

S. M. LIPATOW

PHYSIKALISCHE CHEMIE
DER KOLLOIDE

S. M. LIPATOW

PHYSIKALISCHE CHEMIE
DER KOLLOIDE

MIT 103 ABBILDUNGEN IM TEXT

1953

AKADEMIE-VERLAG · BERLIN

Липатов, С. М. · Физико-Химия Коллоидов

Erschienen im Staatsverlag für chem. Literatur der UdSSR 1948

Übersetzt aus dem Russischen von Edgar Scheltz

**Wissenschaftliche Redaktion: Dr. habil. M. Umann, Institut für Ernährungsforschung, Potsdam-Rehbrücke,
und Dr. Bernard Kabot, Ober-Assistent am II. Chemischen Institut der Humboldt-Universität zu Berlin**

**Die Herausgabe dieses Werkes wurde gefördert vom Kulturfonds
der Deutschen Demokratischen Republik**

Erschienen im Akademie-Verlag Berlin W 8, Mohrenstraße 39

Lizenz Nr. 202-100/62/52

Copyright 1952 by Akademie-Verlag GmbH

Alle Rechte vorbehalten

Gesamtherstellung: VEB Leipziger Druckhaus (III/18/203)

Bestell- und Verlags-Nr. 5093

Printed in Germany

VORWORT

Die Entwicklung der Wissenschaft von den Kolloiden wird in den letzten Jahren durch eine deutlich erkennbare Verschiebung zur tieferen physikalisch-chemischen Begründung ihrer Grundlagen charakterisiert.

Dieses bezieht sich nicht nur auf den Hauptabschnitt, auf die Chemie und die Physik der Oberflächenerscheinungen, sondern auch auf eine Reihe anderer Abschnitte, die eine erstrangige Bedeutung für ein tieferes Verständnis des Mechanismus der verschiedenen kolloiden Prozesse haben, z. B. der Bildung kolloider Teilchen, der Koagulation von Solen und deren Stabilität, sowie der thixotropen Erscheinungen, die eine große Rolle in der modernen Technologie spielen.

Die außerordentlich schnelle Entwicklung der Industrie plastischer Massen, sowohl im Auslande wie auch besonders in der Sowjetunion, hat einen wesentlichen Einfluß auf die Entwicklung der Lehre von den lyophilen Kolloiden und der Chemie hochmolekularer Verbindungen ausgeübt, die sich mehr und mehr zu einem gemeinsamen Gebiet der Wissenschaft von den Kolloiden vereinen, der physikalischen Chemie hochmolekularer Verbindungen. Dieser Zweig der Wissenschaft hat in den letzten Jahren eine derart wesentliche physikalisch-chemische und besonders thermodynamische Begründung erhalten, daß man von einer gänzlich neuen Etappe ihrer Entwicklung sprechen kann.

Solcherart gewinnt das Gebiet der lyophilen Kolloide neben der praktischen auch eine wichtige theoretische Bedeutung, die ihm eine entsprechende Stelle in den Lehrbüchern über die Kolloide sichert.

Bei der Zusammenstellung des Lehrbuches für Kolloidchemie (oder genauer für die physikalische Chemie der Kolloide) entstand natürlicherweise die Frage über die Auswahl des Stoffes. Die Kolloidchemie soll eigentlich die chemische Ausbildung der Studierenden abschließen. Tatsächlich jedoch besteht zwischen dem Inhalt eines Lehrgangs über physikalische Chemie und dem über Kolloidchemie eine große Lücke, da die Lehre von den Kolloiden öfters nur als eine Reihenfolge von empirischen Gesetzmäßigkeiten und Tatsachen gebracht wird. Eine Darstellung dieser Art entspricht jedoch nicht dem tatsächlichen Stand dieser Wissenschaft. Aus diesem Grunde hat der Verfasser einen anderen Weg gewählt. Er hat auf die Darstellung einer Reihe einzelner, meist empirischer Beobachtungen und Tatsachen verzichtet und sich bemüht, nach Möglichkeit ausführlich die Grundrichtung und die Theorie der Lehre von den Kolloiden zu beleuchten und hierbei Methoden der mathematischen Analyse in weiterem Maße zu benutzen, als es bisher geschehen ist. Aus demselben Grunde ist die

Lehre von den lyophilen Kolloiden und den hochmolekularen Verbindungen etwas ausführlicher entsprechend den neuzeitlichen wissenschaftlichen Erkenntnissen behandelt.

Diese Art der Darstellung ist nach einer eingehenden Besprechung des Lehrprogramms und der Methode der Darstellung des Materials mit dem Akademiestandmitglied P. A. REBINDER gewählt worden, wobei das Lehrprogramm von den Kolloiden unter der Redaktion des letzteren zusammengestellt wurde, und mit wenigen Ausnahmen als Grundlage für das vorliegende Buch diente.

Für dieses Buch hat der Verfasser in der Hauptsache Originalarbeiten benutzt und mathematische Schlußfolgerungen so gebracht, wie sie von den Verfassern gegeben worden sind; hierbei wurden zwecks Vereinheitlichung nur die Buchstaben in den Formeln geändert; in einigen Fällen sind Zwischenberechnungen gegeben, die zu demselben Endergebnis führen, die jedoch in der Regel in den Arbeiten der Verfasser fehlten. In einigen Fällen wird eine Gleichung auf zwei Wegen abgeleitet, kinetisch und thermodynamisch; manchmal werden Theorien dargelegt, die nicht ganz frei von Widersprüchen sind, die jedoch einen einfacheren bzw. vorläufig einzigen Weg zur Lösung dieser oder jener Frage darstellen. In diesen Fällen ist die Lösung in Petitschrift gegeben und für Studierende gedacht, die sich tiefer mit diesen ersten und vorläufig einzigen Versuchen zur Lösung der Fragen befassen wollen.

Nach Herausgabe der „Anleitung für praktische Arbeiten in der Kolloidchemie“ von Dr. PUTLOWA, hat es der Verfasser für überflüssig erachtet, bei Einzelheiten der experimentellen Untersuchung der Kolloide zu verweilen.

Der Verfasser war bemüht, möglichst ausführlich die Rolle der russischen Forscher bei der Durcharbeitung der Grundprobleme der Lehre von den Kolloiden aufzuzeigen, wobei die Entwicklung dieses Gebietes in der Sowjetunion nach der Großen Oktoberrevolution begann und heute so große Erfolge erzielt hat, daß die Arbeiten russischer Autoren jetzt einen wichtigen Platz in der chemischen Weltliteratur einnehmen.

Abschließend gibt der Verfasser seinem tiefempfundenen Dank Ausdruck gegenüber den Rezensenten, den Akademiestandmitgliedern P. A. REBINDER und A. W. DUMANSKI, für die aufmerksame Durchsicht des Manuskriptes, sowie für eine Reihe von gemachten Bemerkungen.

INHALTSÜBERSICHT

	Seite
Vorwort	V
Kapitel I. GRUNDBEGRIFFE DER LEHRE VON DEN KOLLOIDEN	1
1. Definition und Bedeutung der Lehre von den Kolloiden	1
2. Die Grundnomenklatur. Zwei Perioden in der Entwicklung der Lehre von den Kolloiden	3
3. Dispersionsgrade und Systematik disperser Systeme	5
4. Eigenart des Gebietes der kolloiden Dispersion	10
Kapitel II. OPTISCHE EIGENSCHAFTEN KOLLOIDER SYSTEME	13
1. Der TYNDALL -Effekt und seine Bedeutung	13
2. Das Ultramikroskop und die Bestimmung der Teilchengröße	15
3. Nephelometrische Messungen	18
4. Absorption des Lichtes und Farbigkeit	19
5. Form der Teilchen und optische Eigenschaften kolloider Systeme	20
Kapitel III. MOLEKULAR-KINETISCHE EIGENSCHAFTEN DER SOLE	24
1. Gasdruck und osmotischer Druck	24
2. Zusammenhang zwischen dem osmotischen Druck und der Diffusion	27
a) Theorie der Diffusion	27
b) Bestimmung des Diffusionskoeffizienten	30
c) Berechnung des Molekular- bzw. des Micellargewichts	32
3. Osmotischer Druck der Kolloide	34
a) Einleitung	34
b) Bestimmung des osmotischen Druckes und der Teilchengröße	37
c) Abweichungen von den Gesetzen für ideale Gase	38
d) Verteilung der Elektrolyte bei der Osmose. Die DONNAN -Theorie	40
4. Die BROWNS che Molekularbewegung	43
a) Die Bedeutung der BROWNS chen Molekularbewegung	43
b) Theorie der fortschreitenden BROWNS chen Molekularbewegung	45
c) Die BROWNS che Drehbewegung	46
d) Experimentelle Prüfung der Theorie der BROWNS chen Molekularbewegung	47
5. Die Fluktuationstheorie	48
6. Barometrische Formel und kinetische Stabilität	51
a) Begriff der kinetischen Stabilität	51
b) Die Folgerung aus dem barometrischen Gesetz	52
c) Experimentelle Überprüfung und Bedingungen der Anwendung des barometrischen Gesetzes	53

	Seite
7. Sedimentation	55
a) Allgemeine Bemerkungen	55
b) Methode STOKES	56
c) Methode ODÉN	56
d) Zentrifugenmethode	58
8. Viskosität kolloider Systeme	60
a) Viskosität und Volumen der dispersen Phase	60
b) Methoden der Viskositätsbestimmung	65
c) Viskosität und innere Struktur der Kolloide	67
d) Einfluß fremder Stoffe auf die Viskosität der Kolloide	75
e) Viskosität und Teilchengröße	77
Kapitel IV. OBERFLÄCHENERSCHEINUNGEN UND ADSORPTION	80
1. Oberflächenenergie und Molekularkräfte	80
2. Oberflächenspannung und Benetzungsvermögen	83
3. Methoden zur Bestimmung der Oberflächenspannung	86
a) Kapillare Steighöhenmethode	86
b) Methode des größten Bläschendruckes	86
4. Die Gesamtoberflächenenergie einer Flüssigkeit	87
5. Oberflächenspannung von Lösungen und Adsorption	89
6. Oberflächenaktive Stoffe und ihr Aufbau	92
7. Das Prinzip der Unabhängigkeit der Oberflächenwirkung	98
8. Oberflächenfilme	102
9. Die Zustandsgleichung der Adsorptionsschicht	104
10. Einfluß der Temperatur auf die Adsorptionsschichten	107
11. Grenzflächenspannung fest—flüssig und Löslichkeit	109
12. Molekularkinetische Theorie der Adsorption. Adsorption auf der Grenze fest—flüssig (Gas)	111
13. Elektrische Erscheinungen in den Oberflächenschichten	121
14. Benetzungswärme und Adsorptionswärme	122
15. Kinetik der Adsorption	126
16. Adsorption und Gasschutz	129
17. Aktivkohle als Katalysator	133
18. Chemische Reaktionen auf festen Oberflächen	134
19. Emulsionen und Schäume	139
Kapitel V. BILDUNG VON KOLLOIDEN. METHODEN ZUR GEWINNUNG UND REINIGUNG VON SOLEN	144
1. Einleitung	144
2. Bildung einer neuen Phase	145
3. Bedingungen zur Gewinnung von Solen	150
4. Methoden zur Herstellung kolloider Lösungen	154
a) Die Kondensationsmethode	154
b) Die Dispergierungsmethode	156
c) Die Peptisationsmethode	158
d) Methoden zur Herstellung von Aerosolen	158
5. Dispergierung fester Körper	159

