

Kupfernitrat, das einen grünen, in dünnen Blättchen kristallisierenden Körper darstellt, geht mit Natronlauge, ohne seine Form und — wie die Aufnahme im polarisierten Licht zeigt — ohne sein optisches Verhalten merkbar zu ändern, in blaues Kupferhydroxyd über. Das Produkt ist nach chemischen Merkmalen hochdispers, doch so, daß seine Teilchen in bestimmter Orientierung gelagert sind. In dieser Form zeigt $\text{Cu}(\text{OH})_2$ nicht mehr die bekannte spontane Anhydrierbarkeit gefällten amorphen Hydroxyds. Es ist gewissermaßen eine „Graphitisierung“ eingetreten, und sonst sich auswirkende Affinitätskräfte sind festgelegt durch die besondere Gestalt des Stoffes.

6. Umsetzungen von kristallinen Stoffen zu anderen festen Körpern führen vielfach zu dispersen Produkten mit ungeordneter Lagerung der Teilchen. So wandeln sich Kupfervitriol- und Kupferschönitkristalle mit Natronlauge in Pseudomorphosen von Hydroxyd um, die ihrerseits allmählich in CuO übergehen. Die Geschwindigkeit der Wasserabspaltung stuft sich nach dem Dispersitätsgrade ab, und dieser richtet sich nach dem Verteilungszustand, den die Kupferatome im ursprünglichen Kristall hatten: Die topochemischen Bildungsbedingungen, die mit der Lokalisierung der Reaktion im Raum des Kristalls gegeben sind, liefern Produkte bestimmter Dispersität und bestimmten chemischen Verhaltens. Man kann die beiden Arten von $\text{Cu}(\text{OH})_2$, das aus dem basischen Nitrat und das aus Vitriol oder Schönit, nach Bildung und Verhalten in eine Analogie setzen zum Kohlenstoff, der einerseits im festen carbidhaltigen Eisen als Temperkohle von höherer Reaktionsfähigkeit, andererseits (nach Wüst u. Goerens) aus dem Schmelzfluß unter Lokalisierung der Ausscheidung von Zementitkristallen als Graphit erhalten wird.

Die Umwandlung $\text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CuO}$ in einem Niederschlag aus Lösung, auf die zum Vergleich Bezug genommen wurde, veranschaulicht einen weiteren besonderen Fall topochemischer Reaktionen: solcher, die sich an kolloiden Mizellen abspielen. Auch sie stuft sich in ihrem Verlaufe ab nach der Bildungsform, die mit derselben Reaktion, nur durch Verschiebung von Ordnungs- und Häufungsgeschwindigkeit infolge verschieden schneller Erzeugung variierbar ist. — Den $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -Mizellen des Niederschlags werden CuO -Teilchen „substituiert“, die in Verhalten und Form mit den ursprünglichen körperlichen Einheiten korrespondieren, so daß auch hier eine Verflechtung von Form und Reaktion feststellbar ist.

7. Gebilde von der Art des Graphits, der Graphitsäure, des „kristallinischen“ Kupferhydroxyds aus dem basischen Nitrat sind gekennzeichnet durch körperliche Geschlossenheit; sie sind zwar nicht mehr voll kristallin, aber ihre Dispersität ist gewissermaßen nur vorbereitet; ihre Substanz ist geordnet, aber auch im Innern noch zugänglich, und man kann sie mit Rinne^{*)} „parakristallin“ nennen. — Ihnen gegenüber stehen die wirklich dispersen Körper der pseudomorphen Umsetzungsprodukte und der Niederschläge, deren Form gekennzeichnet ist durch Art und Grad des Verteilungszustandes, d. h. die Größe und den Aufbau der Teilchen. — Die Stoffformung kann aber noch weiter zur „Organisation“ fortschreiten, d. h. zu einer Gliederung innerhalb der Bausteinteile des Ganzen: Verschiedene Teile der Einheiten können verschieden gestaltet sein und bei der Beteiligung an chemischen und andern Vorgängen verschiedene Funktionen haben. Derartige Gebilde lassen sich an der Grenze mikroskopischer Sichtbarkeit untersuchen. Es wurde vor-

geschlagen, sie als „somatoide Bildungsformen“ zu bezeichnen^{*)}, um die abgegrenzte Körperlichkeit und ihre Abhängigkeit vom Bildungsprozeß zu betonen. Auch bei ihrer Entstehung wirken topochemische Umstände stark mit; Fremdstoffe, deren Anwesenheit beim Bildungsvorgang anscheinend wesentlich ist, sind auf bestimmte einzelne Stellen in den Körpern verteilt und einzelne Teile des Ganzen können verschieden reagieren, wie sich an Calciumcarbonat-Formen und gewissen Kupferverbindungen demonstrieren läßt.

