moleküle, in einer gewöhnlichen Lösung sich zu Kristallen zu vereinigen, wird durch die „auflösenden Kräfte“ paralytisiert. In Gallerten (festen Lösungen) wird dasselbe Bestreben durch den außerordentlichen Widerstand gegenüber der Bewegung der molekularen Komplexe¹⁾ zueinander paralytisiert.

Als gutes Beispiel kann das Rubinglas mit einer sehr kleinen Goldmenge dienen²⁾.

Bei hohen Temperaturen stellt das geschmolzene Glas eine außerordentlich schwache wirkliche Lösung dar, wohingegen das rasch abgekühlte Glas ein System bildet, das ich oben als äußersten Grenzfall bezeichnete.

Im angeführten Falle ist das Lösungsmittel vollkommen fest geworden (über den Bau der Gläser siehe weiter unten) und die Goldmoleküle können sich mit unwahrscheinlicher Langsamkeit gegeneinander bewegen. Vermindern wir aber den Widerstand gegen die Bewegung, erweichen wir das Glas, dann werden die gehemmten vektorialen Kräfte der Goldmoleküle deutlich zutage treten.

In den meisten Fällen überschreiten jedoch die Dimensionen der Gallertekriställchen weitaus den der Moleküle.

Im Falle einer Niederschlagsbildung aus einer Lösung, spricht der Versuch mit voller Bestimmtheit dafür, daß mit dem Anwachsen der Anfangsübersättigung die Zahl der Kristalle progressiv wächst und dementsprechend die Dimension der Kristalle des Niederschlages vermindert wird.

Theoretisch ist nicht zu erwarten, daß der Kristallisationsprozeß beim Festwerden geschmolzener physikalisch und chemisch gleichartiger Stoffe sich wesentlich vom Kristallisationsprozeß aus Lösungen unterscheidet.

Vom Standpunkte der kinetischen Theorie aus ist es vollkommen klar, daß mit dem Verstärken des Druckes und der Verminderung der Temperatur, die vektorialen Kräfte (die molekulare Kohäsion), die zwischen den Molekeln einer gleichartigen Flüssigkeit wirken und ihre Vereinigung zu Kristallen bedingen, beim Erstarrungsprozeß ihrer Spannung nach anwachsen müssen; mit andern Worten, der Zerreißwider-

¹⁾ Die selbst weniger beweglich sind, als die einzelnen Moleküle.

²⁾ Vgl. Zsigmondy, „Zur Erkenntnis der Kolloide“ (1905).

stand eines festen Körpers muß mit der Temperaturverminderung wachsen, vorausgesetzt, daß beim Abkühlen keine Nebenumwandlungen stattfinden.

Die bekannten Versuche von Dewar¹⁾ über das Zerreißen von Metalldrähten bei der Siedetemperatur der flüssigen Luft bestätigen den oben aufgestellten molekularkinetischen Schluß. Da aber die Intensität der vektorialen molekularen Kräfte mit einer Temperaturverminderung wächst, so ergibt sich, daß das Glas ein Konglomerat von einer unzählbaren Menge von Kriställchen ist.

Wir wollen den Erstarrungsprozeß einer gleichartigen Flüssigkeit bei ziemlich plötzlicher Abkühlung bis zu einer außerordentlich niedrigen Temperatur, die bedeutend niedriger liegen soll, als die Erstarrungstemperatur der gegebenen Flüssigkeit, gedanklich analysieren. Bei einer so raschen Abkühlung einer Flüssigkeit werden die Moleküle der letzteren, der kinetischen Theorie folgend, in ihrer gegenseitigen Wirkungssphäre verharrend, außerordentlich stark ihre Geschwindigkeiten vermindern, dabei werden die vektorialen Kräfte (die molekulare Kohäsion) ihrer Spannung nach anwachsen.

Es ergibt sich weiter, daß, wenn sich die Moleküle in ihrer gegenseitigen Wirkungssphäre befinden und die ihnen entsprechenden vektorialen Kräfte (die molekulare Kohäsion) ihrer Spannung nach anwachsen, so kann, wie klein die Temperaturgeschwindigkeit der Moleküle auch sein mag (man erhält bei außerordentlich niedrigen Temperaturen aus verflüssigten Gasen Kristalle), eine Vereinigung der benachbarten Moleküle zu Komplexen nicht verhindert werden, und zwar nur infolge der vorhandenen vektorialen Kräfte. Eine solche Vereinigung zu vektorialen Komplexen beim raschen Abkühlen weit unter der Erstarrungstemperatur der gegebenen Flüssigkeit wird natürlicherweise in vielen Punkten der Systeme mit großer Geschwindigkeit vor sich gehen. Diese große Geschwindigkeit der Vereinigung zu Komplexen muß sich durch Festwerden des erkalteten flüssigen Systems äußern. Bringt man z. B. Alkohol in flüssige Luft, so verwandelt er sich binnen einiger Augenblicke in ein sprödes Glas.

IV. Der Aggregations-Kristallisationsprozeß.

Es ist wesentlich zu beachten, daß der unmittelbare Kristallisationsprozeß nicht immer mit einer Vereinigung der Moleküle zu vektorialen Komplexen abschließt. Denn abhängig von ihren Dimen-

¹⁾ *Proced. of the R. Institution* 14, II, 1 (1895).

sionen können die anfänglich entstandenen vektorialen Komplexe die Fähigkeit zu einer weiteren mehr oder weniger langsamen Vereinigung zu größeren vektorialen Komplexen sich erhalten.

Im Falle einer raschen Abkühlung unter die Erstarrungstemperatur der Flüssigkeit kann man den Kristallisationsprozeß¹⁾ in zwei Phasen einteilen: in der ersten Phase findet eine rasche Bildung von sehr kleinen vektorialen Komplexen aus den einzelnen Molekülen statt, in der zweiten Phase werden diese kleinen vektorialen Komplexe ganz langsam zu größeren vereinigt.

Den letzteren Prozeß, an dem nicht mehr die einzelnen Moleküle Anteil nehmen, sondern ihre Aggregate (Komplexe), möchte ich als Aggregations-Kristallisationsprozeß bezeichnen²⁾.

Die Bildung kleinster vektorialer Komplexe (erste Kristallisationsphase beim raschen Abkühlen) äußert sich, wie schon erwähnt wurde, durch mehr oder weniger vollständigen Verlust der Leichtbeweglichkeit der Flüssigkeit. Abhängig von der Temperatur des abkühlenden Bades und der Lage derselben Temperatur unter dem gewöhnlichen Erstarrungspunkt der gegebenen Flüssigkeit verändert sich die Flüssigkeit entweder in festes Glas, oder sie nimmt eine mehr oder weniger dichte gallertartige Beschaffenheit an. (Weshalb und wann das letztere eintritt siehe unten.)

Die Tatsache, daß eine Flüssigkeit bei den obenerwähnten Bedingungen ihre Leichtbeweglichkeit verliert, ist schon längst bemerkt worden (siehe z. B. die Arbeiten von Lehmann³⁾ und Tammann⁴⁾). Sie ist aber, meines Erachtens nach, nicht ganz richtig erläutert worden. Eine sogenannte unterkühlte Flüssigkeit, der die Leichtbeweglichkeit entzogen ist, ist mit der Urflüssigkeit nicht zu identifizieren. Man kann sie nicht als „Flüssigkeit mit großer innerer Reibung“ oder auch als „feste Flüssigkeit“ bezeichnen, wenn hier unter dem Begriff „Flüssigkeit“ die molekulardisperse Urflüssigkeit verstanden wird. Glas- und gallertartige Systeme könnten auch diese ungenaue Bezeichnung tragen, wenn man mit dem Worte „feste Flüssigkeit“ nur ausschließlich die eine Tatsache verknüpft, daß die zu untersuchenden Systeme (Gläser) ihren Eigenschaften nach dem flüssigen Zustande im allgemeinen nahe kommen.

¹⁾ Ueber eine ähnliche Analyse des Kristallisationsprozesses in Lösungen siehe in meinem Artikel „Theorie der Darstellung und Stabilität kolloider Lösungen“, der demnächst in dieser Zeitschrift erscheinen wird.

²⁾ Siehe Koll.-Zeitschr. 3, 26—27; 5, 155.

³⁾ Molekularphysik 1, 620, 695 u. ff.

⁴⁾ „Kristallisieren und Schmelzen“ (Leipzig 1903).

Gallertartige oder glasartige sogenannte „unterkühlte“ Systeme können jedoch mit großem Nutzen den Flüssigkeiten parallel gestellt werden, und zwar nicht den Urflüssigkeiten, sondern den hochmolekularen Stoffen. Ein solcher Parallelismus erweist sich als sehr fruchtbar für das Verständnis des Kristallisationsmechanismus hochmolekularer Flüssigkeiten.

Es ist aber stets daran zu denken, daß der relativ (im Vergleich zu den gewöhnlichen molekularen Dimensionen) kleine Dispersitätsgrad in beiden zu untersuchenden Fällen nach unseren gegenwärtigen Anschauungen durch verschiedene Ursachen bedingt ist. Im Fall von glasartigen Systemen wirken die Kristallisationskräfte; es findet eine physikalische Kondensation der Moleküle zu winzigsten vektorialen Komplexen statt. Dagegen erscheinen im Falle hochmolekularer Flüssigkeiten die chemischen Kräfte als Ursache. Wir haben es hier mit einer Kondensation verschiedener Atome zu einem zusammengesetzten Molekül¹⁾ zu tun.

Ich möchte mich hier in eine genauere Untersuchung der Frage über die Einheit der Naturkräfte gar nicht einlassen, denn das würde uns von unserem unmittelbaren Thema sehr weit ablenken.

Für den physikalischen Prozeß, den der Kristallisation, ist es ja nicht wesentlich, auf welchem Wege ein verhältnismäßig kleiner Dispersitätsgrad entstanden ist. Es ist aber sehr wesentlich, daß in den beiden untersuchten Fällen dieser kleine Dispersitätsgrad vorhanden war.

Ein sehr zähflüssiges System, das durch rasches Abkühlen der Urflüssigkeit unter seiner Erstarrungstemperatur entstand, stellt ein Konglomerat von sehr kleinen vektorialen Komplexen dar. Wenn man ihre zähflüssige Beschaffenheit mitbeachtet, kann man sie mit voller Berechtigung als festen kristallinen Körper im Zustande sehr großer Dispersität bezeichnen, oder auch als feinstes kristallinisches Pulver. In dieser Bezeichnungsweise liegt gar nichts paradoxes. Die Eigenschaften eines Systems, das aus feinsten kristallinen Teilchen besteht, sind einer Flüssigkeit hochmolekularer Körper sehr nahe (manchmal praktisch gleich).

Allen wird bekannt sein, daß feine feste Pulver Eigenschaften besitzen, die sie den Flüssigkeiten sehr nahe bringen. Stellen wir uns ein so feines Pulver vor, daß wir seine einzelnen Körnchen gar

¹⁾ Meiner Meinung nach darf dieser Unterschied der Ursachen bei der Systematik disperser Systeme nicht ignoriert werden. (Siehe Kolloid. Zeitschr. 2, 26—27, 1908.)

nicht sehen können. Ein solches Pulver gibt uns die Illusion einer zähen Flüssigkeit. Wenn wir jetzt noch mitbeachten, daß die kleinsten kristallinen Teilchen eine selbständige Bewegung¹⁾ haben und untereinander eine gewisse Kohäsion aufweisen, dann wird es noch klarer, wie schwer es ist, die Unterschiede der äußeren Eigenschaften zwischen Flüssigkeit und einem festen Körper im Zustande großer Dispersität aufzufinden.