6. Methoden zur Reinigung kolloider Lösungen	162
a) Dialyse und Elektrodialyse	162
b) Ultrafiltration	163
Kapitel VI. DIE THEORIE DES AUFBAUES VON KOLLOIDEN TEILCHEN (MICELLEN)	167
1. Übersicht der Arbeiten	167
2. Moderne Theorien über den Aufbau der Micellen	168
3. Anwendung der chemischen Theorie in komplizierten Fällen	170
4. Die Rolle des Stabilisators	173
Kapitel VII. ELEKTROCHEMIE DER KOLLOIDE	175
1. Elektrophorese und Endosmose	175
2. Theorie der elektrokinetischen Erscheinungen	176
3. Experimentelle Überprüfung der Theorie der elektromagnetischen Erscheinungen	180
4. Theorie der diffusen elektrischen Schicht	182
5. Leitfähigkeit von Solen	187
Kapitel VIII. KOAGULATION UND STABILITÄT DER KOLLOIDE	192
1. Allgemeine Vorstellungen über die Koagulation	192
2. Verschiedene Ansichten über die Koagulation und ihre Weiterentwicklung	193
3. Kinetik der schnellen Koagulation	195
4. Kinetik der langsamen Koagulation	199
5. Koagulation polydispenser Systeme	203
6. Allgemeine Theorien der Koagulation	206
7. Thixotropie und Koazervation	208
8. Schutz- und Astabilisierung von Kolloiden, Emulsionen und Suspensionen	215
9. Stabilität lyophober Systeme	218
Kapitel IX. GRUNDEIGENSCHAFTEN DER LYOPHILEN KOLLOIDE UND POLYMERE	225
1. Die Grundeigenschaften lyophiler Kolloide	225
2. Hochpolymere Verbindungen und die durch sie gebildeten lyophilen Systeme	226
a) Bildung von Polymeren und ihre Eigenschaften. Ansichten von H. STAUDINGER	226
b) Teilchenstruktur lyophiler Kolloide. Die Ansichten von MEYER und MARK und ihre weitere Entwicklung	230
3. Form der Ketten hochpolymerer Stoffe	238
Kapitel X. WASSERAUFNAHME UND QUELLUNG VON GALLERTEN	246
1. Wasseraufnahme von Gallerten	246
2. Das Quellen der Gallerten	249
a) Einleitung	249
b) Die Theorie der Quellung und ihre Thermodynamik	251
c) Die Theorie der zweiten Quellungsstufe	258
d) Die Rolle der Peptisation bei der Quellung	260
e) Adsorptionserscheinungen in Gallerten	261
f) Die Bodenkörperregel und die Begrenzung ihrer Anwendung	262
g) Die Quellung lyophiler Kolloide bei Gegenwart von Elektrolyten. Die Theorie von PROEKTER-WYLSON	263

	Seite
Kapitel XI. LÖSUNG UND PEPTISATION LYOPHILER KOLLOIDE	269
1. Charakterisierung verschiedener Lösungsarten.	269
2. Abhängigkeit der Löslichkeit von der Temperatur	270
3. Bedingungen zur Bildung von Aggregaten und Peptisation lyophiler Kolloide .	275
4. Thermodynamische Eigenschaften der Lösungen von Polymeren	280
5. Die Viskosität der Lösungen hochpolymerer Stoffe	286
6. Einfluß von Elektrolyten auf die Hydratation und die Stabilität der lyophilen Kolloide	291
a) Ansichten von PAULI und LOEB. Der isoelektrische und der isoionie Punkt der Proteine	291
b) Ansichten von KRUYT	297
Kapitel XII. BILDUNG UND EIGENSCHAFTEN VON GALLERTEN	301
1. Gallertisierung von Solen	301
a) Untersuchung der Erscheinung des Übergangs eines Sols in eine Gallerte .	301
b) Die Gallertisierungstheorie	310
2. Synärese	315
3. Hysteresis beim Übergang eines Sols in eine Gallerte	321
Sachverzeichnis	327

KAPITEL I

GRUNDBEGRIFFE DER LEHRE VON DEN KOLLOIDEN

1. Definition und Bedeutung der Lehre von den Kolloiden

Bekanntlich hat ENGELS die Physik vorwiegend als die Mechanik der Moleküle und die Chemie als die Physik der Atome definiert, dabei unterstreichend, daß solche Definitionen „durchaus nicht das gesamte Gebiet der modernen Chemie und Physik umfassen“. Indem er die Chemie als die Physik der Atome bezeichnete, hat ENGELS besonders die Unmöglichkeit unterstrichen, die Chemie nur als eine Mechanik der Atome anzusehen, denn in der Chemie operieren wir nicht nur mit der Quantität, sondern auch mit der Qualität, während die Mechanik nur mit der Quantität operiert.

Die Lehre von den Kolloiden ist von diesem Standpunkt aus nicht nur Chemie, sondern vereinigt in sich zwei Gebiete der Wissenschaften: die Physik der Kolloide, also die Mechanik der Moleküle und ihrer Aggregate, und die Chemie der Kolloide, also ihrem Wesen nach die Physik der Atome, mit einigen Einschränkungen, die infolge der besonderen Lage dieser Atome in der Oberflächenschicht des Aggregats nötig sind.

Aus dem Dargelegten ergibt sich, daß die Physik der Kolloide sich mit dem Studium der Eigenschaften kolloider Systeme, z. B. der Diffusion und dem osmotischen Druck befaßt, die sich zugleich mit den Änderungen der Zahl und der Größe der Teilchen ununterbrochen ändern, während die Kolloidchemie die Reaktionen auf den Grenzflächen studiert sowie die qualitativen Besonderheiten kolloider Lösungen feststellt, die diese von den echten Lösungen unterscheiden.

Die Lehre von den Kolloiden erscheint als ein selbständiges Kapitel der physikalischen Chemie, wie auch die Elektrochemie, die Photochemie u. a. m., und wenn in allen höheren Lehranstalten die Kolloidchemie in einem besonderen Kursus zusammengefaßt ist, so hat es seinen guten Grund. Der Hauptgrund liegt in der außerordentlich großen Bedeutung der Kolloide für die neuzeitliche Industrie. Tatsächlich ist es schwer, gegenwärtig einen Industriezweig zu nennen, der nicht in größerem oder geringerem Umfange die Grundlagen dieser Lehre oder ihre Forschungsmethoden benutzt. Solche Industriezweige, wie die Gummi-, Textil-, Kunstfaserindustrie, Industrie der plastischen Massen, Leder-, Leim-, Nahrungsmittel-, Sprengstoffindustrie u. a. m., haben im wesentlichen mit Kolloiden zu tun (Kautschuk, Baumwolle, Wolle, Natur- und Kunstseide, Leder, Leim, Eiweiß, Kohlehydrate usw.). Deshalb sind die Methoden der Gewinnung

und der Vergütung dieser Stoffe auf den Gesetzen der Lehre von den Kolloiden aufgebaut. In einer Reihe von Industriezweigen, z. B. in der metallurgischen Industrie, den Gerbereien, der Seifenherstellung, der pharmazeutischen Industrie, den Erdölraffinerien und anderen sind die einzelnen Methoden der Wissenschaft von den Kolloiden in breitem Umfang eingeführt worden. Aus diesem Grunde kann die Frage nach der Beherrschung der neuzeitlichen Technik verschiedener Industrien nicht ernsthaft ohne Beherrschung der Wissenschaft von den Kolloiden gestellt werden.

Kein anderes Gebiet wissenschaftlicher Kenntnisse weist so viele Monographien auf, die den wissenschaftlichen Problemen der technischen Vervollkommnung verschiedener Produktionsprozesse gewidmet sind, wie die Lehre von den Kolloiden. Die wichtigsten dieser Monographien sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Gebiet	Autor	Titel
Lederindustrie	SOKOLOW	Physikalische Chemie des Kollagen
Gummiindustrie	MICHALOW	Kolloidchemie der Tannide
	MARGARITOW	Physikalische Chemie des Kautschuks und des Gummis
Nahrungsmittelindustrie . . .	DOGATKIN	Physik und Chemie des Kautschuks
	SHUKOW	einige Originalarbeiten
	DUMANSKI	Kolloide in der Nahrungsmittelindustrie
	KUCHARENKO	Kolloide in der Zuckerindustrie
Eiweiß	KULMAN	Kolloide im Bäckergewerbe
	NASAROW	Kolloidchemie der Stärke
	TALMUD	Physikalische Chemie der Eiweißstoffe
Färberei u. Textilindustrie . .	PAULI u. VALKÓ	Kolloidchemie der Eiweißkörper
	LIPATOW	Kolloidchemische Grundlagen des Färbens
	VALKÓ	Kolloidchemische Grundlagen der Textiltechnologie
Erzaufbereitung	PRESSKOW	einige Originalarbeiten
	REBINDER	Physikalische Chemie der Flotation
Photographie	RABINOWITSCH	Wissenschaftliche Grundlagen der Photographie
Kunstfaserindustrie	NIKITIN	Kolloide Lösungen und Celluloseäther
	LIPATOW	Hochpolymere Verbindungen
Plastische Massen	KARGIN	einige Originalarbeiten
	ROGOWIN	
	KOBEKO	Physikalisch-chemische Eigenschaften der Dielektrika

Diese noch lange nicht vollständige Tabelle zeigt genügend, wie eng die theoretischen Fragen aus dem Gebiet der Kolloide mit aktuellen Problemen der Industrie verflochten sind.

2. Die Grundnomenklatur. Zwei Perioden in der Entwicklung der Lehre von den Kolloiden

Die Lehre von den Kolloiden, die ihre stärkste Entwicklung in den letzten 25 bis 30 Jahren erreicht hat, kam in den sechziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts auf, als die ersten systematischen Untersuchungen des englischen Chemikers GRAHAM erschienen. Die Arbeiten von GRAHAM können in zwei selbständige Abschnitte aufgeteilt werden.

Zum ersten Abschnitt seiner Arbeiten gehören die Untersuchungen über die Diffusion von in Wasser gelösten Stoffen. Der zweite Abschnitt seiner Arbeiten behandelt die Methoden der Gewinnung kolloider Lösungen.

GRAHAM fand, daß alle Stoffe nach ihrer Diffusionsfähigkeit in zwei Gruppen eingeteilt werden können:

1. leicht diffundierende Stoffe (Zucker, Kochsalz u. a.) und
2. schwer diffundierende Stoffe (Eiweiß, Karamel usw.).

Die Ergebnisse der Untersuchungen von GRAHAM zeigt Tabelle I.

Tabelle I. Diffusion verschiedener Stoffe

Benennung der Stoffe	Diffusionsdauer in relativen Einheiten
Salzsäure	1,00
Kochsalz	1,33
Zucker	7,00
Magnesiumsulfat	7,00
Hühnereiweiß	99,00
Karamel	48,00

Bei der Durchsicht dieser Zahlen bemerkte GRAHAM, daß zur Gruppe der leicht diffundierenden Stoffe diejenigen gehören, die unter normalen Bedingungen gut kristallisieren, während zur Gruppe der langsam diffundierenden Stoffe die Stoffe mit nichtkristallinischem Bau gehören, die beim Verdampfen viskose, wenig bewegliche Systeme bilden. Bei der Betrachtung dieser beiden Gruppen von Stoffen nach den Diffusionsmerkmalen erkannte GRAHAM in ihnen die Vertreter zweier gänzlich verschiedener Welten, der Welt der Kristalloide und der Welt der Kolloide.

Entsprechend den Vorstellungen von GRAHAM ist jede physikalische und chemische Eigenschaft in jeder dieser Klassen in charakteristischer Art modifiziert. Es sind gleichsam verschiedene Welten der Materie, und sie sind Anlaß zur entsprechenden Aufteilung der Chemie.

Eine zweite wichtige, der Diffusion nahestehende Eigenschaft, die die Kolloide von den Kristalloiden unterscheidet, und die gleichfalls von GRAHAM entdeckt wurde, ist die Unfähigkeit der kolloiden Lösungen, verschiedene animalische oder vegetabilische Membranen zu durchdringen.

Da diese Erscheinung außer wissenschaftlichem Interesse auch eine große praktische Bedeutung als eine der einfachsten Arten der Untersuchung kolloider Systeme hat, soll die Methode von GRAHAM genauer beschrieben werden.