Solche „organisierte“ Stoffformungen, bei denen Teile mit verschiedener Funktion unterscheidbar sind, scheinen nach Ruffs Untersuchungen auch bei den Kohlenstoffformen, die speziell den aktiven Kohlen zugrunde liegen, eine Rolle zu spielen: aktive und inaktive Kohlenstoffatome, von denen die einen noch freie Valenzkräfte betätigen können, die andern durch ihre Gitterbindung nicht, umschließen nach Ruff in dünnsten Schichten ultramikroskopische, aber auch mikroskopische und selbst makroskopische Hohlräume, und die Ausgestaltung des Ganzen hängt von den topochemischen Bedingungen der Kohlenstoffbildung ab.

Die Eigentümlichkeiten bestimmter Kohlenstoffformen werden verständlich bei Berücksichtigung dessen, was bei andern Stoffen beobachtet werden kann, und umgekehrt fällt von jenen Licht auf sonstige Fälle. Die Möglichkeit, die Verhältnisse bei zwei wesensverschiedenen Stoffen wie Kohlenstoff und dem hier speziell herangezogenen Kupferhydroxyd unter gleiche Gesichtspunkte zu stellen, zeigt die Berechtigung der Betrachtungsweise und daß es sich wirklich um eine Chemie körperlicher Gebilde handelt, die andere Methoden als die gewöhnliche Molekularchemie erfordert. Die Aussonderung der topochemischen Reaktionen als eines besonderen Typus aber erhält ihre allgemeine Bedeutung nicht zum mindesten dadurch, daß die Anwendung derselben eine der Hauptarbeitsweisen der Natur darstellt. [A. 243.]

Über kolloide Elektrolyte.

Von A. LOTTERMOSER, Dresden.

Vorgetragen vor dem Bezirksverein Dresden des Vereins deutscher Chemiker und der Dresdner Chemischen Gesellschaft.

(Eingeg. 14. Dez. 1925.)

Unter kolloiden Lösungen versteht man bekanntlich zwei- oder mehrphasige Systeme mit einer ungemein großen Grenzflächenentwicklung zwischen den Phasen. Diese große Grenzfläche kann nur dadurch zustande kommen, daß eine oder mehr Phasen sich in äußerst feiner Verteilung in einer anderen Phase befinden. Die verteilten Phasen bezeichnet man als die dispersen, die andere, welche diese allseitig umschließt und in sich zusammenhängend zu denken ist, als das Dispersionsmittel. Disperse Phasen und Dispersionsmittel können im allgemeinen alle möglichen Formarten besitzen.

Uns interessieren hier nur die Systeme mit flüssigem und zwar aus Wasser bestehendem Dispersionsmittel, und festen oder flüssigen dispersen Phasen, die man im engeren Sinne als kolloide Lösungen oder Hydrosole bezeichnet. Endlich muß noch erwähnt werden, daß es sogenannte hydrophobe Hydrosole gibt, in denen die dispersen Phasen gar nicht oder nur ganz wenig hydratisiert sind, und hydrophile Hydrosole, bei denen die dispersen Phasen stark hydratisiert sind, so daß man sie treffend oder wenigstens annäherungsweise verglichen hat mit zweiphasigen Systemen, bei denen eine Phase in der

^{*)} Naturw. 13, 690 [1925].

^{*)} Helv. chim. Acta 8, 457 [1925].

anderen begrenzt löslich ist, wie z. B. beim System Wasser-Äther.