Dennoch existiert unbedingt ein Unterschied zwischen einer Flüssigkeit oberhalb ihrer Erstarrungstemperatur und einem zähflüssigen System, das aus derselben Flüssigkeit erhalten wurde und aus sehr kleinen vektorialen Komplexen besteht; natürlich nur außerhalb des kritischen Punktes ist es flüssig-fest (dispers-kristallinisch).

Dieser Unterschied ist wesentlich und besteht im folgenden: Die Moleküle der Flüssigkeit unterhalb ihrer Erstarrungstemperatur (zeitweilig wird die Abwesenheit der thermischen Ungleichartigkeit im Sinne Maxwell's angenommen) kondensieren sich deshalb nicht zu vektorialen Komplexen, weil die Wirkung der vektorialen Kräfte durch die thermische Beweglichkeit der Moleküle paralysiert wird. Die vektorialen Komplexe einer sehr zähen oder „festen“ Flüssigkeit vereinigen sich sehr langsam, oder vereinigen sich praktisch überhaupt nicht. Dies hat aber ganz andere Ursachen, die wir sofort erläutern werden.

V. Berührungsumkristallisation²⁾.

Wir schlagen zu diesem Zwecke den folgenden Weg ein: Wir wollen die Ursachen untersuchen, welche die Tatsache bedingen, daß nicht alle kleinen kristallinen Massen bei der Berührung sich unmittelbar zu größeren vereinigen können. Decken wir diese Ursachen auf, so ist die uns interessierende Frage gelöst.

Stellen wir uns ein System vor, das aus mikroskopischen Kriställchen eines praktisch nichtflüchtigen Körpers besteht, und nehmen wir an, daß das System sich im Vakuum befindet.

Die einzelnen Moleküle, der sich gegenseitig berührenden Kriställchen, werden sich augenscheinlich untereinander berühren und folglich wirkt zwischen diesen Molekeln die molekulare Kohäsion:

¹⁾ Siehe meine Artikel in der Koll.-Zeitschr. 5, 220 (1909).

²⁾ Ich schlage diese Terminologie vor zum Unterschied von der gewöhnlichen Umkristallisation, die sich, infolge einer großen Löslichkeit der feinsten Körner, in einem Abstände vollzieht.

Aus der Tatsache (siehe die Lehrbücher der Physik), daß bei Berührung (ohne stark aufzudrücken!) im Vakuum von sehr fein geschliffenen Oberflächen fester Körper die molekulare Kohäsion mit unbedeutender Intensität sich äußert, ist zu schließen, daß die Zahl der sich wirklich berührenden Moleküle im Verhältnis zur Zahl der sich nicht berührenden¹⁾ Moleküle nicht groß ist.

Auf Grund des Obengesagten ist die molekulare Kohäsion in einem System aus mikroskopischen Kriställchen nicht imstande, an den Berührungsstellen dieser Kriställchen dieselben zu vereinigen und dadurch dem System die Beweglichkeit beim Schütteln zu entziehen.

Unter der Annahme, daß der Dispersitätsgrad des zu untersuchenden Systems anwächst, wollen wir verfolgen, welche Aenderungen in den äußeren und inneren Eigenschaften desselben Systems dabei stattfinden.

Vor allem ist zu beachten, daß bei der Berührung zweier verschiedener kristallinischer Oberflächen die sich berührenden Moleküle im Sinne einer Aenderung der Orientierung aufeinander wirken. Diese Aenderung besteht darin, daß das System, das aus einigen sich berührenden Kriställchen besteht, bestrebt ist, seine Moleküle so umzuorientieren, daß im Resultat ein einzelner Kristall entstehen wird. Wenn die Kriställchen von mikroskopischen Dimensionen sind (um so mehr, wenn sie makroskopisch), dann wird die eben angeführte Aenderung ohne Druck anzuwenden Jahrtausende lang dauern, denn die Zahl der sich gegenseitig berührenden Moleküle ist im Vergleich zur Zahl der sich nicht berührenden²⁾ nicht groß. Wenden wir aber große Drucke an, so wird diese Aenderung infolge der Vergrößerung der Zahl der sich berührenden Moleküle mit ganz merklicher Geschwindigkeit vor sich gehen und mit dem Drucke anwachsen.

Die ausgezeichneten Versuche von Spring zeigten, daß metallische Feilspäne (d. h. Bruchstücke von Kristallen), einem starken Drucke ausgesetzt, sich deutlich in Massen kristallinischer Beschaffenheit verwandeln.

Diese Versuche beweisen klar und deutlich, daß die molekulare Kohäsion auf den Oberflächen der Kristalle von vektorialem Charakter ist. Bei den gewöhnlichen Berührungsbedingungen grober Kristalle bleibt diese Vektorialität aus den oben-

¹⁾ Das heißt die sich berührenden Oberflächen sind nicht absolut glatt.

²⁾ Der zu untersuchende Körper ist nicht flüchtig.

erwähnten Ursachen für den Beobachter, der in seinen Beobachtungen durch Zeitmangel oder nicht exakte Untersuchungsmethoden beschränkt ist, verborgen.

Der verbotene vektoriale Zustand, der in vielen Systemen vorkommt (siehe meine Abhandlungen in der Koll.-Zeitschr.), gibt, meiner Meinung nach, den Naturforschern kein Recht, der Einfachheit halber¹⁾ über volle Abwesenheit der Vektorialität zu sprechen.

Die Geschwindigkeit, mit der die sich berührenden Kriställchen zu einem einzigen umbauen, wächst nicht nur mit dem Drucke, sondern auch, wie ich weiter unten erklären werde, mit der Erhöhung des Dispersitätsgrades des Systems.

Tatsächlich liegen die Ursachen eines solchen Umbaues in den sich berührenden Molekeln der Oberflächenschichten. Je größer das Verhältnis der Zahl der sich berührenden Moleküle zur Gesamtzahl der Moleküle der sich berührenden Kriställchen ist, um so intensiver wird der Umbauungsprozeß in größeren Kristallen vor sich gehen. Mit anderen Worten, mit dem Anwachsen der spez. Oberfläche des dispersen festen Stoffes wächst auch die Geschwindigkeit der Vereinigung der sich berührenden Körner in größere²⁾.

Eine sehr langsame Verkleinerung des Dispersitätsgrades infolge der unmittelbaren Vereinigung der sich berührenden Körner ist bei Kristallen, die an der mikroskopischen Sichtbarkeitsgrenze liegen oder dieselbe ein wenig überschreiten (annähernde $100-50 \mu\mu$), sehr deutlich zu merken. So z. B. vermindern Koagulate³⁾ des kolloiden Silbers ihre Dispersität auf die obenangeführte Weise und nicht infolge einer gewöhnlichen Umkristallisierung (große Löslichkeit der kleinen Körner). Der Umkristallisierungsprozeß geht, wenn man die unbedeutende Löslichkeit des Silbers in Wasser beachtet, mit kleiner Geschwindigkeit vor sich.

Das Vergrößern des kristallinen Kornes des dispersen Systems durch Umbau der benachbarten sich berührenden Körner in größere, kann man, im Unterschied zu der gewöhnlichen Umkristallisation, als „Berührungsumkristallisation“ bezeichnen.

¹⁾ Vergleiche die entgegengesetzten Anschauungen von Wo. Ostwald in seinem vortrefflichen Buche „Grundriß der Kolloidchemie“, 50–51 und speziell 121.

²⁾ Vergleiche meinen Artikel in der Koll.-Zeitschr. 6, 33 (1910). Aus diesem Artikel dürfte, meiner Meinung nach, die aufgestellte These noch klarer hervortreten.

³⁾ Siehe meinen Artikel in der Koll.-Zeitschr. 5, 63 (1909).

Bei Kristallen, die größer als $0,1 \mu$ sind, muß die Vektorialität der Kohäsion bei ihrer Berührung, wenigstens in einigen Fällen, irgendwie zutage treten. Trotzdem ist ein rascher Umbau derart großer Körner ($> 0,1 \mu$) unter Einwirkung der Kohäsion, wenn nicht andere Faktoren, die den Umbau beschleunigen, vorliegen, nicht zu erwarten.

Es ist möglich, daß auch die Abhandlung von R. Krulla: „Ein Fall von kristallinischer Anordnung staubartiger, fester Teilchen“¹⁾ Erscheinungen berührt, die eine derartig schwache Einwirkung der vektorialen Kohäsion bedingen (Beispiele derartiger Einwirkungen sind weiter unten angeführt).

Nach der Analyse und Feststellung der Erscheinungen der „Berührungsumkristallisation“ und, was sich vom ersten wenig unterscheidet, „Aggregationskristallisation“ werden die verschiedenen Eigenschaften und Aenderungen, die den sogenannten „halbfesten“ und „festen“ Flüssigkeiten eigen sind, vollkommen verständlich.

VI. Eine Erläuterung der Eigenschaften und des Baues der glasartigen (und Gläsern nahestehenden) Systeme.

Stellen wir uns ein System vor, das aus solchen ultramikroskopischen Kriställchen zusammengesetzt ist, die schon bei ihrer Berührung eine bedeutende Kohäsion zeigen, welche aber immerhin nicht so stark ist, um eine „Berührungsumkristallisation“ von merklicher Geschwindigkeit hervorrufen zu können. Augenscheinlich wird ein solches System im festen glasartigen Zustande sich befinden.

Wenn die Kohäsion im vorherigen System nicht so bedeutend war, so wird es seiner Beschaffenheit nach sich den „halbflüssigen“ nähern. Abhängig von der Erkaltungsgeschwindigkeit und dem „Unterkühlungsgrad“ der Urflüssigkeit erhält man Systeme von verschiedenartiger Beschaffenheit und Eigenschaft.

Ich möchte jedoch an dieser Stelle bemerken, daß beim raschen Abkühlen von Flüssigkeiten chemisch einfacher Zusammensetzung unter die Erstarrungstemperatur mehr oder weniger „zähflüssige“ Systeme schwer zu erwarten sind²⁾. In solchen Fällen erhält man bei verschiedenen Geschwindigkeiten der Abkühlung „feste“ Systeme von verschiedenen Korngrößen.

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 66, 126—128 (1909).

²⁾ Außer in jenen Fällen, in denen die weichen Kristalle entstehen (z. B. oleinsaures Kalium), muß man jedoch im Sinne haben, daß auch die weichen Kristalle bei genügend niedriger Temperatur ganz fest sind.

Um dieses zu untersuchende „zähflüssige“ System zu erhalten, ist folgendes nötig: Erstens daß die Körner, aus denen das System besteht, außerordentlich klein seien; zweitens müssen diese Körner miteinander nicht fest verbunden sein.

Diese zwei Bedingungen für Flüssigkeiten chemisch einfacher Zusammensetzung und für solche, die beim Erstarren keine Polymorphie-Erscheinungen aufweisen, gleichzeitig herzustellen, gelingt nicht, oder wenigstens sehr schwer, und zwar deswegen, weil die sehr kleinen Körner sich fest untereinander verbinden und man der Konstitution nach „feste“ Systeme erhält.

Anders steht es bei komplizierten Körpern, deren vektoriale Kohäsion ihrer Moleküle nicht so groß ist, oder wenn die kleinsten Körner einer polymorphen Form gerade so oder in noch kleineren Körnern einer anderen Form zerteilt sind. In diesen Fällen ist es möglich, „zähflüssige“ Systeme von verschiedenartiger Beschaffenheit zu erhalten; deshalb ist es auch möglich, bei solchen Körpern die flüssige Form weit unter der gewöhnlichen Erstarrungstemperatur zu bewahren.