Wir nehmen einen breiten Glaszylinder *1* (Abb. 1) und befestigen am unteren Ende desselben eine halbdurchlässige Membrane *2*, Pergamentpapier oder Kollodiumhaut. Jetzt füllen wir den Zylinder mit einer Mischung von Karamel

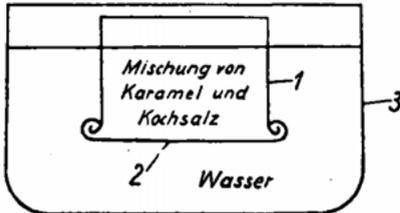


Abb. 1. Dialysator nach Graham: 1 inneres Gefäß (Zylinder); 2 halbdurchlässige Membrane 3 äußeres Gefäß

mit Kochsalz und stellen den Zylinder in ein großes Gefäß *3* mit Wasser. Nach einiger Zeit können wir einwandfrei feststellen, daß Kochsalz durch die Membrane in das den Zylinder umgebende Wasser übergetreten ist, während Karamel nicht durch die Membrane ins Wasser übergehen kann, wie lange wir den Versuch auch ausdehnen. Diese Methode, von GRAHAM Dialyse genannt, gibt die Möglichkeit, nicht nur ein Kolloid von einem Kristalloid zu unterscheiden, sondern auch, was besonders

wichtig ist, reine Kolloidlösungen zu gewinnen und Mischungen von Kristalloiden und Kolloiden in ihre Bestandteile aufzuteilen.

In der Kunstfaserindustrie wird die Methode von GRAHAM in weitem Maße zur Reinigung merzerisierter Lauge von den beigemischten Zerfallsprodukten der Cellulose, deren Teilchen nach ihrer Größe sich den Kolloidteilchen nähern, angewendet. Auf diese Art gelingt es, das kostspielige NaOH zu regenerieren.

Bei der Untersuchung von Tanniden in der Lederindustrie ermöglicht es die Dialysenmethode, die Aufteilung derselben in zwei Fraktionen durchzuführen:

1. Fraktion von niedrigem Molekulargewicht, die durch die Poren des Dialysators hindurchdringen kann, und
2. Fraktion von hohem Molekulargewicht, die im Dialysator verbleibt.

Für die Theorie des Gerbens hat eine solche Fraktionierung eine große Bedeutung, da hierdurch der Einfluß der Teilchengröße auf die gerbende Wirkung der Tannide geklärt werden kann.

Was den zweiten Abschnitt der Arbeiten GRAHAMS betrifft, in denen die Methoden der Herstellung kolloider Lösungen dargelegt werden, so ist GRAHAM auf Grund dieser Arbeiten zu dem Schluß gekommen, daß viele Stoffe, die als unlöslich angesehen wurden, unter geeigneten Bedingungen in einen löslichen Zustand überführt werden können, wobei diese Lösungen sich auf Grund äußerer Anzeichen oft durch nichts von gewöhnlichen echten Lösungen unterscheiden. So z. B. hat GRAHAM Lösungen von Silicium- und Wolframsäuren, Hydraten von Eisenoxyd und Aluminiumoxyd und eine Reihe anderer Stoffe erhalten. Äußerlich scheinen diese Lösungen vollkommen durchsichtig und homogen zu sein, nach ihrer Diffusionsfähigkeit jedoch und nach der Dialyse gehören sie zur Gruppe derjenigen Stoffe, die von GRAHAM Kolloide genannt wurden. Zum Unterschied von echten Lösungen hat GRAHAM diese kolloiden Lösungen Sole genannt.

Da eine kolloide Lösung nicht nur in Wasser, sondern auch in anderen Lösungsmitteln erreicht werden kann, z. B. in Alkohol oder Äther, so pflegt man allgemein kolloide Lösungen verkürzt nach der Art des Lösungsmittels zu benennen. So nennt man kolloide Lösungen in Wasser — Hydrosole, in Alkohol — Alkohosole, in Äther — Ätherosole usw.

Die Arbeiten von GRAHAM, die eine neue, bisher nicht untersuchte Welt von Stoffen erschlossen, erweckten ein weitreichendes Interesse zu ihrer Unter-

suchung. Im Gegensatz zu den damals in der Wissenschaft herrschenden Ansichten von GRAHAM, der in den Kolloiden eine besondere Welt von Stoffen sah, und die seine Nachfolger dazu führten, nach diesen neuen Stoffen zu suchen, ging die russische Wissenschaft von den Kolloiden den Weg der Feststellung allgemeiner Gesetzmäßigkeiten. So hat schon 1869 BORSCHTSCHOW in einer sehr gründlichen Arbeit die Diffusionsgeschwindigkeit von Kolloiden untersucht und im Gegensatz zu GRAHAM nicht nur die Betrachtung dieser Systeme als Mehrphasensysteme entwickelt, sondern hat sich auch für eine kristalline Struktur der kolloiden Teilchen ausgesprochen. In der Arbeit von BORSCHTSCHOW ist erstmalig festgestellt worden, daß zwischen der Teilchengröße verschiedener Kolloide und ihrer Diffusionsgeschwindigkeit eine reziproke Abhängigkeit besteht. Seine Nachfolger jedoch sind diesen Weg nicht gegangen. Der Einfluß der Ansichten GRAHAMS war so groß, daß etwa 40 Jahre erforderlich waren (1865 bis 1904), um die ganze Inhaltslosigkeit seiner Klassifikation und die Begrenztheit seiner Vorstellungen zu zeigen und zu beweisen. Dieses ist um so mehr verwunderlich, als es sowohl GRAHAM wie auch besonders seinen Nachfolgern gelungen war, nicht nur Stoffe, die in der Natur vorwiegend im amorphen Zustand vorkommen, sondern auch eine Reihe von Stoffen mit einer klar ausgeprägten kristallinen Struktur, wie Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 und andere in kolloidem Zustand zu erhalten. Wesentlich später als BORSCHTSCHOW hat ZSIGMONDY gleichfalls den kristallinen Aufbau der von ihm aus Gold hergestellten Sole bemerkt. Er hat jedoch daraus keine genügend klaren Schlüsse über den Bau kolloider Teilchen im ganzen gezogen. Es waren 40 Jahre ununterbrochener Arbeit erforderlich, um den Boden zur Überprüfung der Ansichten GRAHAMS vorzubereiten, bis dann endlich der russische Gelehrte VON WEIMARN die richtigen Vorstellungen schaffen konnte, die die Ansichten GRAHAMS endgültig zerschlugen.

An mehr als 200 verschiedenen Objekten zeigte VON WEIMARN, daß ein beliebiger Stoff sowohl als Kristalloid als auch als Kolloid erhalten werden kann. Kolloide und Kristalloide sind demzufolge nicht verschiedene Klassen von Stoffen, sondern zwei verschiedene Formen eines und desselben Stoffes, aus dem jede dieser Formen durch entsprechende Lenkung des Prozesses gewonnen werden kann. Der kolloide und der kristalline Zustand sind der gemeinsame Besitz der Materie, dies ist das Resultat der fünfjährigen Arbeit VON WEIMARNS. Seit dieser Zeit hatte die Lehre von den Kolloiden die Möglichkeit einer fruchtbaren Entwicklung.

Während die Forscher in der ersten Periode der Entwicklung der Wissenschaft von den Kolloiden sich die Hauptaufgabe stellten, Stoffe mit kolloiden Eigenschaften zu suchen und ihre qualitative Charakteristik festzustellen, ist in der zweiten Periode die Notwendigkeit der Erforschung der gemeinsamen Kennzeichen der Systeme von Teilchen aller möglichen Größenklassen das Hauptproblem gewesen.

3. Dispersionsgrade und Systematik disperser Systeme

Wir haben gefunden, daß kolloide Lösungen - Sole - sich von den echten Lösungen durch die Langsamkeit der Diffusion unterscheiden und die Unfähigkeit, verschiedene tierische und pflanzliche Membranen zu durchdringen. Es er-

hebt sich die Frage, wodurch sich solch ein Verhalten dieser Lösungen erklären läßt. Um diese Frage beantworten zu können, müssen wir uns einerseits daran erinnern, was wir unter Diffusion verstehen, andererseits aber klären, was eine Membran des Dialysators darstellt.

Es ist bekannt, daß bei der Lösung irgendeines Stoffes, z. B. von NaCl in Wasser, eine Aufspaltung von NaCl in Moleküle und Ionen vor sich geht, die sich in beständiger und ungeordneter Bewegung befinden, d. h., daß die Ionen und Moleküle einen bestimmten Vorrat an kinetischer Energie aufweisen. Wenn man über die Lösung eine Schicht reinen Wassers gießt, wird die gleichmäßige Verteilung der Energie an den beiden Seiten der Verteilungsgrenze gestört, und die Teilchen des gelösten Stoffes werden bestrebt sein, in das reine Wasser überzugehen, um ihre Konzentration auszugleichen. Die Geschwindigkeit dieser Bewegung (Diffusionsgeschwindigkeit) hängt in erster Linie von der Größe der Teilchen ab: je kleiner die Teilchen, um so beweglicher sind sie im allgemeinen, und um so schneller werden sie in die darüberliegende Wasserschicht übergehen, und umgekehrt, je größer die Teilchen, um so langsamer werden sie sich bewegen.

Auf Grund solcher einfachen Überlegungen, mit denen wir uns vorläufig bescheiden wollen, können wir sagen, daß der Unterschied zwischen kolloiden und kristallinen Lösungen in der Größe der Teilchen besteht und daß kolloide Lösungen größere Teilchen aufweisen als Lösungen von Kristalloiden.

Zu einem vollkommen analogen Schluß kommen wir auch bei der Betrachtung der Eigenschaften der Membranen. Was ist die Membran des Dialysators? Annähernd bezeichnet ist sie dasselbe wie ein gewöhnliches Filter, d. h. ein Sieb mit außerordentlich kleinen Öffnungen, die mit Hilfe der derzeitigen optischen Geräte nicht zu sehen sind.

Wenn Kristalloide frei durch diese Poren dringen, so beweist es, daß diese Poren größer oder annähernd gleich groß sind wie die Moleküle des Kristalloids; wenn Kolloide nicht durch diese Poren dringen können, so bedeutet das, daß die Poren wesentlich kleiner sind als die kolloiden Teilchen.

So ist uns jetzt der grundlegende Unterschied zwischen Kolloiden und Kristalloiden klargeworden. Derselbe besteht im Unterschied in der Größe der Teilchen.

Oben ist jedoch gesagt worden, daß wir ein und denselben Stoff sowohl in Form eines Kristalloids als auch in Form eines Kolloids erhalten können; deswegen werden wir unsere Schlüsse durch den Zusatz vervollständigen müssen, daß in kolloiden Lösungen als Teilchen nicht die Moleküle des aufgelösten Stoffes auftreten, sondern Aggregate derselben, d. h. Gruppen von Molekülen, die miteinander verbunden sind. Die Anzahl der Moleküle in solchen Aggregaten kann durchaus verschieden sein. Man kann kolloide Lösungen mit Teilchen erhalten, deren Größe nahe der Größe der Moleküle liegt; man kann umgekehrt auch Moleküle erhalten, deren Teilchen so groß sind, daß man dieselben mit einem gewöhnlichen Mikroskop sehen kann. Hier nähern wir uns der Klärung einer sehr wesentlichen Charakteristik kolloider Systeme.

Bei einer Lösung von Kochsalz in Wasser sagen wir, daß diese Lösung einphasig ist. Wir bezeichnen als echte Lösungen flüssige, einphasige Mischungen,

deren Eigenschaften in einem beliebigen Punkt des Systems die gleichen sind. Zu dieser Ansicht kommen wir hauptsächlich deshalb, weil in diesem Falle der Unterschied in der Größe der Moleküle des gelösten Stoffes und der Moleküle des Lösungsmittels außerordentlich gering ist.

Wenn wir zur Betrachtung kolloider Lösungen übergehen, können wir diesen Unterschied nicht mehr unberücksichtigt lassen. In kolloiden Lösungen ist der Unterschied zwischen den Molekülen des Lösungsmediums und den kolloiden Teilchen so wesentlich, daß man die Möglichkeit hat, vom Vorhandensein einer physikalischen, realen Grenzoberfläche zu sprechen. Da jedoch dieser letzte Umstand ein Merkmal der Mehrphasigkeit eines Systems ist, werden wir in erster Linie die kolloiden Systeme als Mehrphasensysteme bezeichnen. Die Größe dieser Grenzoberfläche bestimmt sehr viele Eigenschaften der Kolloide und ist eine Funktion der Größe der Teilchen. Deshalb sind einige Forscher der Meinung, daß die Größe der kolloiden Teilchen das ursächliche Charakteristikum kolloider Systeme darstellt.