Zunächst könnte es nun scheinen, als ob diese zweiphasigen dispersen Systeme mit den einphasigen Lösungen nicht das geringste zu tun haben könnten, also eine Welt für sich bilden müßten. Dem ist aber nicht so. Auch die disperse Phase besitzt ein Diffusionsvermögen, demnach einen osmotischen Druck, wenn derselbe auch klein ist im Vergleiche zum osmotischen Drucke gelöster Stoffe. Zwar war man zunächst geneigt, diese Erscheinungen auf Verunreinigungen, die in dem Dispersionsmittel gelöst seien, zurückzuführen. Es hat sich aber herausgestellt, daß es einmal nicht oder wenigstens nicht ohne Zerstörung des dispersen Systems gelingt, die vermeintlichen Verunreinigungen etwa durch Dialyse zu entfernen, und zum anderen, daß es möglich ist, auch vollkommen indifferenten Stoffe, wie etwa Mastixharz oder Gummigutt in dem Dispersionsmittel Wasser zu einer dispersen Phase zu verteilen, und daß es vor allem Perrin und The Svedberg gerade an diesen dispersen Systemen gelungen ist, das Diffusionsvermögen quantitativ zu bestimmen¹⁾ und die endgültige Verteilung der dispersen Phase im Dispersionsmittel zu messen²⁾. Diese Untersuchungen haben denn ergeben, daß ein disperses System sich wohl quantitativ aber nicht prinzipiell von einer Lösung und den Gasen unterscheidet, die Verteilung der dispersen Phase im Dispersionsmittel sich vielmehr nach denselben Gesetzen vollzieht, wie die Druckverteilung in einer Gassäule. Es ist demnach als erstes, wichtigstes Resultat aus diesen Forschungen zu folgern, daß in dieser Hinsicht scharfe Grenzen zwischen dispersen Systemen, Lösungen und Gasen nicht gezogen werden dürfen, und etwa nur gewisse Gebiete willkürlich herausgehoben werden können, die sich dem Dispersitätsgrade der dispersen Phase gemäß voneinander unterscheiden. Dabei hat es sich gezeigt, daß lyophile Hydrosolen den Lösungen näher stehen wie lyophobe, und das ist auch deshalb erklärlich, weil ja wirklich gelöste Stoffe in wässriger Lösung stark hydratisiert, also eminent lyophil sind. Hiermit verliert aber die Frage nach der Anzahl der Phasen in einem dispersen Systeme vollkommen ihre Bedeutung.

Aber noch ein weiterer Umstand bringt uns die Verwandtschaft zwischen dispersen Systemen und Lösungen nahe. Unter den gelösten Stoffen unterscheiden wir bekanntlich Nichtelektrolyte und Elektrolyte; wie der Name sagt, leiten die ersten den elektrischen Strom nicht, die anderen leiten ihn. Alle die Stoffe, welche in wässriger Lösung den elektrischen Strom leiten, zeigen nun bekanntlich bezüglich ihres osmotischen Druckes solche Anomalien, daß ein zu kleines Molekulargewicht vorgetäuscht wird, und die Erklärung dieser Anomalien ist nicht anders möglich, als daß man eine Dissoziation in elektrisch geladene Bestandteile, die Ionen, annehmen muß, welche den elektrischen Strom durch die Lösung transportieren, indem sie selbst, die positiven Kationen nach der negativen Elektrode, der Kathode, die negativen Anionen nach der Anode wandern. Die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen kann man messen und entweder in absoluten Werten, d. h. cm/sec in einem Spannungsgefälle 1 Volt/cm oder auch in reziproken Ohm ausdrücken. Die letztere Ausdrucksweise ist die gebräuchlichere.