Wir wollen eine Reihe von Beispielen anführen, die das Oben gesagte experimentell bestätigen. Ich habe im Jahre 1906¹⁾ den Einfluß der Geschwindigkeit der Abkühlung auf die Kristallisation geschmolzener Metalle, wie Cd, Bi, Sb und Ni, untersucht. Die Abkühlung ist erreicht worden durch Hineingießen von kleinen Mengen des geschmolzenen Metalls in eingefrorenes Quecksilber oder in massive Metallformen (ein Stück Stahl mit zylindrischer Oeffnung in die das geschmolzene Metall gegossen wird), die von flüssiger Luft umgeben waren. Mit dem Anwachsen der Abkühlungsgeschwindigkeit wächst progressiv die Zahl der Kriställchen, die eine Gewichtseinheit des erstarrten Metalls darstellen, dagegen vermindern sich die Dimensionen der Kristalle, wobei die Erstarrung nur einige Augenblicke dauerte. Es gelang nicht, einen zähflüssigen Zustand zu bemerken.

Ich möchte bemerken, daß, obwohl die Abkühlung sehr rasch ging (gute Wärmeleitung der Metalle), es mir doch nicht gelang, die Dimensionen der Kriställchen über die mikroskopische Grenze zu bringen. Bei 500—1000maliger Vergrößerung war immer der körnige Bau deutlich zu sehen. (Für meine Versuche habe ich das reinste Metall der Firma Kahlbaum genommen.)

¹⁾ Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 38, 1401—1402 (1906).

Es ist schwer zu erwarten, daß, wenn man die obenangeführten Resultate des Versuches mitbeachtet, bei noch rascherer Abkühlungsgeschwindigkeit, wenn die Körner die mikroskopische Sehgrenze überschreiten, ein irgendwie beständiges zähflüssiges System entstehen sollte, denn die Kohäsion wächst bei Berührung mit der Kornverminderung.

Aus diesen Versuchen, besonders im Zusammenhang mit meinen Untersuchungen über den Einfluß der Konzentration der reagierenden Lösungen auf das Aussehen und den Bau des Niederschlages¹⁾, geht klar hervor, daß Gläser oder „feste Flüssigkeiten“ Ansammlungen von sehr kleinen Kriställchen sind, nicht aber molekular-disperse Flüssigkeiten, in denen eine unbedeutende Zahl unsichtbarer Kristallzentren zerstreut sind.

Auf Grund dessen wurde in meinem Referat des Vortrages vom 7. (20.) Dezember 1906²⁾ über den Uebergang von kristallinen Stoffen in sogenannte „feste Flüssigkeiten“ das Folgende mitgeteilt:

„Der Autor hält die Existenz des unteren Zweiges der Tamman'schen Schmelzkurve, wo Flüssigkeiten zu Kristallen schmelzen und Kristalle in Flüssigkeiten erstarren, für problematisch. Nach Ansicht des Autors ist unter einem maximalen Drucke und bei sehr niedrigen Temperaturen, infolge einer Verminderung der Beweglichkeit der Moleküle und Erhöhung der vektorialen Kohäsion, die kristallinische Struktur möglich.“

Es ist klar, daß das Verneinen der Geschlossenheit der Schmelzkurve gleichbedeutend ist mit der Behauptung, daß ein kritischer Punkt flüssig-fest (dispers-kristallinisch) existiert.

Einen sehr starken Einfluß auf die Bildung von festen Gläsern übt die niedrige Erstarrungstemperatur der gegebenen Flüssigkeiten aus. Dies äußert sich um so stärker, je komplizierter ihrer Zusammensetzung nach die Moleküle der Flüssigkeit sind. Die Ursache eines solchen Einflusses ist folgende:

Mit dem Erniedrigen der Temperatur wird die Wärmebewegung der Moleküle vermindert. Wenn aber die einzelnen Moleküle bei niedrigen Temperaturen verhältnismäßig wenig beweglich sind, dann sind die vektorialen Komplexe dieser Moleküle, die sich in der Flüssigkeit bei Erniedrigung ihrer Temperatur unter der gewöhnlichen Erstarrungstemperatur bilden, noch weniger beweglich. Mit anderen Worten, für Körper mit sehr niedrigen Schmelztemperaturen enthält der wenig bewegliche vektoriale Komplex der Moleküle eine kleinere

¹⁾ Siehe meine Artikel in der Koll.-Zeitschr. 2, 3, 4, 5 (1907—1909).

²⁾ Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 38, 1401—1402 (1906).

Zahl Molekeln, als ein solcher Komplex für einen Körper, der nach Größe des Molekulargewichts und dem Bau nach nahesteht, aber eine hohe Schmelztemperatur ¹⁾ hat.

Auf Grund dessen müssen Flüssigkeiten von sehr niedriger Erstarrungstemperatur und nicht ganz einfacher Zusammensetzung langsam abgekühlt werden, um grobe Kristalle, nicht aber Gläser zu erhalten.

Allgemein existiert für alle Flüssigkeiten das Gebiet der halbbeständigen Unterkühlung, das eine ziemlich ununterbrochene Fortsetzung des gewöhnlichen flüssigen Zustandes ist. Die Notwendigkeit eines solchen Gebietes folgt, wie ich schon in meinen früheren Abhandlungen bemerkt habe, aus der Tatsache, daß kleine Körner leichter schmelzbar sind als grobe und daß das Festwerden immer mit der Bildung der allerkleinsten Körner beginnt. Das Gebiet soll vom Gebiete, in dem das Erstarren plötzlich eintritt, wenn auch nicht scharf, so doch abgegrenzt werden; denn die kleinsten Kristallkörnchen, in die sich stark halbbeständig unterkühlte Flüssigkeit verwandeln muß, werden früher oder später infolge unvermeidlicher in dem System existierender verschiedener Ungleichartigkeiten entstehen müssen.

Wie in übersättigten Lösungen (siehe § 29 meiner Abhandlung „Zur Lehre von den Zuständen der Materie“), so auch in den unterkühlten Flüssigkeiten müssen Kriställchen existieren, deren Zahl um so geringer ist, je kleiner die Unterkühlung ist, und die sich um so leichter in eine beständige feste Phase verwandeln, je größer die Unterkühlung ist.

Als ausgezeichnete Beispiele für Flüssigkeiten, die sehr niedrige Erstarrungstemperatur besitzen und leicht Gläser, wie auch unbeständig unterkühlte Systeme bilden, können die Grenz-Alkohole dienen. Das Erstarren von Alkoholen ist noch dadurch interessant, daß es, trotz des äußerlich ununterbrochenen Ueberganges der Flüssigkeit in ein Glas, keinem Zweifel unterliegt, daß der Uebergang tatsächlich unterbrochen ist und daß das Glas ein Aggregat kleinster Kriställchen ist.

So zeigten die Untersuchungen von R. Abegg und W. Seitz ²⁾ daß bei dem Uebergang vom flüssigen zum glasartigen Zustande ein scharfer Sprung in der Größe der Dielektrizitätskonstante zu beobachten ist, wobei die Dielektrizitätskonstante für den glas-

¹⁾ Der Vergleich ist allerdings für verschiedene Temperaturen gemacht worden.

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 29, 242 – 248 (1899).

artigen und kristallinen Zustand nicht merklich zu unterscheiden¹⁾ ist.

Anschaulichkeitshalber werde ich (abgekürzt) zwei Tabellen aus der obenangeführten Abhandlung von Abegg und Seitz anführen.

Isobutylalkohol (Schm.-Temp. — 108°)		Aethylalkohol (Schm.-Temp. — 117,5°)	
T.	D.	T.	D.
+ 16	20,3	+ 16	26,2
0	21,8	0	28,4
— 21,3	24,5	— 21,3	32,1
— 80	33,7	— 80	44,5
— 102	32,1	— 125,9	54,9
Maximum 36,4 (Flüssigkeit)		Maximum 62,7 (Flüssigkeit)	
fest: Glas oder Kristalle 2,7		fest: Glas oder Kristalle 2,7	

Die Schwierigkeit, sehr komplizierte schwer- wie leichtschmelzbare Körper in grobkristallinischem Zustande zu erhalten, ist allgemein bekannt, und deswegen wollen wir uns darüber nicht lange aufhalten. Ich möchte nur erwähnen, daß für komplizierte Körper der vektoriale Komplex schon aus sehr wenigen Molekeln ziemlich unbeweglich ist und sich schwer mit ähnlichen Komplexen zu größeren Kristallen vereinigt.

Wie schon oben gesagt wurde, befördert die Erscheinung des Polymorphismus (ebenso wie in den Gemischen verschiedenartiger Moleküle) bei mehr oder weniger rascher Abkühlung unter der Schmelztemperatur die Bildung zähflüssiger (sehr stark „unterkühlter“) Systeme. Bei Untersuchung von Kolloiden muß diese Erscheinung besonders berücksichtigt werden. Es ist tatsächlich experimentell festgestellt, daß das Vorhandensein eines großen Ueberschusses von Molekeln fremder Körper einen starken Einfluß auf den Kristallisationsprozeß ausübt.

Ich möchte die Leser an meine Versuche bei der Verwirklichung der Reaktion $\text{Ba}(\text{CNS})_2 + \text{MnSO}_4 = \text{BaSO}_4 + \text{Mn}(\text{CNS})_2$ ²⁾ in konzentrierten $\text{Mn}(\text{CNS})_2$ -Lösungen erinnern. Der Ueberschuß der Molekeln und molekularen Komplexe $\text{Mn}(\text{CNS})_2$ in Lösung bewirkt, daß die

¹⁾ Wichtig ist zu bemerken, daß nicht immer ein so scharfer Unterschied in den Eigenschaften zwischen einer unterkühlten Flüssigkeit und Glas zu erwarten ist. Z. B. für hochmolekulare Flüssigkeiten (und auch für geschmolzene Gemische der Moleküle) kann man umgekehrt mit voller Sicherheit eine allmähliche Aenderung der Eigenschaften beim Uebergang zu Glas erwarten.

²⁾ Koll.-Zeitschr. 4, 27—29 (1909).

BaSO_4 -Moleküle in sehr vielen Punkten des Systems und sogar bei Konzentrationen, denen deutliche Mikrokristalle ohne $\text{Mn}(\text{CNS})_4$ -Ueberschuß entsprechen sich kondensierten und feine gallertartige Niederschläge¹⁾ bildeten.

Beim raschen Abkühlen von Flüssigkeiten, die einige Kristallformen ausscheiden können, werden sich gleichzeitig Moleküle und Molekular-komplexe verschiedener polymorpher Formen²⁾ bilden, die sich gegenseitig an einer Vereinigung in größere molekulare Komplexe stören. Beachten wir, daß die Umwandlungsgeschwindigkeit polymorpher Verschiedenheiten bei Temperaturen stark unter den Umwandlungspunkt klein ist, so können wir die erhaltenen „unterkühlten“ zähflüssigen Systeme mit Lösungen vergleichen, die einige verschiedene Moleküle enthalten.

Das Kristallisationsgesetz für solche Systeme unterscheidet sich nicht von denen für gewöhnliche Fälle, und zwar darum, weil mit dem Anwachsen der Abkühlungsgeschwindigkeit die Zahl der Kristalle wächst und ihre Dimensionen vermindert werden. Die Kristallisationserscheinungen werden aber dadurch komplizierter, daß ihre polymorphe Molekeln oder Komplexe ineinander übergehen.