In der Kolloidchemie spricht man nicht von der absoluten Oberfläche kolloider Teilchen, sondern von ihrer spezifischen Oberfläche, d. h. von dem Verhältnis der Oberfläche der Teilchen zu ihrem Volumen:

$$\frac{\text{Oberfläche}}{\text{Volumen}} = \frac{s}{v} = s_0.$$

Genau so wird in der Physik vom spezifischen Gewicht eines Stoffes gesprochen. Die spezifische Fläche eines Teilchens ist demzufolge eine Größe, die den Spaltungsgrad des gegebenen Systems charakterisiert, dieser wird meist als Dispersionsgrad bezeichnet.

Wir betonen noch einmal: Der Dispersionsgrad ist nur eines der hauptsächlichsten charakteristischen Merkmale des kolloiden Zustandes, und viele Eigenschaften dieser Systeme sind Funktionen ihres Dispersionsgrades.

Wir wollen jetzt sehen, welche Dispersionsgrade die kolloiden Lösungen haben und wie sich diese beim progressiven Aufspalten der Teilchen äußern.

Stellen wir uns ein Teilchen in der Form eines Würfels mit der Kantenlänge von 1 cm vor. Auf Grund des eben Gesagten kann man für die spezifische Oberfläche dieses Würfels folgende Gleichung aufstellen:

$$s_0 = \frac{s}{v} = \frac{6l^2}{l^3} = \frac{6}{l},$$

wobei l die Kantenlänge des Würfels ist.

Wenn wir diesen Würfel so aufspalten, daß wir Würfel einer Kantenlänge von 0,1 cm erhalten, so haben wir eine spezifische Oberfläche von 60 cm^{-1} . Wenn wir jedoch den Würfel so spalten, daß jeder Würfel eine Kantenlänge von 0,01 cm besitzt, so erhalten wir eine spezifische Oberfläche von 600 cm^{-1} , usw. Tabelle 2 zeigt, wie sich die spezifische Oberfläche eines Teilchens, das in Würfel-form gedacht ist, bei der progressiven Teilung desselben ändert, und wie sich hierbei die Gesamtoberfläche des ganzen Systems ändert.

Tabelle 2.

Änderung der Oberflächengröße beim Spalten von würfelförmigen Teilchen

Kantenlänge des Würfels in cm	Anzahl der bei der Teilung entstehenden Würfel	Gesamtoberfläche	Spezifische Oberfläche (Dispersionsgrad) cm^{-1}
1	1	6 cm^2	6
$1 \cdot 10^{-1}$ (1 mm)	10^3	60 „	$6 \cdot 10^1$
$1 \cdot 10^{-2}$ (0,1 mm)	10^6	600 „	$6 \cdot 10^2$
$1 \cdot 10^{-3}$ (0,01 mm)	10^9	6000 „	$6 \cdot 10^3$
$1 \cdot 10^{-4}$ (1 μ)	10^{12}	6 m^2	$6 \cdot 10^4$
$1 \cdot 10^{-5}$ (0,1 μ)	10^{15}	60 „	$6 \cdot 10^5$
$1 \cdot 10^{-6}$ (0,01 μ)	10^{18}	600 „	$6 \cdot 10^6$
$1 \cdot 10^{-7}$ (1 $\text{m}\mu$)	10^{21}	6000 „	$6 \cdot 10^7$

Genau so können wir eine analoge Tabelle für kugelförmige Teilchen aufstellen:

$$s_0 = \frac{s}{v} = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{3}{r}$$

Systeme mit Teilchengrößen von 0,1 μ bis 1 $\text{m}\mu$ bezeichnen wir als kolloide Systeme; mit der Verringerung der Größe der Teilchen, d. h. mit der Erhöhung des Dispersionsgrades nähern wir uns den Molekülen; mit der Verminderung des Dispersionsgrades kommen wir zu gröberen Gebilden.

Auf Grund der Angaben der Tabelle 2 ist ersichtlich, daß die kolloiden Systeme durch eine besonders stark entwickelte Oberfläche charakterisiert sind.

Es ist unbedingt zu beachten, daß sowohl die kolloiden Teilchen oder, wie man sagt, die disperse Phase, als auch das Medium, in dem sie sich befinden und das als Dispersionsmedium bezeichnet wird, den drei Aggregatzuständen fest (*f*), flüssig (*fl*) oder gasförmig (*g*) entsprechen können. Wenn wir mit dem ersten Buchstaben das Dispersionsmedium und mit dem zweiten Buchstaben die disperse Phase bezeichnen, so können alle möglichen Kombinationen in folgende 9 Gruppen gebracht werden:

1. *fl* + *g* = Schaum
2. *fl* + *fl* = Emulsion von Öl in Wasser
3. *fl* + *f* = Suspension von Ton in Wasser
4. *f* + *g* = Einschluß von Gasen in festen Körpern, z. B. Bimsstein
5. *f* + *fl* = Einschluß von Flüssigkeiten in Mineralien
6. *f* + *f* = feste Einschlüsse in Mineralien, gefärbtes Glas
7. *g* + *g* = unbekannt
8. *g* + *fl* = Nebel
9. *g* + *f* = Rauch

Von allen in dieser Klassifikation kolloider Systeme aufgezeigten Fällen sind die 2. und 3. Gruppe am besten erforscht worden, und wir werden im vorliegenden Werk unser Hauptaugenmerk diesen zwei Gruppen zuwenden.

Es ist jedoch zu bemerken, daß außer der angeführten Klassifikation nach dem Aggregatzustand auch noch eine Klassifikation nach dem Dispersionsgrad besteht. Als Berechtigung für eine solche Klassifizierung dient die Ansicht, nach

der die Kolloidchemie auch diejenigen Systeme in den Kreis ihrer Untersuchungen einschließen soll, deren Teilchen in ihren Abmessungen die kolloiden Teilchen übertreffen. In diesem Zusammenhang spricht man nach einem Vorschlag von VON WEIMARN über disperse Systeme im allgemeinen, während man die Lehre von den Kolloiden mit Dispersoidologie bezeichnet.

Wir wollen auch diese Klassifikation kurz betrachten, um so mehr, da aus ihr Schlüsse gezogen wurden, auf die näher eingegangen werden muß.

Vorhin haben wir gesehen, daß bei dem progressiven Spalten des Würfels sich kein krasser Übergang von kolloiden zu molekularen Systemen ergibt, sondern, im Gegenteil, daß dieser Übergang kontinuierlich vor sich geht. Gerade diese Kontinuität des Übergangs veranlaßte verschiedene Forscher, den Weg der künstlichen Teilung aller Stoffe in drei Gruppen nach ihrem Dispersionsgrad zu beschreiten:

1. echte Lösungen mit molekularem Dispersionsgrad (Disperside)
2. kolloide Lösungen (Dispersoide) und zuletzt
3. grobe Systeme – Suspensionen (Dispersionen).

Die Klassifikation nach dem Dispersionsgrad zeigt Tabelle 3.

Tabelle 3. Klassifizierung zerteilter Systeme nach dem Dispersionsgrad

Gruppen	Dispersionsgrad s_0	Radius der Teilchen
I. Gruppe — Disperside	$6 \cdot 10^7$ und größer	1 m μ u. kleiner
II. Gruppe — Dispersoide	$6 \cdot 10^6$ — $6 \cdot 10^7$	0,1 μ — 1 m μ
III. Gruppe — Dispersionen	$< 6 \cdot 10^6$	$> 0,1 \mu$

Auf Grund dieser Klassifikation entstand die Vorstellung von Kolloiden als Systemen, die eine Zwischenstelle zwischen den echten Lösungen einerseits und den groben Suspensionen (oder Emulsionen) andererseits einnehmen, mit allen sich daraus ergebenden Folgerungen betreffs der Eigenschaften dieser Systeme. Eine dieser Folgerungen betraf die Anerkennung einer prinzipiellen Identität der Kolloide und der echten Lösungen, deren sämtliche Eigenschaften vom Dispersionsgrad bestimmt und von diesem theoretisch abgeleitet werden können.

Eine solche mechanische Auffassung der Frage der Kolloide besteht in der Wissenschaft auch heute noch und besitzt viele Anhänger, jedoch begegnete sie früher und noch jetzt verschiedenen Einwendungen. Besonders bemerkt werden muß das Aufkommen chemischer Theorien, deren wichtigste Vertreter PESSKOW, DUMANSKI und DUCLAUX waren. Diese Theorien haben in der letzten Zeit eine sehr breite experimentelle Grundlage erhalten. Das Wesen dieser Theorien führt zur Ansage, daß der Dispersionsgrad als einziges und alles erklärendes Kennzeichen des Systems abgelehnt und zusätzlich dazu angenommen wird, daß spezifische, chemische Eigenheiten solcher Systeme eine fast noch größere, wesentlichere Bedeutung haben, wobei diese spezifischen Eigenheiten nicht zum chemischen Bestande der Grundmasse der Teilchen gehören, sondern durch bestimmte Bindungen zwischen den Teilchen und dem diese umgebenden Medium

bestimmt sind. Wenn man den Inhalt dieser beiden Richtungen zusammenfassen will, kann man folgendes sagen:

Die mechanische Theorie vereinfacht bis zum äußersten das Problem des kolloiden Zustandes, indem hierbei alle Sole und Suspensionen als Systeme angesehen werden, die qualitativ identisch sind und sich voneinander nur durch die Größe der Teilchen unterscheiden; zugleich sieht die mechanische Theorie – und kann gar nicht anders sehen – die Teilchen isoliert und überhaupt nicht mit dem Medium verbunden, in dem sie sich befinden.

Die chemische Theorie dagegen betrachtet die Größe der Teilchen als ein zweitrangiges Merkmal, bezeichnet das Zusammenwirken der Teilchen mit dem diese umgebenden Medium als einen wesentlicheren Faktor und versucht aus diesem Zusammenwirken alle Besonderheiten der Kolloide abzuleiten. Im Zusammenhang hiermit erhält der Begriff des Kolloids selbst einen anderen Sinn und wird grundsätzlich als verschieden, zumindest von den Suspensionen, angesehen.

Wir wollen vor allem zwei Umstände vermerken:

1. Man muß zugeben, daß die seinerzeit sich abzeichnenden und auch heute noch existierenden zwei Theorien nur versehentlich und infolge eines Mißverständnisses als zwei selbständige und voneinander getrennte Richtungen angesehen werden können. Eigentlich sind sie als verschiedene Seiten eines gemeinsamen Merkmals der Kolloide anzusehen, die, wenn man sie in ihrem gegenseitigen Zusammenhang nimmt, uns eine genauere und realere Vorstellung über die Kolloide vermitteln.

2. Eine Theorie der Kolloide, die frei von Widersprüchen ist, kann nur aus dem tatsächlichen Wesen des Prozesses der Bildung der kolloiden Phase und der Stabilität derselben abgeleitet und aufgebaut werden, mit Berücksichtigung des gesamten Komplexes der Eigenschaften, die den Kolloiden gemäß sind. Die mechanische Theorie von OSTWALD ist auf der Hypothese von der Verbindung aller Eigenschaften der Kolloide mit dem Dispersionsgrad allein aufgebaut und ist demzufolge nicht ein Ergebnis der tatsächlichen Gegebenheiten, sondern einer vorausgesetzten Annahme über die bevorzugte Stellung der Teilchengröße gegenüber anderen Eigenschaften.

Es ist jedoch zu erwähnen, daß dank der Feststellung quantitativer Zusammenhänge zwischen Kolloiden und echten Lösungen die absolute metaphysische Gegensätzlichkeit zwischen ihnen, die von der Wissenschaft auf einer früheren Entwicklungsstufe derselben angenommen wurde, nicht mehr existiert.