Nun hat sich, man kann wohl sagen, bei allen Hydrosolen eine elektrische Ladung der dispersen Phase dadurch nachweisen lassen, daß bei Anlegung einer Potentialdifferenz an eingetauchte Elektroden eine Verschiebung der dispersen Phase nach einer der Elektroden hin stattfindet. Die Verschiebungsgeschwindigkeit kann man aber messen und kann sie demnach auch wie bei den Ionen z. B. in cm/sec für ein Spannungsgefälle von 1 Volt/cm ausdrücken. Es hat sich dabei herausgestellt, daß diese Geschwindigkeit durchaus von der Größenordnung derjenigen der Ionen ist. Das gibt zu denken und könnte schon auf eine gewisse Verwandtschaft zwischen den geladenen Teilchen der dispersen Phase und den ebenfalls geladenen Ionen hinweisen. Freie elektrische Ladungen können aber in einer Lösung nicht vorhanden sein, es blieb also nichts weiter übrig, als eine elektrische Doppelschicht, wie sie sich Helmholtz vorgestellt hatte, auf der Oberfläche der Teilchen anzunehmen. Diese einfache Annahme genügt aber angesichts der einseitigen Wanderung der dispersen Phase nicht, und Freundlich stellte deshalb die Hypothese auf, daß die Belegungen der Doppelschicht einer gewissen Trennung fähig seien. Man kam also auf eine ähnliche Vorstellung, wie sie auch bei der Dissoziation der Elektrolyte in ihre Ionen herrscht.

Nun hatte Perrin³⁾ bei seinen Untersuchungen über Kontaktelektroskopie die Beobachtung gemacht, daß Diaphragmen, also poröse Wände, die man als räumlich begrenzte und unverrückbare disperse Phasen auffassen kann, wie diese eine Ladung gegen die die Diaphragmen durchdringende und umgebende Flüssigkeit, meist Wasser, besitzen. In der Regel ist die Ladung negativ, da nach dem Coehnschen Ladungsgesetze⁴⁾ die Phase mit höherer Dielektrizitätskonstanten, hier das Wasser, sich gegen die andere Phase, den Stoff des Diaphragmas, in unserem Falle porös gebrannter Ton, positiv lädt. Perrin konnte aber weiter feststellen, daß diese Ladung durch bestimmte Ionen verändert wird. Einwertige Ionen haben im allgemeinen keine oder eine unmerkliche Wirkung mit Ausnahme der Ionen des Wassers. Die Hydroxylionen nämlich, also z. B. Alkalien, verstärken die negative Ladung der Wand, die Wasserstoffionen, also die Säuren, dagegen vermindern die Ladung, ja können sie sogar aufheben und umkehren. Wie die Wasserstoffionen wirken mehrwertige Kationen, und zwar um so stärker, je höherwertig diese Kationen sind. Von vornherein positiv geladene Diaphragmen, wie z. B. solche aus wasserfreiem Chromchlorid, verhalten sich gerade umgekehrt, ihre Ladung wird also verstärkt durch Wasserstoffionen, vermindert oder gar umgekehrt durch Hydroxyl- und mehrwertige Anionen. Diese Gesetzmäßigkeiten kehren selbstverständlich wieder bei der Einwirkung von Elektrolytlösungen auf Hydrosolen, also auf Systeme, in denen zum Unterschiede mit den von Perrin untersuchten Diaphragmen die disperse Phase im Dispersionsmittel gleichmäßig verteilt und vollkommen frei beweglich ist. Hier aber wirken alle Elektrolyte, welche die disperse Phase entladen oder wenigstens ihre Ladung bis unter einen bestimmten Minimalwert vermindern, sehr stark dispersitätsvermindernd, fällend, flockend, da die elektrostatische Abstoßung der einzelnen, gleichgeladenen Teilchen der dispersen Phase verschwunden oder zu gering geworden ist, und daher die Teilchen zu größeren Komplexen ungehindert zu-

¹⁾ Perrin, s. Perrin-Lottermoser, Die Atome, 3. Aufl., S. 121–124 und Svedberg, Z. physik. Chem. 67, 105 [1909]; Arkiv f. Kemi usw. 3, 22 [1909] und 4, 12 [1911].

²⁾ Die Atome, S. 95 u. ff.

³⁾ Perrin, Journ. Chim.-Physique 2, 601 [1904]; 3, 50 [1905].

⁴⁾ A. Coehn, Ann. Phys. [3], 64, 217 [1898] und 66, 1191 [1898].

sammentreten können: die Oberflächenspannung, der die elektrostatische Aufladung entgegenwirkte, kann unbehindert oberflächenverkleinernd tätig sein.