Wenn man die Kristallisationserscheinungen aus einfachen Lösungen analysiert, wird der Kristallisationsprozeß im oben untersuchten Falle verständlich werden.

VII. Die Bildung von glasartigen Systemen aus Lösungen.

Aus meinen früheren Abhandlungen³⁾ ist den Lesern bekannt, daß mit dem Anwachsen der Geschwindigkeit der Bildung eines Niederschlages, oder mit dem Anwachsen der Anfangsübersättigung, auch die Zahl der Kristalle in der Gewichtseinheit des Niederschlages wächst, d. h., daß die Kriställchen immer kleiner und kleiner werden. Schließlich erhält man Systeme, die ich als grobzellige Gallerten bezeichnete.

Aus der Fig. 1 ist der Mechanismus der Bildung von Zellen solcher Gallerten zu ersehen.

Wenn ein Tropfen der einen reagierenden Lösung (z. B. $\text{Ba}[\text{CNS}]_2$) in die Lösung der anderen Reaktionskomponente (z. B. MnSO_4) hinein-

¹⁾ Koll.-Zeitschr. 2, 3, 4, 5 (1907--1909).

²⁾ Ueber Fälle gleichzeitiger Bildungen einiger polymorpher Kristalle bei der Abkühlung von Flüssigkeiten, siehe z. B. Lehmann: Molekularphysik 1. 694--695 (1888).

³⁾ Koll.-Zeitschr. 2, 3, 4, 5 (1907--1909).

fällt, so überzieht sich die Lösung augenblicklich, infolge des Kristallisationsprozesses, der sich auf der Tropfenoberfläche abspielt mit einem gallertartigen, vollständig wässrig klaren BaSO_4 -Häutchen. Die auf diese Weise gebildeten Säcke (Zellen) fallen entweder mit einem Male auf den Gefäßboden nieder, oder hängen zuerst, ähnlich den Mückenlarven, in der Lösung; dabei dehnen sich die Zellen aus und überziehen sich mit Querfalten

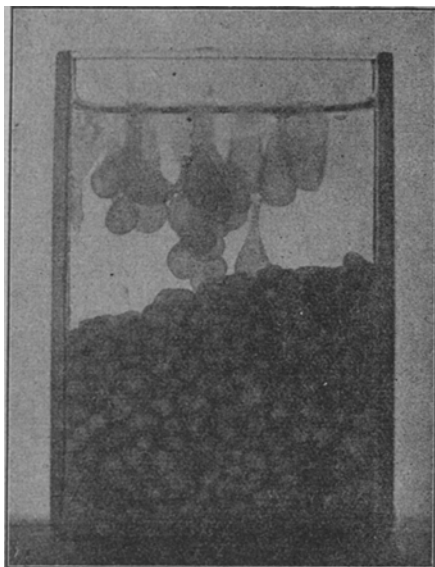


Fig. 1

Die Figuren 2 und 3 stellen Mikrophotographien der Wände solcher Säcke für BaSO_4 und $\text{Al}(\text{OH})_3$ bei sehr starker mikroskopischer Vergrößerung dar. Da die Präparate im gegebenen Falle ohne weitere Vorsichtsmaßregeln bereitet wurden, so sind die Wände der Zellen mit wunderlichen Falten überzogen, die bei sorgfältiger Bereitung der Präparate nicht aufzufinden sind; dann stellt das Mikrogramm einen vollen glatten Kreis dar, der oftmals nicht

nur mikrohomogen sondern auch ultramikrohomogen¹⁾ ist.

Die Konsistenz der Wände der Zellen variiert von zähflüssig bis vollkommen fest, im letzteren Falle haben wir ein typisches Glas vor uns.

Daß diese zähflüssigen oder festen Zellwände aus einer unzähligen Menge vieler kleiner Teilchen bestehen, die fähig sind, sich unmittelbar in große halb feste oder feste kristallinische Bildungen zu vereinigen, wird durch eine Reihe einfacher Beobachtungen leicht bewiesen.

Nur bei maximalen Konzentrationen sind die Zellwände ultramikrohomogen. In einem nicht zu großen Abstände von der maximalen Konzentration sind die Zellen trübe und bestehen aus einer unzähligen Menge vieler kleinster mikroskopischer Körner. Die Kristallinität dieser Körner ist schon aus ihrer Entstehung ersichtlich als die

¹⁾ Siehe Mikrogramme in der Koll.-Zeitschr. „Zur Lehre von den Zuständen der Materie“.

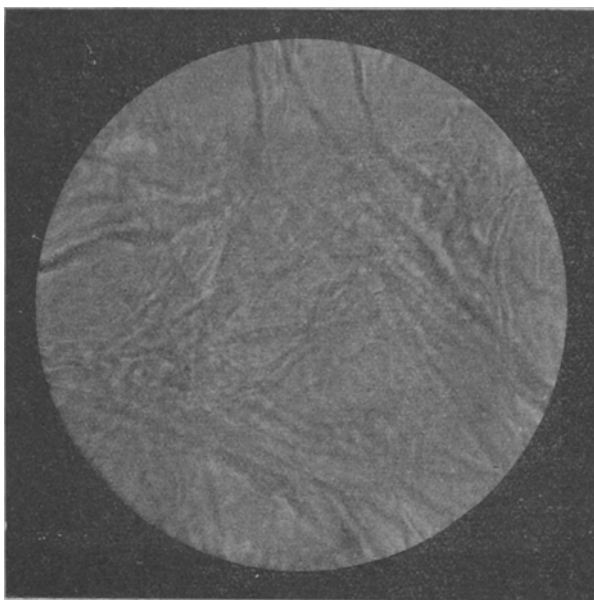


Fig. 2

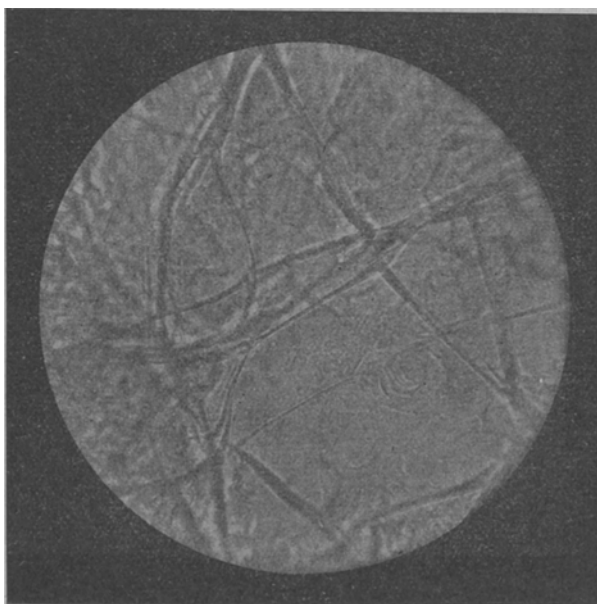


Fig. 3

Folge einer progressiven Verkleinerung der Kristalldimensionen mit dem Anwachsen der Konzentrationen der reagierenden Lösungen. Sie wird unmittelbar dadurch bewiesen, daß diese Körner die Uebersättigung aufheben (wobei diese Körner zu deutlichen Mikrokristallen sich ausbilden)¹⁾. Mit anderen Worten, die Körner verkleinern sich, sie werden ultramikroskopisch und schließlich auch überultramikroskopisch, wobei die gesamte Zahl der Körner progressiv anwächst. Ich habe den Ausdruck die gesamte Zahl der Körner deshalb unterstrichen, weil, wenn wir unsere Aufmerksamkeit auf Körner bestimmter Bauart oder Größe lenken, die Zahl bestimmter Körner vermindert wird; z. B. ändert sich für BaSO_4 anfänglich die Zahl der vollflächigen Kriställchen und ihren Platz nehmen dichte kristallinische Skelette ein, nachher treten die letzteren ihren Platz gitterartigen Skeletten ab, die auch ordnungsgemäß verschwinden, um wiederum Nadeln Platz zu machen, welche ihre Dimensionen progressiv vermindern und einen feinkörnigen Niederschlag bilden. Dieser Niederschlag besteht aus Körnern, die an der mikroskopischen Sehegrenze liegen. Die mikroskopischen Körner vermindern sich an Zahl und an ihre Stelle treten Ultramikrokristalle usf.

Und so sind die ultramikrohomogenen Wände der Zellen, die sich von den Gläsern nicht unterscheiden, als Konglomerat von Ultramikro-²⁾ und Ueberultramikrokriställchen zu betrachten, die im zähen Reaktionsmedium eng geordnet sind, nicht aber als Flüssigkeit mit einer unbedeutenden Zahl unsichtbarer Zentren, wie aus der Tammannschen Auffassung der amorphen Systeme zu folgen wäre

Es wäre sonderbar, zu denken, daß die Eigenschaften der Kristalle in keinen funktionalen Beziehungen zu ihren Korndimensionen stehen. Der Versuch hat unzweifelhaft festgestellt, daß die physikalisch-chemischen Eigenschaften (Löslichkeit, Dampfspannung, Schmelztemperatur u. a.) der kleinsten Kriställchen denselben Eigenschaften großer Kristalle nicht gleichen.

In meinen früheren Abhandlungen habe ich nur über die Änderungen einiger dieser Eigenschaften gesprochen. An dieser Stelle werde ich genauer die im Anfange dieser Abhandlung berührte Frage untersuchen über die Fähigkeit der kleinsten Kriställchen, sich nebeneinander zu kristallinischen Bildungen zu orientieren und nachher, bei noch kleineren Dimensionen, zu größeren zusammenzuwachsen.

¹⁾ Siehe Koll.-Zeitschr. 2, 3, 4, 5 (1907-1909).

²⁾ Infolge der dichten Anordnung der ultramikroskopischen Körner kann man sie im Ultramikroskop nicht sehen.

Diese Eigenschaften der kleinsten Kriställchen sind sehr wesentlich für das Verständnis des Kristallisationsprozesses, und es ist wichtig, sich zu überzeugen, daß diese Eigenschaften nicht nur theoretisch denkbar sind, sondern daß sie tatsächlich existieren. Ohne Kenntnis dieser Eigenschaften bleibt vieles im Kristallisationsprozeß unaufgeklärt.

VIII. Die Analyse des Kristallisationsprozesses bei großen anfänglichen Uebersättigungen und Unterkühlungen.

Es ist wichtig, zu verstehen, daß der Kristallisationsprozeß, abhängig von der Kondensationsgeschwindigkeit¹⁾ der Molekeln zu Kristallen, verschieden vor sich geht.

Bei kleinen Geschwindigkeiten einer solchen Kondensation (kleine anfängliche Unterkühlung und Uebersättigung) verbinden sich in einigen Punkten des Systems diejenigen molekularen Komplexe (Zentren), die nachher auf Kosten des Stoffes, der sich in molekularer Verteilung befindet, anwachsen.

Es ist wesentlich, daran zu denken, daß, wenn diese Zentren bedeutend voneinander entfernt sind, sie einander nicht berühren und sich nicht vereinigen können.

Mit dem Anwachsen der Kondensationsgeschwindigkeit der Moleküle (d. h. mit dem Anwachsen der anfänglichen Uebersättigung oder Unterkühlung) wächst auch die Zahl der Zentren, die Geschwindigkeit ihrer Entstehung und ihres Wachsens. So steht die Sache, bis mit noch größerem Anwachsen der Kondensationsgeschwindigkeit der Moleküle (mit noch größerem Anwachsen der anfänglichen Uebersättigung oder Unterkühlung) die Kondensation in einer außerordentlich großen Zahl von Punkten des Systems beginnt: bei letzterer Bedingung werden die in den vielen Punkten entstandenen kleinen Kriställchen (Zentren) ebenso wie die einzeln gebliebenen Moleküle an der weiteren Kondensation und dem weiteren Kristallisationsprozeß Anteil nehmen.