Zweifellos ist die Feststellung der Gemeinsamkeit quantitativer Gesetzmäßigkeiten, die in der Möglichkeit der Anwendung von molekular-kinetischen Vorstellungen bei zerteilten Systemen mit verschiedenen Dispersionsgraden ihren Ausdruck gefunden hat, ein Schritt vorwärts.

4. Eigenart des Gebietes der kolloiden Dispersion

Wir wollen jetzt zeigen, daß man beim Übergang von Molekülen zu Teilchen eines kolloiden Dispersionsgrades auch auf rein qualitative Unterschiede stößt.

Qualitative Unterschiede beobachten wir bei den Erscheinungen der Lichtstreuung, besonders deutlich jedoch erkennen wir dieselben bei den Farben- und

Oberflächeneigenschaften kolloider Systeme. Es ist bekannt, daß kolloide Metalle, Sulfide usw. sogar bei sehr geringen Konzentrationen eine so starke Färbung ergeben, daß diese in ihrer Intensität die Färbung von Farbstoffen, öfters sogar in wesentlichem Maße überschreitet. Wenn wir beispielsweise die Farbtintensität des Fuchsin als Einheit annehmen, so ist die Farbtintensität des As_2S_3 -Sols (derselben Konzentration wie die Fuchsinlösung) durch die Zahl 20 wiederzugeben und die von kolloidem Gold sogar durch die Zahl 400. Vielleicht jedoch ändert sich diese Färbung auch kontinuierlich wie die vorher untersuchten Eigenschaften mit dem Dispersionsgrad des Systems? Diese Frage können wir verneinend beantworten. Wenn man die Intensität des Goldsols in Abhängigkeit von der Teilchengröße untersucht, so wird man die größte Intensität gerade im Gebiet der kolloidalen Dispersion finden.

Analog ändern sich auch die Eigenschaften, die mit der Oberfläche der dispersen Phase verbunden sind. ENGELS schrieb seinerzeit, daß sich das Molekül schon qualitativ von der Masse unterscheidet, zu der es gehört. Er wies darauf hin, daß das Molekül unabhängig von der Masse Bewegungen ausführen kann, während die Masse sich scheinbar im Ruhezustand befindet. So ist die Masse, die zwar nur aus Molekülen besteht, ihrem Wesen nach von diesen verschieden.

Demzufolge weist auch ein Molekül, das getrennt von anderen Molekülen betrachtet wird, und diesen Fall haben wir bei den echten Lösungen, andere Eigenschaften auf als Moleküle, die miteinander zu einem kolloiden Teilchen verbunden sind, wobei dieser Unterschied nicht nur in den oben erwähnten optischen Eigenschaften, sondern auch in den Oberflächeneigenschaften zum Ausdruck kommt. Eine Gruppe von miteinander verbundenen Molekülen bildet ein System, bei dem eine mikroskopische Oberfläche vorhanden ist und das eine bestimmte Oberflächenspannung aufweist, eine Oberflächenenergie. Die Wirkung der Oberflächenenergie auf physikalische und chemische Eigenschaften der Stoffe kann man auch sehr anschaulich an folgenden Beispielen sehen. Aus der Physik ist bekannt, daß die Dampfspannung einer Flüssigkeit von der Form ihrer Oberfläche abhängig ist. Die Dampfspannung einer Flüssigkeit ist bei konvexer Oberfläche (mit genügend kleinem Krümmungsradius) größer und bei konkaver Oberfläche kleiner als bei einer ebenen Oberfläche. Wenn man die Dampfspannung des Wassers bei einer ebenen Oberfläche mit p bezeichnet und auf der Oberfläche eines Wassertropfens mit p' , so ist:

bei einem Radius des Tropfens von 1 mm $p' - p = 0,0003$ mm WS
 „ „ „ „ „ „ „ 0,01 mm $p' - p = 0,03$ mm WS

Bei Beachtung des Zusammenhanges der Dampfspannung mit dem Schmelzpunkt sehen wir, daß bei Erhöhung des Dispersionsgrades auch der Schmelzpunkt sinkt (Tabelle 4).

Tabelle 4. Einfluß des Dispersionsgrades auf den Schmelzpunkt von Salol

Durchmesser der Teilchen in μ	32	16	12	10	8
Schmelzpunkt in $^{\circ}\text{C}$	41,5	41	40	39	38

Weiter ist auf Grund von Arbeiten, über die wir weiter unten sprechen werden, eine Abhängigkeit zwischen der Dampfspannung und der Löslichkeit festgestellt worden. Auf Grund dieser Abhängigkeit läßt sich die Schlußfolgerung ziehen, daß kleinere Teilchen (bis zu einer bestimmten Grenze) eine größere Löslichkeit aufweisen werden als größere Teilchen (Tabelle 5).

Tabelle 5. Einfluß des Dispersionsgrades auf die Löslichkeit

Stoff	Durchmesser der Teilchen μ	Löslichkeit Millimol/Liter
CaSO ₄	2	15,33
	0,3	18,20
BaSO ₄	1,8	2,29
	0,1	4,15
HgO.	grobkörnig	50
	feinkörnig	150

Zum gleichen Schluß kommt man durch die Arbeiten von VAN T'HOFF, der gezeigt hat, daß eine instabile, einen großen Vorrat an freier Energie besitzende Modifikation eine größere Dampfspannung und auch eine größere Löslichkeit aufweist als eine stabile Modifikation (hochdisperse Teilchen haben einen größeren Vorrat an freier Energie).

Die Teilchengröße beeinflußt auch die chemischen Eigenschaften der Stoffe. Mit der Erhöhung der Dispersion wird z. B. die Bindung des Kristallwassers geschwächt: Ein Mikrokristall von Al₂O₃ · 3H₂O gibt das Wasser bei 200° ab, während ein hochdisperser Niederschlag das Wasser bei 100° verliert; reines grobdisperses Gold löst sich nicht in HCl, während Gold in Kolloidform eine solche Löslichkeit aufweist; fein zerkleinerter Schwefel gibt keine bemerkbare Reaktion mit Silbersalzen, während kolloider Schwefel Silbersulfid bildet usw.

Die angeführten Beispiele genügen, um zu zeigen, daß das Gesetz des Überganges einer Quantität in eine Qualität auch hier seine Bedeutung in vollem Umfange behält. Deswegen erlaubt alles Dargelegte den Schluß, daß Moleküle und deren Aggregate (Teilchen von kolloidem Dispersionsgrad) sich sowohl durch gemeinsame als auch durch verschiedene Eigenschaften charakterisieren lassen. Die Gemeinsamkeit der Eigenschaften zeigt sich darin, daß sich beide Systeme in molekular-kinetischer Hinsicht gleich verhalten; der Unterschied dagegen besteht darin, daß in den Kolloiden neue qualitative Eigenschaften erscheinen (Oberflächeneigenschaften), die ein einfaches Molekül nicht besitzt.

Es muß jedoch bemerkt werden, daß auch diese qualitativen Eigenschaften nur einen bestimmten Dispersionsgrad charakterisieren und keine Möglichkeit geben, eine Unterscheidung zwischen einer kolloiden Lösung und einer Suspension gleichen Dispersionsgrades durchzuführen. Anders ausgedrückt, sind die hier untersuchten quantitativen und die damit verbundenen qualitativen Eigenschaften sowohl Solen als auch Suspensionen gemeinsam. Der bestimmende Faktor in ihnen ist die Größe der Teilchen. Weiter unten werden wir die Besonderheiten herausstellen, durch die sich Sole grundsätzlich von Suspensionen gleichen Dispersionsgrades unterscheiden.

KAPITEL II

OPTISCHE EIGENSCHAFTEN KOLLOIDER SYSTEME

1. Der TYNDALL-Effekt und seine Bedeutung

Im Jahre 1869 stellte TYNDALL fest, daß bei Durchgang eines einfallenden Strahlenbündels durch eine kolloide Lösung die Bildung eines leuchtenden Kegels zu beobachten ist. Diese Erscheinung wurde zu Ehren ihres Entdeckers mit TYNDALL-Effekt bezeichnet.

Anfangs hatte man angenommen, daß nur kolloide Systeme diese Eigenschaften besitzen. Nachher jedoch wurde gefunden, daß der TYNDALL-Effekt bei allen dispersen Systemen zu beobachten ist, bei denen der Dispersionsgrad gleich oder größer als der kolloide Dispersionsgrad ist.

Untersuchen wir, was mit einem parallelen Strahlenbündel geschieht, das auf die Oberfläche irgendeines Teilchens fällt. Falls die linearen Abmessungen des Teilchens im Verhältnis zu der Wellenlänge des auffallenden Lichtes relativ groß sind, wird eine Reflexion des Lichtes nach den Gesetzen der Physik zu beobachten sein. Bei einer ideal glatten Oberfläche werden die reflektierten Strahlen parallel zueinander verlaufen, bei einer gewöhnlichen, d. h. rauhen Oberfläche jedoch werden sie unter verschiedenen Winkeln reflektiert werden. Von dieser Lichtstreuung, der Reflexion, muß man jedoch die Lichtstreuung unterscheiden, die beobachtet wird, wenn die Wellenlänge des einfallenden Lichtes im Vergleich zu den linearen Abmessungen der lichtstreuenden Teilchen groß ist. In diesem Falle wird eine Beugung der Lichtwelle beobachtet, ein Umgehen des der Welle im Wege stehenden Teilchens. Diese Lichtstreuung ist die Ursache des TYNDALL-Effekts.

Das Phänomen der Lichtstreuung ist von RAYLEIGH untersucht worden, der eine Formel aufstellte, die die Gesamtmenge (unabhängig von der Richtung) der Lichtenergie I , welche durch die Volumeneinheit des Systems mit der Teilchenkonzentration ν zerstreut ist, dem Volumen des Teilchens v , der Wellenlänge λ , der Schwingungsamplitude des einfallenden Strahles A und dem Brechungskoeffizienten des Dispersionsmediums n_2 sowie der dispersen Phase n_1 verbindet:

$$I = \frac{24 \nu \pi^2 v^2 A^2}{\lambda^4} \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2. \quad (1)$$

Aus dieser Gleichung ist ersichtlich, daß die Menge der Streuungsenergie proportional der Teilchenkonzentration, dem Quadrat des Teilchenvolumens und umgekehrt proportional der vierten Potenz der Wellenlänge des einfallenden Lichtes ist.

Hieraus ergibt sich, daß je kürzer die Wellenlänge des einfallendes Lichtes ist, um so größer die Streuung sein wird.

Falls also auf ein Teilchen weißes Licht fällt, werden die blauen und violetten Strahlen der größten Streuung unterworfen sein. Wenn also durch ein kolloides System entsprechenden Dispersionsgrades ein weißer Strahl geleitet wird, so wird die Lösung im durchfallenden Licht rötlich und bei seitlichem, reflektiertem Licht hellblau gefärbt sein. Dieses läßt sich bei den Solen von Mastix und Schwefel gut beobachten.

Bei $24\pi^2 A^2 \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right) = k$, kann man der Formel von RAYLEIGH (1) folgendes Aussehen geben:

$$I = k \frac{\nu v^2}{\lambda^4}.$$

Da die Anzahl der Teilchen ν proportional der Gewichtskonzentration C ist, und das Volumen der Teilchen, falls man diese als kugelförmig ansieht, $v = \frac{4}{3}\pi r^3$ ist, hat man

$$\nu = \frac{c}{v \delta},$$

wobei mit δ die Dichte des Stoffes bezeichnet ist.

Setzt man diesen Ausdruck in die vorherige Gleichung ein, so erhält man:

$$I = k \frac{c v^2}{v \delta \lambda^4} = \frac{4}{3} k \pi \frac{c r^3}{\delta \lambda^4}.$$

Bei Bezeichnung aller konstanten Größen durch k' erhalten wir daher

$$I = k' c r^3. \quad (2)$$

Die Menge der zerstreuten Energie, die proportional dem Ausdruck

$$\left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2$$

ist, erscheint als Multiplikator in der Gleichung (1). Hieraus folgt, daß, falls $n_1 = n_2$, dieser Multiplikator sich in Null verwandelt und demzufolge $I = 0$ ist, d. h. es wird sich keine Lichtstreuung (TYNDALL-Effekt) ergeben.