Es hat sich nun gezeigt, daß bei diesen Elektrolytflockungen der fällende Elektrolyt nicht unverändert bleibt, sondern daß von ihm ein Teil seines dem Hydrosol entgegengesetzt geladenen Ions in das Koagulum eingeht, so zwar, daß von verschiedenen fällenden Elektrolyten äquivalente Mengen durch das Gel aufgenommen werden. Diese Tatsache rückt geradezu die Elektrolytflockung eines Hydrosols neben eine Ionenreaktion. Ebenso wissen wir, daß zwei Hydrosole mit entgegengesetzt geladenen dispersen Phasen dann einander am vollständigsten ausfällen, wenn beide in ganz bestimmten Mengenverhältnissen zueinander stehen, dann nämlich, wenn sie gegenseitig ihre Ladungen gerade neutralisieren. Elektrolytflockung und Kolloidfällung kommen somit durch die gleiche Ursache zustande, nämlich durch eine Ionenreaktion.

Es erhebt sich nun die wichtige Frage, wie die Ladung der dispersen Phase im Hydrosol zu erklären ist. Die Antwort lautet: durch Ionen, welche der an und für sich neutralen Materie der dispersen Phase ihre Ladung mitteilen, indem sie sich auf irgendeine Art und Weise mit ihr verbinden. Das ist zwar zunächst eine Hypothese. Dieselbe läßt sich aber durch Versuche stützen⁵⁾.

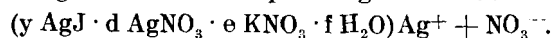
Wenn man 20 ccm $\frac{1}{10}$ n-Kaliumjodidlösung auf etwa 1 l verdünnt, die Lösung mit einem mechanisch betriebenen Rührer sehr energisch umrührt und dann tropfenweise aus einer Bürette $\frac{1}{10}$ n-Silbernitratlösung zusetzt, so bemerkt man zunächst eine grünliche Färbung, die nach und nach einer geringen Opaleszenz Platz macht, welche mit steigendem Zusatze von Silbernitratlösung nur sehr allmählich zunimmt. So kann man, ohne daß eine Fällung entstände, bis über 19,5 ccm $\frac{1}{10}$ n-Silbernitratlösung zusetzen. Sobald man aber genau 20 ccm $\frac{1}{10}$ n-Silbernitratlösung zugegeben hat, ist die Flockung des Jodsilbers vollständig und wenig vorher hat die Flockung bereits partiell begonnen. Das gefällte Silberjodid ist elektrisch neutral, das bei überschüssigem Kaliumjodid beständige Hydrosol ist aber negativ geladen, wie man sich durch einen Wanderungs- oder Elektrophoreseversuch bei angelegter Potentialdifferenz überzeugen kann. Wenn man sich nun von dem Mechanismus des Vorganges Rechenschaft zu geben versucht, so ergibt sich folgendes. In keinem Stadium der Reaktion zwischen KJ und AgNO_3 können freie Ladungen in der Lösung auftreten. Für jedes Äquivalent AgNO_3 , welches mit dem Kaliumjodid zu Silberjodid umgesetzt wurde, tritt ein Äquivalent Kaliumnitrat auf. Im Hydrosol ist aber Kaliumjodid im Überschusse. Da man aber umgekehrt unter ganz gleichen Verhältnissen wie bei der beschriebenen Reaktion auch überschüssiges Silbernitrat mit unzureichenden Mengen Kaliumjodid zu einem in diesem Falle positiv geladenen Jodsilberhydrosol umsetzen kann, und hierbei auch für jedes Äquivalent umgesetztes Silbernitrat ein Äquivalent Kaliumnitrat entsteht, so ist klar, daß für die Ladung der dispersen Phase das Kaliumnitrat ohne Einfluß ist, vielmehr im ersten Falle das überschüssige Kaliumjodid mit seinem Anion J^- , im zweiten Falle das überschüssige Silbernitrat mit seinem Kation Ag^+ für die im einen Falle negative, im zweiten Falle positive Ladung verantwortlich zu machen ist.