Wenn man die Kristallisation in solchen Fällen untersucht, so ergibt sich ein Mangel bei der Verwendung der Begriffe „Zentren“ und „Nährmaterial“. Ich werde in Zukunft bei der Analyse des Kristallisationsprozesses diese Begriffe außer acht lassen, da man ohne sie gut auskommt.

¹⁾ Die Theorie der Kondensationsmethode der Darstellung kolloider Lösungen wird in meiner Abhandlung „Theorie der Darstellung und Stabilität kolloider Lösungen“ genauer behandelt sein, die in den nächsten Hefen dieser Zeitschrift erscheinen wird. Vgl. auch Koll.-Zeitschr. 6, 181, 209 (1910).

Es kann dann der Kristallisationsprozeß bei jeder Kondensationsgeschwindigkeit der Moleküle gedanklich in zwei Prozesse eingeteilt werden (siehe oben): der erste Prozeß besteht in der Bildung von vektorialen Komplexen der Moleküle in verschiedenen Punkten des Systems, der zweite in einer Einwirkung dieser Komplexe aufeinander und auf den Stoff, der diese Komplexe in molekularer Verteilung umgibt.

Wenn die gegenseitige Einwirkung der molekularen Komplexe aufeinander fehlt oder beinahe fehlt, dann wollen wir den Kondensationsprozeß als molekularen Kristallisationsprozeß bezeichnen. Wenn dagegen die gegenseitige Wirkung der Komplexe eine beinahe ausschließliche Rolle spielt, dann wird der Kondensationsprozeß (wie schon oben erwähnt wurde) als aggregativer Kristallisationsprozeß bezeichnet.

Mit Hilfe dieser neuen Begriffe läßt sich der Kristallisationsprozeß gut analysieren. Der molekulare Kristallisationsprozeß im reinen Zustande greift Platz bei kleinen Kondensationsgeschwindigkeiten (bei kleinen anfänglichen Uebersättigungen oder Unterkühlungen). Beim Anwachsen der Kondensationsgeschwindigkeit fängt der aggregative Kristallisationsprozeß immer mehr und mehr an sich beizumengen.

Da bei einigen Bedingungen (siehe unten) der aggregative Kristallisationsprozeß unserer Beobachtung verborgen bleibt, so werden auch die Kristallisationserscheinungen beobachtet, die Tammann bei Flüssigkeiten, die zu Polymorphie-Erscheinungen geneigt sind, beobachtet hat. Und zwar ist mit dem Anwachsen der Kondensationsgeschwindigkeit (Unterkühlungsgrad) eine Vermehrung der Zahl der Zentren und eine Erhöhung der Wachstumsgeschwindigkeit so lange zu beobachten, bis der aggregative Kristallisationsprozeß eine wesentliche Rolle zu spielen beginnt. Von diesem Augenblicke an nimmt, dank dem Umstande, daß die Vektorialkomplexe weniger beweglich sind, als einzelne Moleküle, das Wachstum der sichtbaren Kristallisationszentren ab; es wird praktisch gleich Null werden, wenn der Aggregationsprozeß fast ausschließlich allein stattfindet.

Die Zahl der Punkte, in denen sichtbare Kristalle entstehen, wird sich auch vermindern, je näher der Kondensationsprozeß dem reinen Aggregationsprozeß kommt; denn je mehr Komplexe an der Kristallisation Anteil nehmen und je kleiner die Zahl der einzelnen Molekeln ist, um so weniger können sich diese Komplexe mit bemerkbarer Geschwindigkeit zu sichtbaren Kristallen ausbilden.

Nur äußerlich sind die von Tammann für Flüssigkeiten, die zu polymorphen Erstarrungen geneigt sind, aufgestellten Kristallisationsgesetze der Wirklichkeit entsprechend. Tammann behauptet, meiner Meinung nach, unrichtig, daß das Glas eine Flüssigkeit mit wenigen zerstreuten unsichtbaren Zentren ist. Man kann das Entgegengesetzte behaupten, daß das Glas aus sehr vielen unsichtbaren Zentren zusammengesetzt ist.

Der Grundfehler von Tammann besteht darin, daß er a priori annahm, daß alle unsichtbaren Zentren sich unbedingt zu sichtbaren entwickeln müßten, d. h. Tammann hat außer acht gelassen, daß die kleinsten Kriställchen, wie die einzelnen Molekeln, aneinander anwachsen können, nur noch viel langsamer.

Es ist wichtig, daran zu denken, daß die kleinsten Kriställchen („die unsichtbaren Zentren“ nach Tammann) sich bei einer niedrigen Temperatur t_1 praktisch miteinander zu größeren Kriställchen nicht vereinigen; bei einer höheren Temperatur t_2 können sie sich mehr oder weniger vereinigen, denn auf die Fähigkeit sich zu vereinigen hat die Wärmegeschwindigkeit der Molekeln, welche die „unsichtbaren Zentren“ bilden, einen sehr starken Einfluß.

Wenn wir ein System, daß aus vielen kleinsten „unsichtbaren Zentren“ besteht und sich bei einer niedrigen Temperatur befindet, durch rasches Erwärmen auf die Temperatur t_2 bringen, so werden wir durch diese Methode das Anwachsen aller „unsichtbaren Zentren“ zu sichtbaren Kriställchen nicht erreichen, denn die sichtbaren Kriställchen wachsen durch Vereinigung einiger unsichtbarer Zentren zu einem Ganzen.

Es dürfte auch verständlich sein, daß, wenn wir ein System, welches fast ausschließlich aus „unsichtbaren sehr kleinen Zentren“ besteht und bei einer Temperatur, die weit von der gewöhnlichen Erstarrungstemperatur des gegebenen Körpers entfernt ist, durch rasches Erwärmen auf eine Temperatur, die nahe der Schmelztemperatur liegt, bringen, wir nur in einigen Punkten des Systems eine sehr langsame Bildung von Kriställchen bemerken werden. Dies wird deswegen geschehen, weil eine große Zahl der „unsichtbaren Zentren“ bei dieser Temperatur schmilzt (die Schmelztemperatur ist eine Funktion der Korngröße), und nur die ungeschmolzenen größeren der „unsichtbaren Zentren“ werden die Unterkühlung der Flüssigkeit, die sich um sie gebildet hat und die für sie unterkühlt ist, aufheben; da der Unterkühlungsgrad nach den Bedingungen sehr klein ist, so wird auch die Geschwindigkeit der Bildung sicht-

barer Kriställchen unbedeutend. Abhängig von dem Verhältnis der Unterkühlungs- und Erwärmungstemperatur werden verschiedene Verhältnisse zwischen der Zahl und Geschwindigkeit der Bildung der sichtbaren Kriställchen zu beobachten sein. Diese Verhältnisse aber geben uns noch nicht das Recht zu schließen, daß Gläser molekulardisperse Flüssigkeiten mit einer unbedeutenden Zahl „unsichtbarer Kristallisationszentren“ sind.

In der Tamman'schen Monographie „Kristallisieren und Schmelzen“ wird auf Seite 149 durch folgende Worte die Methode der Berechnung der Kristallisationszentren bei verschiedenen Unterkühlungen beschrieben:

„Das spontane Kristallisationsvermögen kann bei beliebigen Temperaturen gemessen werden, auch wenn die Kristallisationszentren wegen sehr kleiner Kristallisationsgeschwindigkeit im Verlauf von Jahren nicht sichtbar werden. Zu diesem Zweck kühlt man zuerst die Flüssigkeit möglichst schnell auf eine bestimmte Temperatur, für die man die Anzahl der Kristallisationszentren bestimmen will, ab. Nachdem eine bestimmte Zeit der Stoff dieser Temperatur exponiert worden ist, wobei sich gewöhnlich unsichtbare Kristallisationszentren gebildet haben, wird er möglichst schnell auf eine höhere Temperatur gebracht; bei der die Zahl der spontan gebildeten Kristallisationszentren verschwindend klein, die Kristallisationsgeschwindigkeit aber genügend groß wird, um bald zur Bildung kugelförmiger Gebilde, Kerne, bestehend aus radial vom Kristallisationszentrum ausstrahlenden Kristallnadeln, deren Anzahl leicht abgezählt werden kann, zu führen.“

Als Resultat der Anwendung dieser Methode hat Tamman eine Vorstellung über Glas bekommen, als wäre es eine sehr stark unterkühlte Flüssigkeit von großer Zähigkeit, die nur eine sehr kleine Zahl von unsichtbaren Kristallisationszentren enthält.

Ich denke aber, daß aus dem Dargelegten (weiter unten werden noch mehr Argumente angeführt) dem Leser klar sein wird, daß das Glas ein Konglomerat von sehr kleinen Kriställchen ist, deren Dimensionen, abhängig von den Bedingungen ihrer Entstehung, wachsen. Diese Kriställchen sind nicht immer mit den optischen Apparaten zu sehen, weil ihre Dimensionen jenseits der Grenzen des Ultramikroskopes liegen und weil diese Kriställchen sehr nah aneinander liegen.

Bei einer solchen Auffassung glasartiger Systeme, sind die Resultate der Anwendung der Tamman'schen Methoden zur Untersuchung

des Kristallisationsprozesses ganz unbestimmt, wie es schon oben gezeigt wurde. Wenn wir ein glasartiges System haben, oder eins, das glasartigen Systemen nahe liegt, das aus einer unzählbaren Menge sehr kleiner Kriställchen besteht, so ist daraus nicht zu entnehmen, daß alle Kriställchen gleich sind, und daß sich alle beim Erwärmen des Systems auf eine hohe Temperatur zu sichtbaren entwickeln. Umgekehrt, nur die größten Kriställchen werden sich auf Kosten der ihnen naheliegenden kleinen weiter entwickeln. Da aber die Zahl der groben Kristalle um so kleiner ist, je stärker das Glas unterkühlt ist, so wird auch, die durch die Tammann'sche Methode festgestellte Verminderung der Zahl der sichtbaren Zentren vollkommen klar.

Ich möchte nochmals bemerken, daß die Polymorphieerscheinungen in den Fällen der Kristallisation, die Tammann untersucht hat, die Entstehung von „stark unterkühlten zähflüssigen Systemen“ erleichtern und den Kristallisationsprozeß komplizieren.

IX. Ueber die Fähigkeit kleinster kristallinischer Massen sich zu vektorialen Bildungen zu orientieren.

Die Fähigkeit kleinster kristallinischer Massen sich zu orientieren und miteinander zusammenzuwachsen wird bei ultramikro- und mikroskopischen Beobachtungen des aggregativen Kristallisationsprozesses in den Wänden der Zellen der Gallerte experimentell festgestellt. Daß man eine Gallerte nicht als eine außerordentlich übersättigte¹⁾ Lösung (z. B. von BaSO_4) mit einer kleinen Zahl unsichtbarer Zentren betrachten darf, ist mir besonders nach der obenangeführten ultramikro- und mikroskopischen Beobachtungen klar geworden.

In dieser Anschauung haben mich noch mehr die Erscheinungen des aggregativen Kristallisationsprozesses bestärkt, die zu beobachten es mir in den anfänglich durch optische Apparate undifferenzierbaren Zellwänden der Gallerte gelungen ist.