Deshalb erhebt sich die natürliche Frage, ob der TYNDALL-Effekt auch bei absolut reinen Flüssigkeiten und Gasen beobachtet wird. Scheinbar dürfte in diesen Fällen der TYNDALL-Effekt nicht auftreten. Praktische Messungen bei diesen Systemen zeigen jedoch, daß auch dort eine Opaleszenz beobachtet wird. Diese Erscheinung wurde von EINSTEIN, KEESOM u. a. durch Fluktuationen, d. h. Schwankungen in der Dichte, erklärt.

Näheres über solche Fluktuationen wird weiter unten gebracht werden.

Nach den Angaben von MECKLENBURG ist die Formel von RAYLEIGH bei Teilchen mit einem Radius von $\leq 47 \mu$ anwendbar. Bei Teilchen von geringerem Dispersionsgrad kann diese Formel nicht angewandt werden, denn in diesem Falle treten andere Gesetze, und zwar Gesetze der Reflexion in Kraft.

Bei höheren Dispersionsgraden werden keine Vorbehalte gemacht. Demzufolge muß ein TYNDALL-Effekt zu beobachten sein, was auch tatsächlich

bei Systemen mit molekularen Dispersionsgraden der Fall ist (bei entsprechenden Wellenlängen).

Die meisten Fälle von Opaleszenz beziehen sich jedoch auf kolloide Systeme. Deshalb kann man die TYNDALL-Methode mit Sicherheit zur Bestimmung der Zugehörigkeit eines gegebenen Systems zu den kolloiden Systemen anwenden.

Der Erfolg einer solchen Bestimmung erhöht sich, wenn man die Opaleszenzerscheinungen von den Fluoreszenzerscheinungen unterscheiden kann. Fluoreszenz weisen Systeme mit molekularen Dispersionsgraden auf. Äußerlich unterscheiden sich beide Erscheinungen nicht voneinander, jedoch besteht zwischen ihnen ein wesentlicher Unterschied.

Während bei der Opaleszenz im zerstreuten Licht keine neuen Wellenlängen auftreten, sondern nur dieselben, wie sie sich im einfallenden Licht vorfinden, wird bei der Fluoreszenz das Erscheinen von neuen Wellenlängen beobachtet. Die Fluoreszenz ist bedingt durch eine innermolekulare Absorption des Lichtes und charakterisiert deshalb als eine differenzierende Erscheinung einen gegebenen individuellen Stoff. Durch diese Eigenschaft kann man praktisch eine opaleszierende von einer fluoreszierenden Lösung unterscheiden.

Bei der Lichtstreuung wird der einfallende Strahl polarisiert. Die Menge des polarisierten Lichtes hängt von der Art des Stoffes der streuenden Teilchen, deren Konzentration, Größe und Form ab und ist nicht gleich in verschiedenen Richtungen. Die größte Polarisation wird senkrecht zum einfallenden Strahl beobachtet.

Auf Grund des Charakters der Polarisation kann man über den Dispersionsgrad urteilen und, worauf STOOT hinweist, auch über die Form der Teilchen.

Die Formel von RAYLEIGH ist nur bei Teilchen anwendbar, die den elektrischen Strom nicht leiten. Bei Metallsolen kompliziert sich die Erscheinung der Lichtstreuung. Nach der Formel von RAYLEIGH muß sich die Lichtstreuung bei Vergrößerung der Wellenlänge des einfallenden Lichtes verringern; bei Metallen wird jedoch ein anderes Bild beobachtet. Die Kurve der Lichtstreuung geht durch ein Maximum, dessen Lage nicht vom Dispersionsgrad abhängt, sondern von der Wellenlänge und den Eigenschaften des Metalls. Diese Erscheinungen sind von MIE untersucht worden, der festgestellt hat, daß mit Erhöhung des Dispersionsgrades das Maximum der Lichtstreuung sich in Richtung der langen Wellen verschiebt. MIE hat eine Formel aufgestellt, die die Lichtstreuung bei allen Dispersionsgraden erfaßt.

2. Das Ultramikroskop und die Bestimmung der Teilchengröße

Der TYNDALL-Effekt ist von SZIGMONDY im Jahre 1903 zum Bau eines Instruments ausgenutzt worden, das von ihm Ultramikroskop genannt wurde. Wie aus der Optik bekannt, ist es mit modernen Mikroskopen möglich, Teilchen mit einem Radius bis zu 200μ zu sehen. Dieses ist die Grenze des Auflösungsvermögens eines Mikroskops. Teilchen kleinerer Abmessungen, also auch kolloide Teilchen, sind im Mikroskop nicht sichtbar, weshalb kolloide Lösungen unter dem Mikroskop vollkommen homogen erscheinen.

Das Ultramikroskop macht Teilchen mit einem Radius von 5 bis 50 $m\mu$ sichtbar. Das Prinzip des Ultramikroskops besteht darin, daß ein System nicht, wie gewöhnlich, in durchfallendem, sondern in seitlichem, reflektiertem Licht betrachtet wird. Das heißt, man beobachtet in diesem Falle unter dem Mikroskop den TYNDALL-Effekt. Hierbei leuchten die Teilchen infolge Beugung des Licht-

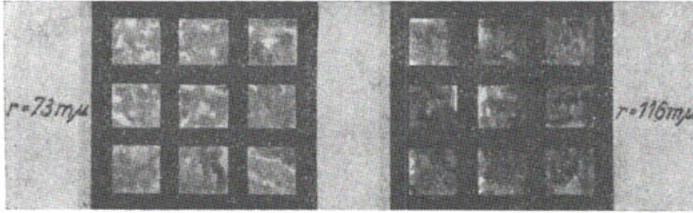


Abb. 2. Kolloide Teilchen im Ultramikroskop

strahles, und bei genügender Intensität desselben und entsprechender Konzentration der Teilchen kann man diese als leuchtende Punkte auf gemeinsamem dunklem Hintergrunde beobachten (Abb. 2).

Das Schema des Ultramikroskops ist nicht kompliziert (Abb. 3). Für das Ultramikroskop wird eine starke Lichtquelle benötigt, wofür man eine Bogenlampe (Lichtbogen) verwendet, die ein Strahlenbündel durch die Öffnung im Schirm 2 wirft. Die Konzentrierung dieses Lichtes in der relativ kleinen Küvette 3, die die kolloide Lösung enthält, wird durch entsprechende Linsen 4 und 5 und die Blende 6 erreicht. Die Teilchen werden mit Hilfe des Mikroskops 7 beobachtet.

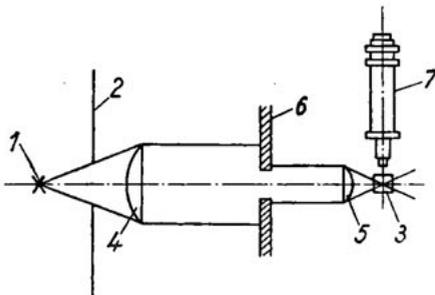


Abb. 3. Schema des Ultramikroskops: 1 Lichtquelle; 2 Öffnung im Schirm; 3 Küvette; 4 und 5 Linsen zum Konzentrieren der Lichtstrahlen; 6 Blende; 7 Beobachtungsmikroskop

Das Ultramikroskop bietet nicht die Möglichkeit, Größe und Form der Teilchen unmittelbar zu sehen, sondern es läßt sich nur das Vorhandensein von Teilchen und deren Bewegung beobachten. Jedoch bei Anwendung einiger Hilfsmittel kann man mit Hilfe des Ultramikroskops auch die Größe der Teilchen bestimmen.

Um diese Bestimmung durchzuführen, muß man drei Größen kennen: δ das spezifische Gewicht des kolloiden Stoffes, c die Gewichtskonzentration und v das Volumen, das unter dem Mikroskop beobachtet wird.

Bezeichnet man mit n die Anzahl der Teilchen im Volumen v , so ist

$$\nu = \frac{n}{v}$$

die Zahl der Teilchen in der Volumeneinheit, d. h. die Teilchenkonzentration des Kolloids.

Das Gewicht p des einzelnen kolloiden Teilchens entspricht dem Verhältnis c (seiner Gewichtskonzentration) zu v (der Teilchenkonzentration — der Anzahl der Teilchen):

$$p = \frac{c}{v}.$$

Wenn das Gewicht des einzelnen Teilchens sowie das spezifische Gewicht desselben bekannt sind, kann das Volumen des Teilchens berechnet werden. Dieses ist gleich $\frac{p}{\delta}$.

Jetzt kann man leicht zu den linearen Abmessungen des Teilchens kommen. Wenn die Teilchen Würfelform haben mit einer Kantenlänge l , so ist

$$l^3 = \frac{p}{\delta} = \frac{c}{v\delta} = \frac{c v}{n \delta},$$

also

$$l = \sqrt[3]{\frac{c v}{n \delta}}.$$

Wenn die Teilchen kugelförmig sind, so kann man bei analogen Überlegungen den Durchmesser derselben nach der Formel

$$d = 2 \sqrt[3]{\frac{3 c v}{4 \pi n \delta}}$$

bestimmen. Es ist notwendig zu bemerken, daß, obgleich diese Methode der Größenbestimmung kolloider Teilchen weite Verbreitung gefunden hat, man nach ihr nur angenäherte und nicht genaue Ergebnisse erhalten kann, und zwar aus folgenden Gründen:

1. Die genaue Form der Teilchen ist nicht bekannt; diese wird als würfelförmig oder kugelförmig angenommen. Tatsächlich haben die kolloiden Teilchen jedoch öfters eine unregelmäßige Form.

2. Die kolloide Lösung enthält nur in den seltensten Fällen Teilchen gleichen Dispersionsgrades. Meist wird diese Größe in sehr weitem Umfange variieren. Im Verfolg ultramikroskopischer Beobachtung kolloider Lösungen machte SZIGMONDY den Vorschlag, alle im Ultramikroskop sichtbaren Teilchen Ultramikronen zu nennen. Die Teilchen, die im Ultramikroskop als einzelne leuchtende Punkte zu sehen sind, nannte er Submikronen und Teilchen, die nur als zusammenhängender leuchtender Strahl zu sehen sind (TYNDALL-Effekt) Amikronen.

Weitere Anordnungen, die zur Untersuchung kolloider Systeme dienen, sind die Ultrakondensoren, die im Mikroskop an Stelle der gewöhnlichen Kondensoren Anwendung finden. Im Ultrakondensator werden die Strahlen so geleitet, daß sie sich im Blickfeld schneiden und einen ausgeprägten TYNDALL-Effekt hervorrufen, jedoch selbst nicht in das Objektiv fallen. Bei Anwendung dieser Kondensoren erübrigt sich eine starke Lichtquelle und das komplizierte System optischer Gläser, die beim Ultramikroskop benötigt werden.

Der erste Ultrakondensator wurde im Jahre 1903 eingeführt. Später wurden viele neue, vollkommeneren Systeme geschaffen. Wir wollen hier den Kardioid-

Kondensor erwähnen, der nach den bei ihm verwendeten Linsen so benannt wird. Die kardioidale Oberfläche der Linsen bewirkt eine Strahlenbrechung nur innerhalb des Kondensors, wodurch das in den Kondensor einfallende Strahlenbündel voll ausgenutzt wird. Abb. 4 zeigt das Schema des Kardioid-Kondensors sowie den Gang und die Brechung der Strahlen.

3. Nephelometrische Messungen

Kolloide Systeme kann man auch mit Hilfe einer anderen Methode, der Nephelometrie, untersuchen, die auf dem Vergleich der Intensität der Lichtstreuung beruht.

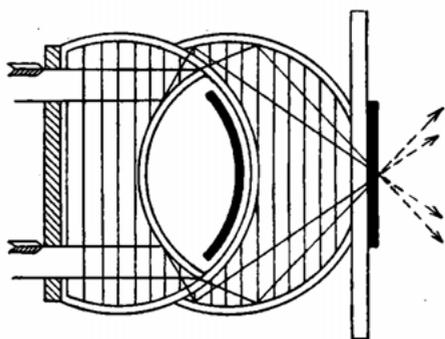


Abb. 4. Schema eines Kardioid-Kondensors

Nehmen wir zwei AgJ-Sole gleicher Konzentration, jedoch verschiedener Dispersion.

Nach der oben angeführten Formel von RAYLEIGH (2) werden die Abmessungen der Teilchen beider Lösungen

$$r_1 = \sqrt[3]{\frac{I_1}{k'c}} \quad \text{und} \quad r_2 = \sqrt[3]{\frac{I_2}{k'c}}$$

sein, woraus folgt:

$$\frac{r_1}{r_2} = \sqrt[3]{\frac{I_1}{I_2}}$$

Wenn bei einem Sol, das als Standardsol gelten soll, der Radius der Teilchen bekannt ist, so kann für das andere Sol der Dispersionsgrad bestimmt werden.

Im anderen Falle, wenn die Sole sich durch ihre Konzentration unterscheiden, jedoch Teilchen gleicher Größe enthalten, gilt nach der gleichen Formel (2) das Verhältnis

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{c_1}{c_2},$$

d. h. durch den Vergleich der Intensität der Lichtstreuung kann die Konzentration des zu untersuchenden Sols bestimmt werden. Diese Messungen werden mit Anordnungen durchgeführt, die als Nephelometer bezeichnet werden.

Ein Nephelometer hat zwei gleiche zylindrische Behälter, von welchen einer mit dem zu prüfenden Sol, und der zweite mit dem Standardsol gefüllt werden. Die Behälter werden durch ein starkes Strahlenbündel erleuchtet, wobei ein TYNDALL-Effekt zu beobachten ist.

Falls die Sole verschiedene Konzentrationen aufweisen, wird die Intensität der Lichtstreuung verschieden sein, und im Okular werden zwei verschieden stark beleuchtete Halbkreise zu sehen sein, wobei der eine dunkler und der andere heller erscheinen wird. Bei Änderung der Höhe h der beleuchteten Flüssigkeitssäule läßt sich eine solche Lage erreichen, bei der die Beleuchtung beider Halbkreise gleich stark ist.

Dann kann aus dem Verhältnis

$$\frac{h_1}{h_2} = \frac{I_2}{I_1} = \frac{c_2}{c_1}$$

die gesuchte Konzentration errechnet werden.

In der letzten Zeit haben Nephelometer mit einem Photoelement breite Anwendung gefunden. Das Schema eines solchen Nephelometers nach ANDREJEW zeigt Abb. 5.

Ein Strahlenbündel von der Lichtquelle 1 fällt auf die Linse 2. Nach Durchgang durch die Linse sind die Strahlen parallel ausgerichtet und beleuchten die zu untersuchende Lösung im Behälter 3. Das Photoelement 4, das von einer elektrischen Batterie 5 von 15 Volt gespeist wird, wirkt unter dem Einfluß des von der Lösung gestreuten Lichtes über den Widerstand 6 (10000 Ohm) auf das Spiegelgalvanometer 7, dessen Empfindlichkeit bis 10^{-9} Amp. reicht. Durch Vergleich des Zeigerausschlags bei der Standard- und bei der zu untersuchenden Lösung läßt sich die Konzentration der letzteren bzw. die Größe der Teilchen in dieser feststellen.

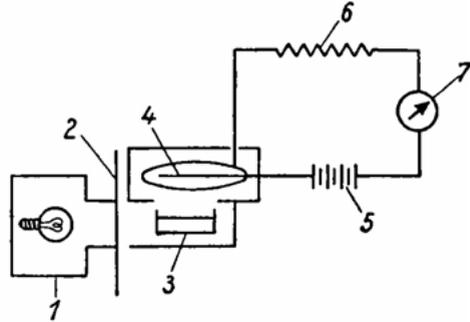


Abb. 5. Schema des Nephelometers nach ANDREJEW: 1 Lichtquelle; 2 Linse; 3 Behälter mit der zu prüfenden Flüssigkeit; 4 Photoelement; 5 elektrische Batterie; 6 Widerstand; 7 Spiegelgalvanometer

4. Absorption des Lichtes und Farbigkeit

Wie bekannt, wird das Licht, das durch irgendeinen Körper geht, von demselben absorbiert. Die Absorption ist von BEER untersucht worden, der ein Absorptionsgesetz für molekulare Lösungen aufgestellt hat:

$$I = I_0 e^{-kl}$$

Hier ist I_0 die Intensität des auf den Körper fallenden Lichtes; I die Intensität des Lichtes nach Durchgang durch den Körper; e die Basis der natürlichen Logarithmen; l die Dicke der Schicht des absorbierenden Körpers und k eine Absorptionskonstante.

Untersuchungen über die Anwendbarkeit des Gesetzes von BEER bei Kolloiden haben gezeigt, daß verschiedene Kolloide ein verschiedenes Verhalten aufweisen: Einige Kolloide fallen unter das Gesetz von BEER, andere dagegen nicht, was von der Natur der kolloiden Teilchen abhängt. Teilchen, die keinen elektrischen Strom leiten, für die die Gleichung von RAYLEIGH anwendbar ist, gehorchen öfters nicht dem Gesetz von BEER.

Die Absorption von Wellen bestimmter Länge des auffallenden Lichtes durch den Stoff bestimmt die Färbung desselben.

Für molekulare Lösungen ist die Färbung nicht eine Funktion der Teilchengröße. Bei kolloidalen Lösungen jedoch besteht ein Zusammenhang dieser Art

zwischen der Färbung und der Teilchengröße. Dieser Zusammenhang kann dadurch erklärt werden, daß außer der im durchfallenden Licht sichtbaren Färbung, die durch die Absorption von Lichtwellen bestimmter Länge bedingt und nicht vom Dispersionsgrad abhängig ist, noch eine Färbung infolge der Lichtstreuung auftritt, die durch die sogenannte fiktive Absorption hervorgerufen wird, die mit dem TYNDALL-Effekt verbunden ist und von der Größe der Teilchen abhängt. Deswegen hängt im allgemeinen die Färbung kolloider Lösungen von ihrem Dispersionsgrad ab.

THEORELL hat aus den Gesetzen von BEER und RAYLEIGH folgende Formel abgeleitet

$$I = I_0 e^{-\frac{kc v^3 l}{\lambda^4}}, \quad (3)$$

die die Menge des absorbierten Lichtes mit dem Volumen der Teilchen v , der Konzentration des Sols c , der Dicke der Schicht l und der Wellenlänge des gestreuten Lichtes λ verbindet.

Die Formel (3) entspricht im allgemeinen dem Charakter der Absorption des Lichtes durch kolloide Systeme. Kolloide Systeme, die aus metallischen Teilchen bestehen, haben jedoch ein komplizierteres Verhalten. Bei diesen Systemen hängt die Färbung der Sole sehr stark von dem Dispersionsgrad ab, was besonders gut bei Goldsolen zu sehen ist. Hier spielt bei der Färbung des Sols die Absorption des Lichtes eine wesentliche Rolle, während auf das reflektierte Licht nur ein unwesentlicher Teil entfällt.

Goldsole mit ungefähr kugelförmigen Teilchen, deren Radius $20 m\mu$ beträgt, haben ein stark ausgeprägtes Absorptionsmaximum bei Wellenlängen von 530μ , was der Absorption der grünen Strahlen entspricht. Deswegen erscheint das Goldsol rot.

Bei Goldsolen mit einem Teilchenradius von $30 m\mu$ liegt das Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge von $600 m\mu$, und das Sol erscheint blau. Diese Tatsachen stimmen gut mit den Arbeiten von MRE überein.

Der Grund für diese Erscheinungen ist, daß bei kleinen Teilchen die Absorption überwiegt, demzufolge das Sol eine rote Färbung zeigt, während bei großen Teilchen infolge der Streuung eine Verschiebung des Absorptionsmaximums zum blauen Ende des Spektrums vor sich geht.

Untersuchungen haben gezeigt, daß ein violettes Goldsol beim Zentrifugieren (d. h. beim Absetzen größerer Teilchen) rot wird.

Bei der Untersuchung der Lichtabsorption durch Silbersole ist festgestellt worden, daß die Teilchen des Sols eine kugelförmige Form haben, wobei bei Erhöhung des Dispersionsgrades die Färbung des Sols von Dunkelgrün nach Rot wechselt.

5. Form der Teilchen und optische Eigenschaften kolloider Systeme

Wie aus dem oben Dargelegten ersichtlich, hängen die optischen Eigenschaften kolloider Systeme vom Dispersionsgrad ab.

Verschiedene Untersuchungen zeigen jedoch, daß die optischen Eigenschaften außerdem wesentlich von der Form der kolloiden Teilchen abhängen. Deshalb

kann man unter Ausnutzung der angegebenen Methoden über die Form der kolloiden Teilchen urteilen.

Nach ihrer geometrischen Form kann man die kolloiden Teilchen in zwei Gruppen aufteilen:

1. Teilchen mit isodimensionaler Form, d. h. Teilchen, die gleiche Abmessungen in allen Richtungen haben (Kugel, Würfel).
2. Teilchen mit anisodimensionaler oder anisotroper Form, bei denen die Abmessungen und demzufolge die Eigenschaften der Teilchen in verschiedenen Richtungen verschieden sind.

Bei den Teilchen der zweiten Gruppe muß man Teilchen unterscheiden, die die Form von Plättchen oder Blättchen, sowie Teilchen, die eine fibrillare Form haben, d. h. eine Form von Fäden oder Ketten.

Die Form der Teilchen der zweiten Gruppe kann durch verschiedene Methoden festgestellt werden, wobei den optischen Methoden die Hauptrolle zufällt.

Ultramikroskopische Untersuchungen geben gleichfalls die Möglichkeit, über die Form der Teilchen zu urteilen. Bei Beobachtung des TYNDALL-Effekts im Ultramikroskop kann festgestellt werden, daß, falls die Teilchen isodimensional sind, die Intensität des TYNDALL-Effekts nicht davon abhängt, ob das Sol in Ruhe oder in Bewegung ist; wenn jedoch die Form der Teilchen anisodimensional ist, so wird eine Änderung der Intensität des TYNDALL-Effekts beobachtet, und es erscheint ein Blitzen und Funkeln.

Die Ursache dieses Funkelns ist von SIEDENTOPF aufgezeigt worden. Lange Teilchen mit anisodimensionaler Form sind im Ultramikroskop nur dann sichtbar, wenn das Licht auf die Teilchen senkrecht zu ihrer Längsachse fällt, während, wenn das Licht parallel zur Hauptachse des Teilchens fällt, dieses unsichtbar bleibt. Da die Teilchen ständig der BROWNSchen Bewegung unterworfen sind, liegen sie in verschiedener Lage zum einfallenden Licht. Dieses ist der Grund der Erscheinungen des Funkelns. Das System scheint optisch leer, wenn der Lichtstrahl parallel zur Hauptachse, und optisch aktiv, wenn er senkrecht zur Hauptachse einfällt.

Diese Erscheinung kann deutlicher beobachtet werden, wenn ein sogenanntes Azimut-Diaphragma verwendet wird, das an das Ultramikroskop, oder den Ultrakondensor angebracht wird und die Möglichkeit gibt, die Richtung des einfallenden Strahles bis zu 360° zu ändern. Mit Hilfe eines solchen Gerätes ist es gelungen, die ausgerichtete Lage der Teilchen beim Strömen festzustellen.

Das Funkeln bei der Beobachtung des TYNDALL-Effekts ist beim V_2O_5 -Sol gut zu sehen, besonders bei einem gealterten Sol, dessen Teilchen eine deutlich anisodimensionale Form aufweisen.

Die Form der Teilchen kann auch auf Grund des Polarisationsgrades des Lichtes, das auf das streuende Teilchen fällt, festgestellt werden.

Die Arbeiten einer Reihe von Forschern haben gezeigt, daß der Depolarisationsgrad des gesamten zerstreuten Lichtes bestimmt wird durch die Gleichung

$$\vartheta = \left(1 + \frac{1}{\vartheta_1}\right) : \left(1 + \frac{1}{\vartheta_2}\right),$$

wobei ϑ_1 der Depolarisationsgrad horizontal zum polarisierten Strahl und ϑ_2 der Depolarisationsgrad senkrecht zum polarisierten Strahl ist.

Wie das Untersuchungsmaterial zeigt, geben isodimensionale Teilchen eine gleichmäßige und anisodimensionale eine ungleichmäßige Polarisation, woraus geschlossen werden kann, daß die zerstreuenen Flächen der Teilchen sich in ihren Abmessungen voneinander unterscheiden.

Ein anisotropes Teilchen kann durch den sogenannten Schliereffekt (Effekt funkelnder Schichten) erkannt werden. Diese Erscheinung wird z. B. beim PbJ_2 -Sol beobachtet. Wenn anisotrope Teilchen parallel zu ihren Hauptachsen ausgerichtet werden und ein Lichtstrahl auf sie fällt, der senkrecht zu diesen Achsen steht, wird eine interessante Streuungserscheinung in Form von seidigen Fäden beobachtet.

Eine charakteristische Eigenschaft, die von der Teilchenform abhängt, ist die Doppelbrechung des Lichtes. Es ist bekannt, daß der auf die Oberfläche eines Kristalls fallende Lichtstrahl einer Brechung unterworfen und an der Grenze Luft—Oberfläche in zwei Strahlen zerlegt wird, einen ordentlichen und einen außerordentlichen Strahl. Der letztere wird beim Austritt aus dem Kristall unter verschiedenen Winkeln gebrochen. Wenn der Lichtstrahl parallel zur optischen Achse des Kristalls einfällt, wird die Erscheinung der Doppelbrechung nicht beobachtet.

Die Wellenschwingungen des ordentlichen und des außerordentlichen Strahles verlaufen in gegenseitig senkrecht zueinander stehenden Flächen. Mit Hilfe eines Analysators kann man die Brechungswinkel θ (den Drehwinkel des Analysators) bestimmen:

$$\theta = \frac{\pi l}{\lambda} (n_e - n_o),$$

wobei l die Stärke der zu untersuchenden Schicht; λ die Wellenlänge des einfallenden Lichtes; n_e und n_o die Brechungskoeffizienten des ordentlichen und des außerordentlichen Strahles sind.

In ihrer Form anisotrope Teilchen werden Doppelbrechung zeigen. Für die Größe des Winkels θ sind der Anisotropiegrad und die Orientierung der Teilchen maßgebend.

Bei Durchgang eines Strahles senkrecht zur Richtung der Orientierung kann man anisotrope Teilchen auch bei künstlicher Anisotropie beobachten, die sich durch Orientierung der Teilchen mit mechanischen Mitteln in Richtung ihrer Hauptachse hervorrufen läßt.

Diese Erscheinung wendet man auch für praktische Zwecke an. Um z. B. ein Polaroid zu erhalten, orientiert man solche Teilchen und gelatiniert das Sol.

Eine solche künstliche Orientierung der Teilchen kann man mit Hilfe verschiedener Methoden hervorrufen. Eine davon beruht darauf, daß man ein gealtertes Sol der Wirkung eines magnetischen Feldes unterwirft. Die Größe des Winkels θ hängt von der Feldstärke ab, da die letztere auf den Grad der Orientierung der Teilchen einwirkt.

Außerdem wirken auf die Größe des Winkels θ das Alter des Sols (beim Altern verstärkt sich die Anisotropie infolge der Aggregation) und die Konzentration desselben (die gleichfalls auf die Aggregation einwirkt).

Die beschriebene Erscheinung ist bei V_2O_5 -, Fe_2O_3 -, Gold-, Schwefel- und anderen Solen beobachtet worden.

Manchmal werden verschiedene Vorzeichen des Winkels θ beobachtet (man muß den Analysator in verschiedenen Richtungen drehen). Diese Erscheinung kann dadurch erklärt werden, daß einige Sole eine innere Anisotropie besitzen, die von ihrer Zusammensetzung abhängt, und andere eine äußere Anisotropie, die durch die Form ihrer Teilchen bedingt ist, während einige Sole beide Formen der Anisotropie aufweisen. Je nach den Bedingungen kann die eine oder die andere Form der Anisotropie vorherrschen, und diese wird das Vorzeichen des Winkels bestimmen. Diese Erscheinung ist bei Schwefelsolen festgestellt worden.

Eine künstliche Anisotropie kann auch durch Einwirkung eines elektrischen Feldes erhalten werden. Bei Erhöhung der Feldstärke wächst der Winkel θ bis zu einem Grenzwert, welcher der vollständigen Orientierung aller Teilchen entspricht, wonach die Größe des Winkels konstant bleibt.

AMBRONN, auf diesem Gebiet mit Proteinen, Cellulose und $Al(OH)_3$ arbeitend, hat eine neue Methode zur Bestimmung der Teilchenform angegeben. Er wies nach, daß, wenn ein Teilchen selbst anisotrop ist, d. h. wenn es doppelbrechend ist, die Größe der Brechungskoeffizienten des Dispersionsmediums und der Dispersionsphase keine Bedeutung haben. Wenn jedoch im Dispersionsmedium, dessen Brechungskoeffizient gleich dem Brechungskoeffizienten der Dispersionsphase ist, die Eigenschaft der Doppelbrechung verschwindet, so bedeutet das, daß eine innere Anisotropie des Systems vorhanden war, während der Stoff selbst isotrop ist.

Die Anisotropie der Form findet eine Bestätigung in der Erscheinung des Dichroismus. Je nach der Richtung, in der der Kristall gesehen wird, erhält dieser eine verschiedene Färbung. Die Erscheinung wird verständlich, wenn man die verschiedenen Eigenschaften der Flächen bei anisotropen Teilchen berücksichtigt. Doppelbrechung und Dichroismus sind durch ein Gesetz verbunden. Diese Erscheinung ist genau untersucht worden bei Anilinblau sowie bei V_2O_5 , $Fe(OH)_3$ und bei vielen Farbstoffen.

KAPITEL III

MOLEKULAR-KINETISCHE EIGENSCHAFTEN DER SOLE

1. Gasdruck und osmotischer Druck

Wie bekannt, wurden die Gesetze dank der klassischen Arbeiten von VAN 'T HOFF bei verdünnten Lösungen angewandt; zur Zeit verwendet man auf Grund einer Reihe von Arbeiten die molekular-kinetische Auffassung bei Systemen beliebigen Dispersionsgrades. Dieses wird deswegen getan, weil die Unterschiede, die im kinetischen Verhalten zerteilter Systeme dieser oder jener Dispersionsgrade beobachtet werden, nur einen quantitativen Charakter haben (die Geschwindigkeit der Bewegung der Teilchen ist eine Funktion ihrer Größe).

Es muß daran erinnert werden, daß bei allen dispersen Systemen, unabhängig vom Dispersionsgrad, vorausgesetzt wird, daß erstens die sich bewegenden Teilchen sich nicht weiter beeinflussen, sondern nur zusammenstoßen und nach den Gesetzen ideal elastischer Körper zurückprallen; zweitens, daß die sich bewegenden Teilchen vollkommen inaktiv gegenüber dem Dispersionsmedium sind. Mit anderen Worten, wir vereinfachen die Vorstellung über das Verhalten disperser Systeme, indem wir sie als stark verdünnte ideale Lösungen betrachten. In der Praxis jedoch hat man mit idealen Lösungen nur in seltenen Fällen zu tun; deshalb werden wir weiter unten, nach Darlegung der Gesetze für ideale Lösungen, die Anwendung der molekular-kinetischen Theorie bei realen, tatsächlich existierenden Systemen untersuchen.

Die molekular-kinetische Theorie nimmt an, daß sich alle Teilchen in beständiger ungeordneter Bewegung befinden. Bei diesen Bewegungen stoßen die Teilchen sowohl gegeneinander als auch gegen die Wände des Gefäßes, in dem sie sich befinden, bombardieren diese Wände, wobei sich als gemeinsamer Effekt dieser Stöße das, was wir als Gasdruck bezeichnen, ergibt. Die molekular-kinetische Theorie nimmt gerade eine unregelmäßige Bewegung der Teilchen an, denn nur durch eine solche Bewegung kann die Gleichheit des Druckes in allen Punkten des Systems erklärt werden. Da die Teilchen bei ihrer Bewegung zusammenstoßen und voneinander abprallen, bewegen sie sich mit ganz verschiedenen Geschwindigkeiten, doch kann man von ihrer mittleren Bewegungsgeschwindigkeit sprechen, die sich als Resultat einer Teilung der Summe der Geschwindigkeiten durch die Anzahl der Teilchen ergibt. Die kolloiden Teilchen unterscheiden sich von den Molekülen nur durch ihre Abmessungen. Die mittlere kinetische Energie dieser Teilchen, wie auch bei Molekülen, ist $3/2 kT$ (k ist die BOLTZMANNsche Konstante, T die Temperatur), die Geschwindigkeit ihrer Bewegung ist jedoch verhältnismäßig gering. Für ein Goldsol, dessen Teilchen-

durchmesser $0,5 \cdot 10^{-5}$ cm ist und dessen Gewicht 10^{-15} g beträgt, wird das „molekulare“ Gewicht der Teilchen M $6,2 \cdot 10^{-8}$ g sein, während die mittlere Wärmegeschwindigkeit der Teilchen

$$v = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \approx 10,6 \text{ cm/sec}$$

betragen wird (R ist die Gaskonstante).

Für das gleiche Goldsol, bei einer Konzentration von 1 mg auf 1 l und beim angegebenen Molekulargewicht, wird ein Mol (also $6,023 \cdot 10^{23}$ Teilchen) in $6,2 \cdot 10^{11}$ l enthalten sein und, demzufolge, bei $T = 273^\circ K$ wird der Druck eines solchen Sols

$$\frac{22,4}{6,2 \cdot 10^{11}} = 3,6 \cdot 10^{-11} \text{ atm}$$

betragen, d. h. eine Größe, die nicht zu messen ist. Wie wir jedoch weiter unten sehen werden, ist es in einigen Fällen doch möglich, den osmotischen Druck zu messen.

Die hier kurz betrachteten Grundlagen der molekular-kinetischen Theorie beziehen sich, wie schon gezeigt, auch auf die kolloiden Lösungen. Noch mehr, die molekular-kinetische Theorie hat neuerdings gerade bei kolloiden Lösungen eine Bestätigung gefunden bei der Untersuchung der sogenannten BROWNSchen Bewegung der Teilchen in diesen Lösungen, über die wir noch sprechen werden.

Bei Gasen sprechen wir vom Gasdruck; bei molekularen oder kolloiddispersen Lösungen jedoch vom osmotischen Druck.

Es ist jedoch notwendig, besonders darauf hinzuweisen, daß die elementaren Gleichungen, die aus der kinetischen Theorie abgeleitet werden, wie z. B. die Grundgleichung

$$p = - \frac{RT}{V'} \ln(1 - N_2),$$

wobei p der osmotische Druck, R die Gaskonstante, T die Temperatur, V' das Volumen eines Mols des Lösungsmittels und N_2 der „Molteil“ des gelösten Stoffes sind, ein richtiges Bild der Erscheinung nur bei stark verdünnten Lösungen geben. Beim Übergang zu konzentrierten Systemen muß man in diese Gleichung zwecks Berücksichtigung aller Faktoren, die am Gasdruck und osmotischen Druck beteiligt sind (gegenseitige Anziehung der Moleküle, Verbindung der Moleküle des gelösten Stoffes mit dem Lösungsmittel usw.), eine Reihe von Ergänzungen einführen, wodurch man diese stark kompliziert. Über diese Ergänzungen werden wir gleichfalls weiter unten sprechen.

Wenn wir über den Gasdruck und den osmotischen Druck sprechen, setzen wir voraus, daß beide durch gleiche Ursachen hervorgerufen werden. Diese Annahme macht man, weil beide Erscheinungen durch ein und dasselbe Gesetz beschrieben werden, das durch die Gleichung

$$pv = RT$$

ausgedrückt wird, wobei die Konstante R , bezogen auf die gleiche Zahl von Teilchen, dieselbe zahlenmäßige Bedeutung hat.