Zunächst ist noch nichts darüber gesagt, in welcher Weise in dem ersten Falle Jodion, im zweiten Falle

Silberion mit dem neutralen Teile Jodsilber verbunden ist; denn eine Anlagerung dieser Ionen muß an das Jodsilber vor sich gehen, wenn anders dieses elektrisch geladen werden soll. Es ist aber zu vermuten, daß dies durch die Oberflächenwirkung des dispersen Jodsilbers geschieht, etwa durch Restvalenzen, Gitterkräfte, welche vom Jodsilber aus nach außen sich betätigen. Man nennt dies Adsorption. Da diese Adsorption sich auf sämtliche in der Lösung befindlichen Molekeln erstreckt, also auf H_2O , KNO_3 , KJ und deren Ionen, J^- aber unzweifelhaft stärker adsorbiert werden muß, als die übrigen Molekeln, damit Silberjodid negative Ladungen erhält, so ergibt sich die auf ein überschüssig adsorbiertes Jodion berechnete schematische Formel für das negativ geladene Jodsilbersol:



und analogerweise für das positiv geladene Jodsilbersol:



Das sind aber kolloide Elektrolyte, bei denen im ersten Falle das Anion, im zweiten das Kation je ein stark komplexes, aggregiertes Ion ist. Selbstverständlich steht der zuerst formulierte kolloide Elektrolyt mit Kaliumjodid, Kaliumnitrat und der zweite mit Silbernitrat, Kaliumnitrat in der wässrigen Lösung im Gleichgewicht.

Dabei ist aber zu berücksichtigen, daß diese komplexen Ionen sich dadurch von den gewöhnlichen komplexen Ionen unterscheiden, daß die Menge des Neutralteils nicht mit dem komplexbildenden Ion in stöchiometrischem Verhältnisse steht, etwa wie in $(\text{AgJ})\text{J}^-$ oder $(\text{AgJ})\text{Ag}^+$, sondern daß x und y alle möglichen Werte zwischen den Grenzen 0 und 100 % ganz kontinuierlich annehmen können. In dieser Beziehung besteht also ein prinzipieller Unterschied zwischen kolloiden und komplexen Elektrolyten.

Ich sagte, daß zu vermuten sei, daß das der dispersen Phase die Ladung erteilende Ion von dieser adsorbiert worden sei. Diese Vermutung ist auf analytischem Wege von mir in Gemeinschaft mit Maffia⁶⁾ an einem anderen Hydrosol als richtig bewiesen worden. Duclaux⁷⁾ hatte die Filtration durch eine halbdurchlässige, kolloide Membran, welche zwar alle wirklich gelösten Stoffe, aber nicht das Kolloid durchläßt, benutzt, um die Leitfähigkeit des kolloiden Elektrolyten, den er als Mizelle bezeichnete, also die geladene disperse Phase und die ihr äquivalenten entgegengesetzt geladenen Ionen, die sich von jener nicht trennen lassen, zu messen. Er konnte dies, indem er die Leitfähigkeit des Ultrafiltrates, welches er als intermizellare Flüssigkeit bezeichnete, von der Gesamtleitfähigkeit des Hydrosols abzog. Diese Ultrafiltration wendeten wir auf Eisenoxydsol an, welche aus einem Stammhydrosol durch systematische Verdünnung dargestellt worden waren. Wenn ein Adsorptionsgleichgewicht zwischen dem Neutralteil des Kolloides, in unserem Falle dem wasserhaltigen Eisenoxyd und dem dasselbe aufladenden Ion, oder was auf dasselbe hinausläuft, dem dieses Ion kompensierenden Ion, in unserem Falle dem Chlorion besteht, so mußte dieses sich mit wachsender Verdünnung verschieben, und die Ultrafiltration, die ja den nicht adsorbierten Anteil von dem Kolloid mit dem adsorbierten Anteil trennt, mußte ein Mittel sein, das Adsorptionsgleichgewicht zu studieren. Auf diese Weise gelang es in der Tat, nachzuweisen, daß das Chlor im Adsorptionsgleichgewicht zum Fe_2O_3 steht.

In diesem Zusammenhange muß noch ein Wort über die Adsorptionsisotherme gesagt werden. Die übliche,

⁵⁾ Lottermoser, z. B. Journ. f. prakt. Chem. [2], 72, 39–56 [1905]. Lottermoser, Seifert u. Forstmann, Zsigmondy-Festschrift der Koll. Ztschr. 36, 230–237.

⁶⁾ Maffia, Kolloidchem. Beihefte 3 [1911].

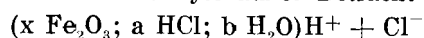
⁷⁾ Duclaux, Compt. rend. 140, 1468 [1905]; Journ. Chim. Physique 5, 29 [1907].

und von Freundlich⁸⁾ vor allem benutzte Formel für dieselbe hat die Form: $\frac{x}{m} = \beta \cdot c^{1/p}$, wo $\frac{x}{m}$ die auf 1 g des Adsorbens entfallende Menge der adsorbierten Substanz, c die Konzentration derselben in der mit dem Adsorbens im Gleichgewicht stehenden Lösung und β und $\frac{1}{p}$ Konstanten sind. Die logarithmierte Gleichung $\log \frac{x}{m} = \log \beta + \frac{1}{p} \log c$ ergibt das Bild einer Geraden, ein besonderes Kennzeichen für das Bestehen einer Adsorption. Sie ermöglicht die Konstanten rechnerisch und noch einfacher graphisch zu ermitteln. In der Regel schwankt nun der Wert für die Konstante $\frac{1}{p}$, die die Richtung der erwähnten Geraden darstellt, zwischen 0,2 und 0,7. Wir konnten aber feststellen, daß in unserem Falle oft $\frac{1}{p}$ einen um eine Zehnerpotenz niedrigeren Wert besitzt. Das kann nur so erklärt werden, daß wir uns bei unseren Adsorptionsverbindungen schon wirklichen chemischen Verbindungen nähern. Wird nämlich $\frac{1}{p}$ gleich Null, so nimmt die Adsorptionsgleichung die Gestalt $\frac{x}{m} = \beta \cdot c^0$ oder $\frac{x}{m} = \beta$ an, d. h. die Konzentration im Adsorbens bekommt unabhängig von der Konzentration in der Lösung einen konstanten Wert, es liegt eine chemische Verbindung nach konstanter Proportion vor.

Die bei unseren Versuchen angewendete analytische Methode gab aber noch kein Mittel an die Hand, die Dissoziationsverhältnisse des kolloiden Elektrolyten und die Verteilung der verschiedenen Bestandteile in demselben zu bestimmen. Um dies zu erreichen, mußten neben der Ultrafiltration Leitfähigkeitsmessungen, Potentialmessungen, welche die Konzentration bestimmter Ionen zu ermitteln gestatten, und Überführungsbestimmungen vorgenommen werden. Solche Messungen sind an verschiedenen Hydrosolen von Zsigmondy und seinen Schülern⁹⁾, namentlich Wintgen¹⁰⁾, der Paulischen Schule¹¹⁾ und mir in Gemeinschaft mit Hübner, Szabó und Friedrich¹²⁾, endlich an Seifenlösungen von McBain und einer großen Reihe von Mitarbeitern¹³⁾ durchgeführt worden. Sie haben ungemein wichtige Erfolge für die Erforschung der Gleichgewichte in Lösungen kolloider Elektrolyte gezeitigt.

Erlauben Sie mir, daß ich Ihnen an einigen Beispielen die Arbeitsweise etwas näher auseinandersetze. Zunächst ist es natürlich nötig, die zu untersuchenden Sole so analytisch zu prüfen, daß die Mengenverhältnisse aller Bestandteile genau bekannt sind. Dabei muß aber angestrebt werden, daß diese Sole möglichst einfach zusammengesetzt sind, und vor allen Dingen alle zufälligen, etwa durch die Herstellung bedingten Verunreinigungen vermieden oder beseitigt werden. Auf die Herstellungsmethoden solcher Sole will ich nicht näher eingehen, wir wollen uns aber ein Ferrioxyd, oder Chromoxyd vorstellen, welches neben Wasser nur Ferri-eisen bzw. Chrom und Chlor enthält, und zwar soll auf die Base verhältnismäßig wenig Chlor entfallen. Ge-

meinhin, z. B. in gerberischer Hinsicht, würde man den gelösten Stoff als stark basisch bezeichnen. In diesem Sole kann man selbstverständlich rein analytisch den Gesamteisen- oder Chromgehalt und den Gesamtchlorgehalt bestimmen und folglich auch das Verhältnis der beiden Bestandteile zueinander. Wenn man ein solches Sol durch ein geeignetes Ultrafilter z. B. aus Collodium filtriert, so erhält man ein Ultrafiltrat, welches nur Salzsäure enthält. In diesem Ultrafiltrat kann man wiederum das Chlor analytisch bestimmen und die Wasserstoffionenkonzentration potentiometrisch ermitteln. Man findet, da die HCl-Konzentration sehr klein ist, beide gleich, ein Umstand, der auf vollkommene Dissoziation der Salzsäure in der verdünnten Lösung hinweist. Mißt man dann die Wasserstoffionenkonzentration im Gesamtsol, so findet man hier dieselbe wie im Ultrafiltrat, ein Beweis dafür, daß das Ultrafiltrat tatsächlich einen Teil der intermizellaren Flüssigkeit darstellt. Die Chlorionenkonzentration im Hydrosol aber ist größer als die im Ultrafiltrat, doch kleiner als der Gesamtchlorgehalt, den man analytisch im Hydrosol festgestellt hatte. Daraus folgt also, daß in der Mizelle ein Teil des Chlors als freies Ion, ein anderer Teil in gebundenem Zustande enthalten ist, der Rest gehört zur intermizellaren Flüssigkeit, eben der, welche bei der Filtration als Ultrafiltrat erhalten wurde. Die in der Mizelle enthaltenen freien Chlorionen sind aber die das kolloide Kation, welches das gesamte Ferri-eisen und das nichtionische Chlor der Mizelle enthält, kompensierenden Anionen. Man kann nun das Verhältnis der Anzahl Mole Fe_2O_3 oder Cr_2O_3 zu einem Äquivalent des kompensierenden Anions berechnen und bezeichnet diesen Wert nach Wintgen als die Äquivalentaggregation. Man kann sich hiernach von den Hydrosolen, z. B. dem Eisenoxysol, folgendes schematische Bild machen, wenn man sich wieder, wie es oben beim Jodsilbersol geschah, auf ein Äquivalent des kolloiden Elektrolyten bezieht und dabei die mit diesem im Gleichgewicht in der Lösung, der intermizellaren Flüssigkeit, befindlichen Elektrolyte außer Betracht läßt:



Dabei bleibt es der Vorstellung unbenommen, sich den Chlorwasserstoff mit Eisenoxyd etwa unter Bildung von Oxychloriden reagierend zu denken.

Weiter kann man dann, wie es schon Duclaux seinerzeit zuerst getan hat, sowohl die spezifische Leitfähigkeit des gesamten Hydrosols und die des Ultrafiltrates messen und erhält als deren Differenz die spezifische Leitfähigkeit der Mizelle des kolloiden Elektrolyten.

Wir haben in unserm Falle die Äquivalentaggregation unserer kolloiden Elektrolyten auf ein Äquivalent des kompensierenden Chlorions berechnet, die Äquivalentkonzentration der kolloiden Elektrolyten ist demnach gleich der Äquivalentkonzentration dieses kompensierenden Ions, c_k . Aus der spezifischen Leitfähigkeit der Mizelle κ erhält man sonach deren Äquivalentleitfähigkeit nach $A = \frac{\kappa}{c_k}$.

Nun kann man zwei Annahmen über den Zustand der Mizelle machen, die aber letzten Endes auf dasselbe Resultat führen. Stellen wir uns zuerst vor, die Mizelle sei, wie die angeführten schematischen Formeln es andeuten, vollkommen elektrolytisch dissoziiert, so ist klar, daß $A = A_\infty$, d. h. die gemessene Äquivalentleitfähigkeit gleich der bei unendlicher Verdünnung ist. Da nun A_∞ gleich der Summe der Wanderungsgeschwindigkeiten von Kation und Anion ist, und die letztere, nämlich die des Chlorions, bekannt ist, kann man aus:

⁸⁾ Freundlich, Kapillarchemie 2. Aufl., S. 152.

⁹⁾ Z. B. Varga, Kolloidchem. Beihefte 11, 1–33 [1919].

¹⁰⁾ Wintgen, Z. physik. Chem. 103, 238–259 [1922]; 107, 403–422 [1923]; 109, 378–390 [1924].

¹¹⁾