Ehe wir zur Beschreibung der Kristallisationserscheinungen in den Zellwänden der Gallerten übergehen, möchte ich bemerken, daß diese Erscheinungen sich oftmals durch Nebenkristallisationen komplizieren. Wir wollen dies durch ein Beispiel erläutern. Stellen wir uns vor, daß wir eine zellige Gallerte von CaCO_3 nach der folgen-

¹⁾ Wie schon oben gesagt wurde, habe ich die Grenzfälle der Gallerten, vor der eingehenden ultramikro- und mikroskopischen Untersuchung zu den außerordentlich übersättigten Lösungen gerechnet. Diese Anschauung habe ich aber in der zweiten Hälfte des Jahres 1909 verlassen.

den Reaktionsgleichung aus einer sehr konzentrierten Lösung erhalten haben: $\text{CaCl}_2 + \text{K}_2\text{CO}_3 = \text{CaCO}_3 + 2\text{KCl}^1)$. Wenn 'die angewandten Lösungen nicht isoosmotisch sind²⁾, kann sich bei entsprechenden Bedingungen, infolge der Osmose³⁾, außer der CaCO_3 -Kristallisation auch $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ausscheiden. Solche und ähnliche „Nebenkristallisationen“ komplizieren die mikroskopischen Beobachtungen sehr beträchtlich. Sie verursachen oftmals große Verwirrungen, aus denen man sich nicht so leicht befreien kann.

Eine grobzellige Gallerte ist jedoch hergestellt und vielfach untersucht worden (obwohl man sie nicht als Gallerte bezeichnete); speziell eingehend ist dies von O. Bütschli⁴⁾ untersucht worden. Ich möchte bezüglich aller dieser Untersuchungen bemerken, daß dieselben, wahrscheinlich ohne besonderes Bestreben, die Erscheinungen der Nebenkristallisation zu beseitigen, ausgeführt worden sind, insbesondere ohne Berücksichtigung der Osmose, die außerdem den Niederschlag deformiert und wunderliche Membranformen verleiht. (Die sogenannte „Myelinform“⁵⁾, die ihre Abkunft den osmotischen Erscheinungen zwischen den Lösungen, die sich innerhalb und außerhalb der Zellen befinden, verdanken.⁶⁾ Bei allen meinen Versuchen habe ich auf die Möglichkeit von Nebenkristallisationen, wie auf die der Osmose, sowie der Bildung von Doppelsalzen, ferner auch auf die gegenseitige Verminderung der Löslichkeit, stets achtgegeben. Wenn die Konzentrationen der reagierenden Lösungen nicht ganz richtig gewählt sind, dann sind die obenangeführten Nebenerscheinungen unvermeidlich und machen den beobachteten Prozeß außerordentlich kompliziert.

¹⁾ Am allerbequemsten finde ich für die Darstellung verschiedenförmiger Niederschläge die folgende Reaktion: $\text{Ca}(\text{CNS})_2 + \text{K}_2\text{CO}_3 = \text{CaCO}_3 + 2\text{KCNS}$.

²⁾ Es ist selbstverständlich, daß die Lösungen von solcher Konzentration sein müssen, daß die zweite Komponente der Reaktion (KCl) bei der Temperatur des Versuches sich nicht ausscheidet.

³⁾ Siehe § 25 meiner Abhandlung „Zur Lehre von den Zuständen der Materie“, Koll.-Zeitschr. 5.

⁴⁾ Untersuchungen über Strukturen (1898) 110–130, 242–248, 313–331.

⁵⁾ Siehe O. Lehmann, „Molekularphysik“ 1, 521–523 (1888). Mir ist es gelungen, für BaSO_4 und andere Körper mikroskopische „Myelinformen“ zu erhalten, welche sehr ähnlich waren den Abbildungen aus Lehmann's Buche, Fig. 279 (S. 522).

⁶⁾ In meiner Abhandlung „Der primäre und wahre Bau der Gallerten ist ein feinkörniger -vektorialer“, die in den nächsten Heften dieser Zeitschrift erscheinen wird, werden Ultramikro- und Mikrophotographien verschiedener durch Osmose entstandener Gebilde beigelegt werden.

Nachdem ich diese sehr wichtigen Vorbemerkungen gemacht habe, kann ich zu den Erscheinungen übergehen, die sich in den Zellwänden der Gallerten abspielen.

Im ersten Augenblick ihrer Entstehung sind die Zellwände vollkommen wasserdurchsichtig und ultramikrohomogen. Die Zeit, vom Augenblick der Entstehung der Gallerte bis zum Anfange einer Trübung, ist um so länger, je höher die Konzentrationen der reagierenden Lösungen sind, d. h. es findet gerade das Umgekehrte statt, wie bei der Annahme unbeständiger übersättigter Lösungen.

Anschaulichkeitshalber bringe ich hier folgende Tabelle:

Lösungen		Gallerten	
Konzentrationen der reagierenden Lösungen	Nach welcher Zeit nach der Zusammensetzung der Lösungen erscheint eine Trübung?	Nach welcher Zeit nach dem Zusammenmischen der Lösungen trüben sich die Zellhäutchen der Gallerten ¹⁾	Konzentrationen der reagierenden Lösungen
N 2000	2—3 Stunden	Einige (1—3) Stunden	approx. $\frac{7 \text{ N}}{1}$
N 1000	3—5 Minuten	Einige Minuten	$\frac{(3—3,5) \text{ N}}{1}$
N 500	Einige Sekunden	Einige Sekunden	$\frac{(2—2,5) \text{ N}}{1}$

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß das Auftreten der Trübung bei gewöhnlichen unbeständig übersättigten Lösungen mit dem Anwachsen der Uebersättigung immer rascher vor sich geht. In den Zellwänden der Gallerten ist es, wenn man dieselben als außerordentlich stark übersättigte Lösungen betrachtet, umgekehrt, d. h. je stärker die Uebersättigung ist, um so langsamer wird eine Trübung²⁾ auftreten.

Wie ich schon oben gesagt habe, liegt kein Grund vor, die Zellwände als übersättigte Lösungen eines Stoffes (z. B. BaSO_4) zu betrachten, der sich in molekularer Verteilung befindet. Sie dürfen als disperse Systeme von hoher Konzentration betrachtet werden, die aus einem zähen Dispersionsmittel und einer aus den vektorialen Komplexen der BaSO_4 -Molekeln bestehenden dispersen Phase, die sich

¹⁾ Die Lösungen müssen mit großer Sorgfalt zusammengewaschen werden, denn sonst überziehen sich die Tropfen mit Falten und platzen; dieser Umstand ruft eine frühzeitige Trübung hervor.

²⁾ Genauer in der Abhandlung „Theorie der Darstellung und Stabilität kolloider Lösungen“, die in den nächsten Heften dieser Zeitschrift erscheinen wird.

in verschiedenen Dispersitätsgraden befindet, zusammengesetzt sind. Eine solche Zusammensetzung der Zellwände nähert sie den Lösungen hochmolekularer Körper (z. B. Stärke, Gelatine u. a.). Wie wir auch weiter unten sehen werden, verlaufen die Kristallisationserscheinungen in den Zellwänden sehr ähnlich denselben Erscheinungen in Lösungen hochmolekularer Körper.

Die Erscheinungen, die in den Zellwänden beobachtet werden, sind allgemein von bedeutender Wichtigkeit sowohl für die Erkenntnis der Natur der reversiblen Kolloide, als auch der flüssigen Kristalle.

Wenn man den Trübungsprozeß der Zellwände durch das Mikroskop oder Ultramikroskop betrachtet, so erkennt man, daß man es hier mit einem aggregativen Kristallisationsprozeß zu tun hat.

Beim Beobachten der Zellwände einer BaSO_4 -Gallerte mit Hilfe des Ultramiskroskopes wird folgendes bemerkt: Auf vollkommen gleichartigen oder leicht opaleszierenden Stellen der Zellwände beginnen sehr feine BaSO_4 -Teilchen zu erscheinen, diese Teilchen lagern sich oftmals in konzentrischen Linien (wie in den Liesegang'schen Versuchen) oder auch radial an (ebene Sphärolyte). Bei der weiteren Differenzierung wird die Regelmäßigkeit der Anordnung, infolge der in der Lösung platzgreifenden inneren Spannungen und Ströme, gestört.

Als wichtigstes Resultat der mikro- und ultramikroskopischen Beobachtungen an den Zellwänden verschiedener Gallerten ist die Tatsache zu bezeichnen, daß die kleinsten festen kristallinen Teilchen eine vektorielle Kohäsion besitzen, die sie zu regelmäßigen Aggregaten orientiert: ebene Sphärolyte und ihnen ähnliche Gebilde (diese Gebilde sind sehr fein und deformieren sich sehr leicht).

Diese Tatsache ist schon früher für CaCO_3 festgestellt worden, spez. durch die O. Bütschli'schen Arbeiten (l. c.), wobei er die kleinsten festen kristallinen Teilchen als Globulite bezeichnete.

Meine systematischen Versuche über den Einfluß der Konzentrationen der reagierenden Lösungen auf das Aussehen und den Bau der Niederschläge sprechen überzeugend dafür, daß die Bütschli'schen Globulite sehr feine Kriställchen sind und daß die Fähigkeit zur vektoriellen Kohäsion und zum Zusammenwachsen eine Eigenschaft des dispersen kristallinen Stoffes ist, die mit um so stärkerer Intensität auftritt je größer sein Dispersitätsgrad ist

X. Ueber die Unmöglichkeit einer unbegrenzten Zerkleinerung des festen Stoffes¹⁾.

Aus der letzten These ergibt sich eine wichtige Folgerung für das Verständnis der dispersen Systeme hervor, und zwar: die Unmöglichkeit, einen festen Körper auf irgendwelche Weise (physikalisch und chemisch) bis zu einem beliebigen Grade zu zerkleinern. Denn bei einer genügend feinen Zerkleinerung wird eine willkürliche umgekehrte Kondensation des dispersen festen Körpers vor sich gehen²⁾.

Im Falle des Erstarrens des Gemisches einiger Molekülararten, können einige von ihnen in molekularer Verteilung zwischen den größten Komplexen der anderen Molekülararten bleiben. Als nötige Bedingung dafür muß die Konzentration der Molekeln, die sich beim Erstarren des ganzen Systems nicht zu großen Komplexen kondensieren, im Verhältnis zu den in Komplexen sich kondensierenden Molekeln so klein sein, daß diese Molekeln in der Zeit, die sie zum Erstarren nötig haben, sich gegenseitig beinahe nicht berühren. Denn im entgegengesetzten Falle werden sich die Molekeln zu Komplexen verketteten.

Augenscheinlich wird diese Bedingung nur bei einer außerordentlich kleinen Konzentration der einen Molekülarart im Verhältnis zur anderen und bei einer sehr raschen Abkühlung realisierbar sein. Wir haben schon oben ein ähnliches Beispiel, z. B. das Rubinglas, in diesem Sinne betrachtet.

Allgemein werden im Falle des Erstarrens eines Gemisches, weil während des Erstarrens in demselben die Begegnungen der gleichartigen Molekeln infolge der Anwesenheit von fremden vermindert wurden, bei kleineren Abkühlungsgeschwindigkeiten feine disperse Systemgläser erhalten. Dies ist eine durch viele Versuche längst festgestellte Tatsache.

Ich denke aus allem dem Gesagten folgt, daß eine physikalisch und chemisch molekular gleichartige Flüssigkeit sich durch rasches Abkühlen nicht in ein Glas überführen läßt, welches aus ebenso unregel-

¹⁾ Vgl. meine Abhandlung in der Koll.-Zeitschr. 2, 234 (1908).

²⁾ Ich möchte hier bemerken (Genaueres in meiner Abhandlung „Theorie der Darstellung und Stabilität kolloider Lösungen“), daß eine solche umgekehrte Kondensation eine sehr wichtige Rolle bei der elektrischen Zerstäubung von Metallen spielt (Bredig, Svedberg); deswegen muß die Bredig-Svedberg'sche Methode ihrem Wesen nach zu den Kondensationsmethoden gerechnet werden, nicht aber zu den Dispersationsmethoden.

mäßig zerstreuten Molekeln, wie die Urflüssigkeit vor der Erstarrungstemperatur, bestände.

Mir persönlich ist es vollkommen unklar, wie eine solche falsche Vorstellung über Glas in der Wissenschaft sich aufrecht erhalten hat. Um die Unwahrscheinlichkeit dieser Vorstellung vom kinetischen Standpunkte aus zu beweisen, brauchte man, meiner Meinung nach, keine Versuche, denn wenn man annimmt, daß sich die Glasmolekeln mit der Geschwindigkeit, die ihrer Temperatur entsprechen, bewegen, und daß die vektorialen Kräfte unter der Schmelztemperatur durch die thermische Bewegung der Moleküle nicht paralyisiert werden, so ist gar nicht daran zu denken, daß kein Kondensationsprozeß der Moleküle eintreten würde.

Meine obenangeführte Definition des Glases als Konglomerat unregelmäßig zerstreuter und gegenseitig verketteter winzigster Kriställchen, die im Zustande einer langsamen Oberflächen-Umkristallisation sich befinden, entspricht nicht nur meinen Versuchen, sondern allem dem, was mir über die Eigenschaften glasartiger Systeme bekannt ist.

Die Feststellung der Allgemeinheit der Tatsache über die Fähigkeit der kleinsten Kriställchen, eine vektoriale Kohäsion zu zeigen und zusammenzuwachsen, enthält aber noch weitere Folgerungen.

XI. Ueber die Allgemeinheit des flüssig-kristallinen, glasartigen und umkehrbar kolloiden Zustandes¹⁾.

Wenn wir z. B. die Eigenschaften der kleinsten Kriställchen kennen, fällt es uns auch leicht, das Wesen des flüssig-kristallinen Zustandes zu verstehen.

Die Fähigkeit, eine vektoriale Kohäsion zu zeigen, wird sich als Funktion der Dispersität des kristallinen Stoffes ändern; folglich kann sich bei einer bekannten Dispersität diese Fähigkeit nur darin äußern, daß die Kriställchen sich nur schwach verketten, sich größtenteils nebeneinander zu radialen Aggregaten orientieren, darin sich nur mit unbedeutender Geschwindigkeit zu groben vollflächigen kristallinen Individuen umbauen.

Solche Kriställchen schwerlöslicher Körper können entweder im Mikroskop sichtbar sein, oder auf der mikroskopischen Sichtbarkeitsgrenze liegen. Die erhaltenen radialen Systeme besitzen, abhängig von der Kristalldimension und Intensität der Kohäsion, verschiedene

¹⁾ Vgl. meine Abhandlung in der Koll.-Zeitschr. 3, 166—168 (1908).

Konsistenzen von halbfest bis fest. Es ist wichtig zu bemerken, daß solche halbflüssige oder halbfeste kristallinische Gebilde nur temporär existieren, denn die Berührungsumkristallisation und die gewöhnlichen Umkristallisationsprozesse verwandeln sie in beständigere Gebilde.

In der Abhandlung „Künstliche Zellen mit flüssig-kristallinischen Wänden“¹⁾ von O. Lehmann werden die Wände der grobzelligen Gallerten auf Grund der experimentellen Arbeiten von G. Quincke zum gewöhnlichen flüssig-kristallinischen Zustande gerechnet. Jedoch ist dies nicht ganz richtig. Der gewöhnliche flüssig-kristallinische Zustand, sowie die halbfesten vektorialen Gebilde der Zellwände werden durch die Anwesenheit der vektorialen Komplexe bedingt, die gegeneinander mit einer Kohäsion von schwacher Intensität orientiert sind²⁾. Die Entstehung dieser Komplexe wird indessen durch verschiedene Ursachen hervorgerufen. Im Fall des gewöhnlichen flüssig-kristallinischen Zustandes spielen die chemischen Kräfte (die Kompliziertheit der Zusammensetzung der Moleküle und ihr Bau) eine Rolle, im Falle der halbfesten Zellwände die physikalischen Kräfte, die einigermaßen gleichartige Molekeln zu kleinen Kriställchen kondensieren.

Deshalb sind zwei flüssig-kristallinische Zustände zu unterscheiden:

- I. Der molekulare flüssig-kristallinische Zustand.
- II. Der aggregative flüssig-kristallinische Zustand.

Zwischen diesen zwei Zuständen sind allerdings vereinigende Zwischenglieder vorhanden, und deswegen dürfen diese Benennungen nur auf die Grenzfälle der Erscheinungen bezogen werden.

I. Der molekulare flüssig-kristallinische Zustand stellt eine spezifische Eigenart komplizierter Körper dar, (die damit einen besonderen Bau erlangen und zu Polymorphie geneigt sind).

II. Der flüssig-kristallinische Zustand stellt eine allgemeine Eigenschaft aller Körper dar, die unter bestimmte Bedingungen der Kristallisation gebracht sind, wobei der Zustand ein unbeständiger ist.

Die Tatsache der Kohäsion kleinster Kriställchen zu Sphäro-Aggregaten, die von O. Bütschli und mir festgestellt wurde (vielleicht

¹⁾ Verhandl. d. deutsch. physik. Ges. 10, II. (1908).

²⁾ Kürzlich (April 1910) ist es mir mit Hilfe eines elektrisch heizbaren Ultramikroskops (von C. Reichert in Wien nach meiner Anregung konstruiert) gelungen, genau festzustellen, daß kristallinisch-flüssige Tropfen des Anizal-dazins (unabhängig von der Tropfengröße) eine ganz deutliche blau-weiße Opaleszenz besitzen. Ausführlicher in einer speziellen Abhandlung.

ist diese Erscheinung schon vor Bütschli von jemandem beobachtet worden, ich habe aber über solche Untersuchungen nichts gelesen), dürfte meiner Meinung nach die Anschauung aufheben, welche die flüssigen Kristalle zweiter Art für künstlich vektorial hält, infolge eines unregelmäßigen Druckes auf das Häutchen und seine Ausdehnung¹⁾.

In den grobzelligen Gallerten verlaufen zweifellos verschiedenartige Deformationen, die variable Formen des Niederschlages hervorrufen; jedoch bleibt die Tatsache der vektorialen Kohäsion zwischen den kleinsten Kriställchen also richtig bestehen.

Schon im Anfange dieser Abhandlung ist gezeigt worden, daß die chemische Kompliziertheit der Molekeln und die physikalische Kondensation der gleichartigen einfachen Molekeln zu sehr kleinen Kriställchen im Sinne des Kristallisationsprozesses dieselben Folgen bedingen. Zur Systematik der dispersen Systeme ist es wichtig, diese beiden Fälle zu unterscheiden. Oben ist dieser Unterschied für die flüssig-kristallinen Gebilde gemacht worden, jetzt wollen wir auch andere Systeme systematisieren.

Viele kompliziert zusammengesetzte Stoffe gehen bekannterweise leicht Gläser.

Oben wurde gesagt, daß man beim raschen Ueberführen einfacher Körper vom flüssigen zum festen Zustande auch Gläser erhält.

Deswegen sind zwei glasartige Zustände zu unterscheiden:

I. Der molekular-glasartige Zustand²⁾.

II. Der aggregativ-glasartige Zustand.

Der erste Zustand ist eine spezifische Eigenschaft komplizierter Körper (und auch Gemische einiger Molekülarten).

Der zweite Zustand ist eine allgemeine Eigenschaft des Stoffes bei bestimmten Kristallisationsbedingungen.

Der erste glasartige Zustand wird nebenbei damit charakterisiert, daß er leicht umkehrbar ist, d. h. schon bei kleinen Anwärmungsgeschwindigkeiten verwandelt sich das Glas ohne sichtbare Kristallausscheidung in die Urflüssigkeit.

Es ist leicht einzusehen, daß der Unterschied nur quantitativer Art ist, denn bei genügend raschem Erwärmen der zweiten Glasart läßt es sich in eine Flüssigkeit ohne sichtbare Kristallausscheidung überführen. Bei Stoffen, die sich in einem ausgewählten Lösungsmittel

¹⁾ Vgl. W. Ostwald, „Grundriß der Kolloidchemie“ (1909), 123–125.

²⁾ Diese Benennung ist nicht aufzufassen, als bestanden die Gläser aus einzelnen Molekeln.

gut auflösen, sind dieselben Erscheinungen zu beobachten, wie bei chemisch gleichartigen Flüssigkeiten¹⁾.

Wir können so zwei Arten umkehrbarer kolloider Zustände unterscheiden:

- I. Der molekular-umkehrbare kolloide Zustand²⁾.
- II. Der aggregativ-umkehrbare kolloide Zustand.

Der erste Zustand ist eine spezifische Eigenart komplizierter Körper (und auch Gemische). Der zweite ist eine allgemeine Eigenschaft des Stoffes bei bestimmten Kristallisationsbedingungen.

Die Umkehrbarkeit der ersteren findet bei kleinen Anwärmungsgeschwindigkeiten der Gallerte statt; die Umkehrbarkeit des zweiten Zustandes wird bei mehr oder weniger großen Geschwindigkeiten vonstatten gehen; desgleichen entstehen Gallerten erster Art bei kleinen Abkühlungsgeschwindigkeiten, zweiter Art bei mehr oder weniger großen Geschwindigkeiten.

Nun bleibt noch der nicht umkehrbare kolloide Zustand, der als allgemeine Eigenschaft sowohl einfacher, wie auch komplizierter Stoffe, welche Bedingungen minimaler Löslichkeit unterworfen sind, erscheint³⁾. Für diesen Zustand ist gerade die Bedingung minimaler Löslichkeit charakteristisch und nicht die chemische Zusammensetzung der Moleküle, die allerdings auch eine Rolle spielt, aber keine so wichtige, wie die Löslichkeit. Deswegen hat es auch keinen besonderen Wert, die zwei Arten nicht umkehrbarer kolloider Zustände zu unterscheiden, obwohl es sich machen ließe⁴⁾.

XII. Die Klassifikation übersättigter und unterkühlter Systeme.

Wie schon oben gesagt wurde, sind die Zellwände grobzeelliger Gallerte im Sinne der Kristallisationserscheinungen sehr nahe den übersättigten Lösungen hochmolekularer Körper zu stellen. So nähern sich z. B. Sphärolithe, die nach Bütschli aus dem gallertartigen CaCO_3 -Niederschlag entstanden sind, sehr den Sphärolithen der Stärke.

¹⁾ Siehe mein Referat zum Vortrage „Ueber die Gelatinierung der wahren Lösungen“, Koll.-Zeitschr. 5, 122-123 (1909).

²⁾ Diese Benennung ist nicht aufzufassen als beständen die Gallerten aus einzelnen Molekeln.

³⁾ Siehe Koll.-Zeitschr. 2, 3, 4, 5 (1907-1909).

⁴⁾ Die Kompliziertheit der Zusammensetzung erschwert die Darstellung des Stoffes in groben Kristallen.

Wenn wir den wahren Bau der Zellwände grobzeelliger Gallerte kennen, so kann man sie bis zum Auftreten mikroskopisch sichtbarer Kriställchen als aggregative übersättigte Lösungen, zum Unterschied von den gewöhnlichen molekular-übersättigten Lösungen, bezeichnen.

Es soll bemerkt werden, daß der Uebergang von molekular-übersättigten Lösungen zu aggregativ-übersättigten bei einem raschen Anwachsen der Konzentration ohne sichtbare Kristallausscheidung, infolge einer raschen Kondensation der Molekeln zu kleinen vektorialen Komplexen, ununterbrochen stattfinden kann.

Analog kann man molekular-unterkühlte und aggregativ-unterkühlte Flüssigkeiten unterscheiden (Gläser).

Wenn wir jetzt alles beachten, so sind die Schemata auf S. 235 und 236 durch neue zu ersetzen, die auch die Kristallisationsprozesse aus chemisch und physikalisch gleichartigen Flüssigkeiten und auch aus Lösungen richtig beleuchten werden (siehe Seite 271).

Schlußwort.

A. Zusammenfassung

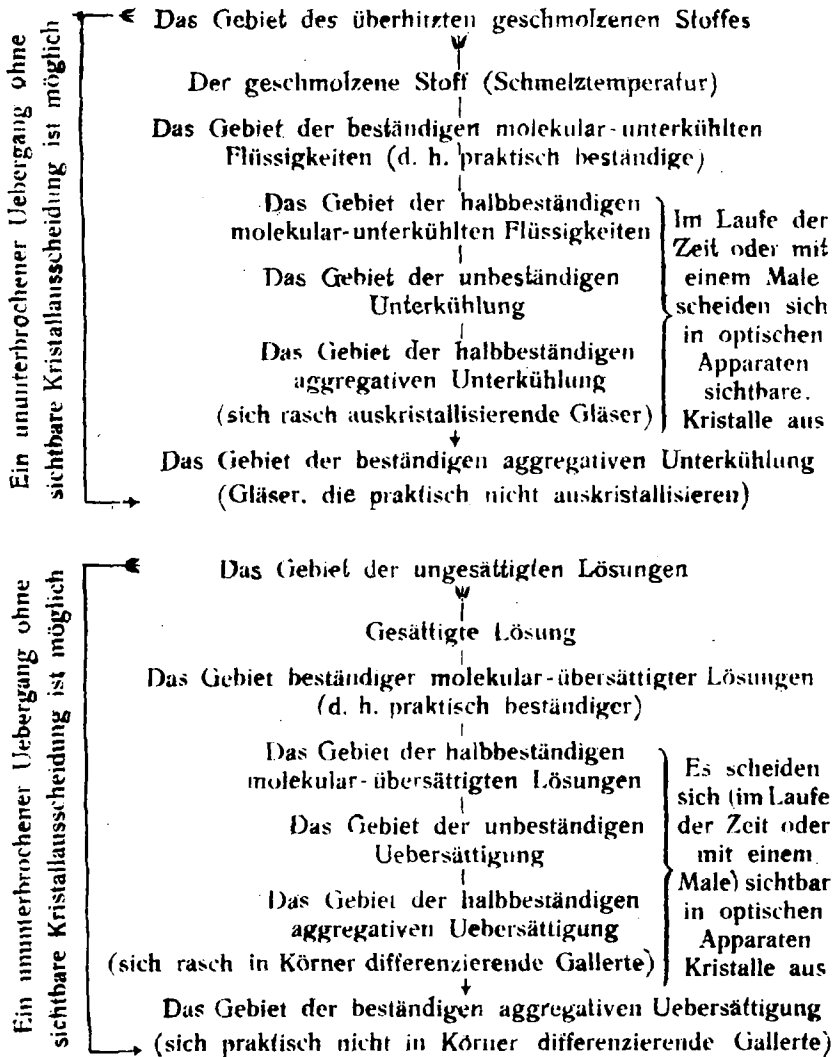
Den Lesern, denen der Inhalt meiner früheren Abhandlungen in der Kolloid-Zeitschrift bekannt ist und welche auch mit dem Inhalt der vorliegenden Abhandlung bekannt wurden, wird es klar sein, daß durch meine Untersuchungen, auf Grund der Analyse des Kristallisationsprozesses und der Eigenschaften des festen kristallinen Stoffes im Zustande außerordentlicher Dispersität, die Allgemeinheit folgender Zustände der Materie feststeht:

1. Des nicht umkehrbaren kolloiden Zustandes.
2. Des umkehrbaren aggregativen kolloiden Zustandes.
3. Des aggregativen glasartigen Zustandes.
4. Des aggregativen flüssig-kristallinen¹⁾ Zustandes.

Der Beweis der Allgemeinheit dieser Zustände beruht nicht nur auf der „statistischen“ Methode, sondern noch mehr auf dem allgemeinen Kristallisationsgesetz und auf den allgemeinen Eigenschaften des kristallinen festen Stoffes im stark dispersen Zustande.

Infolgedessen können mit einem Male viele Methoden zur Erhaltung eines beliebigen Körpers in einem dieser vier Zustände angegeben werden.

¹⁾ Genauer „halbfesten“ oder „halbflüssigen“



Setzen wir den Fall, wir haben einen Körper X, der sich wie aus dem geschmolzenen Zustande, so auch aus einem Lösungsmittel Y, leicht kristallisieren läßt. Um den Körper X in unumkehrbarem kolloiden Zustande zu erhalten, wählen wir ein Lösungsmittel, das diesen Körper praktisch nicht auflöst, aber die Komponenten der Reaktion A und B beträchtlich auflöst. Wenn die Reaktion, mittels welcher der Körper X entsteht, bei kleinen Konzentrationen ausgeführt ist, erhalten wir ein Sol des Körpers X.

Bei außerordentlich großen Konzentrationen erhalten wir eine grobzellige Gallerte.

Auf diese Weise sind die Zustände 1 und 4 sehr leicht zu erhalten, wie ich schon durch viele Versuche bewiesen habe.

Um den Körper X im Zustande 2 zu erhalten, wählen wir ein Lösungsmittel, das den Körper X möglichst weitgehend auflöst; wir bereiten eine gesättigte Lösung, und eine kleine Menge dieser Lösung wird in ein feines Röhrchen mit einem silbernen Ende rasch und stark abgekühlt, wobei wir eine Gallerte erhalten, die bei einem entsprechend raschen Erwärmen ohne sichtbare Kristallabscheidung in die Urflüssigkeit sich verwandelt.

Je besser der Körper X im ausgewählten Lösungsmittel sich auflöst, um so stärker ist die Herabsetzung der Löslichkeit mit der Temperatur; je weniger von der Lösung genommen wurde (große Oberfläche der Abkühlung) und je besser die Wärmeleitfähigkeit des Gefäßes ist, um so rascher geht die Kondensation der Moleküle zu kleinen Kriställchen beim Hereinsetzen ins Kältebad vor sich und um so leichter erhält man eine Gallerte (oder Glas).

Wie ich im Referat „Ueber Gelatinierung der wahren Lösungen“¹⁾ gezeigt habe, ist die Erhaltung des zweiten Zustandes ohne besondere Schwierigkeiten ausführbar.

Schließlich wird man den dritten Zustand sehr leicht erhalten, wenn man ein möglichst kleines Kriställchen des Körpers X nimmt, es schmilzt und rasch und stark abkühlt.

Es ist zu bemerken, daß man, wenn ein Kriställchen des Körpers X oder ein Tropfen (zur Herstellung des zweiten Zustandes) der gesättigten Lösung von mikroskopischer Dimension genommen wird, des Erfolges sicher sein kann.

Man hat es aber im allgemeinen nicht nötig, zu solchen schwierigen Manipulationen zu greifen, besonders bei der Darstellung im zweiten Zustande. Man hat nur ein Lösungsmittel aufzufinden, das den Körper X beträchtlich auflöst, und dann entstehen beim raschen Abkühlen Gallerten in großer Menge.

So gibt es ein allgemeines Verfahren zur Erhaltung des Körpers X in allen obenangeführten Zuständen.

¹⁾ Koll.-Zeitschr. 5, 122–123 (1909). Vgl. auch P. P. von Weimarn und Wo. Ostwald: „Ueber kolloides Eis“. Koll. Zeitschr. 6, 182 (1910).

B. Ein Beweis der Richtigkeit der kinetisch-molekularen Anschauung.

In diesem Schlußworte möchte ich noch auf eine wichtige Folgerung der Untersuchung der Eigenschaften feindisperser Systeme aufmerksam machen, die die Richtigkeit unserer kinetisch-molekularen Vorstellungen beweist.

Oben haben wir gesehen, daß einige Eigenschaften der Systeme, die aus einem festen kristallinen Stoff zusammengesetzt sind, im Maße des Anwachsens der Dispersität sich ihren Eigenschaften nach den Flüssigkeiten nähern. Oftmals haben diese Systeme eine zähflüssige Konsistenz. Diese Tatsache dient, meiner Meinung nach, als ausgezeichnete qualitativer Beweis der Realität der kinetisch-molekularen Vorstellungen, nach denen die flüssigen und gasförmigen Systeme aus festen Molekeln bestehen, und die Konsistenz der Systeme durch das Verhältnis zwischen der Beweglichkeit der Moleküle und der zwischen ihnen wirkenden Kohäsion bedingt ist.

Ich möchte jedoch bemerken, daß die immer mehr steigende Sicherheit in der Realität der kinetisch-molekularen Vorstellungen (besonders nach den ingeniosen glänzenden Beweisen von Svedberg), meiner Meinung nach, die energetische Vorstellung nicht zerstört. Es wird noch eine Zeit kommen, wo die intramolekularen Räume mit Hilfe entsprechender Einrichtungen auf unsere Sinnesorgane energetische Eindrücke ausüben werden.

Zum Schlusse dieser Abhandlung möchte ich noch bemerken, daß ich alle die Folgerungen, welche aus der Analyse des Kristallisationsprozesses hervorgehen und die eine so wichtige Rolle für das Verständnis des Verfahrens zur Erhaltung kolloider Lösungen¹⁾, der Bedingungen ihrer Beständigkeit, wie auch ihres Baues und der mit der Zeit in ihnen vor sich gehenden Kondensation spielen, nicht erschöpft habe.

Diese Folgerungen werden in zwei Abhandlungen: 1. „Theorie der Darstellung und Stabilität kolloider Lösungen“ und 2. „Der primäre und wahre Bau der Gallerte ist ein feinkörniger-vektorialer“, dargelegt, die in den nächsten Heften dieser Zeitschrift veröffentlicht werden²⁾.

¹⁾ Nach der Kondensationsmethode, sowie nach der Dispersionsmethode

²⁾ Die zweite dieser Abhandlung wird ein wenig später erscheinen, denn neulich (anfangs April) ist es mir nach vierjähriger Bemühung gelungen, die Bedingungen der Erhaltung von Agar-Agar und Gelatine in mikrokristalli-

Mit diesen Abhandlungen werde ich die Darlegung meiner Arbeiten von 1906–1908 schließen. Betreffs weiterer Einzelheiten möchte ich den Leser auf meine Monographien hinweisen. Die erste von diesen „Kolloidwissenschaft und Struktur der Materie“ wird, falls keine Störungen eintreten, Ende des Jahres 1910 erscheinen

St. Petersburg, Herbst 1909.

nisdem Zustande zu entdecken und in Zusammenhang mit diesem eine Reihe sehr interessanter Beobachtungen über die Quellungs- und Gelatinierungs-Prozesse auszuführen; diese Beobachtungen werde ich der zweiten Abhandlung beifügen.
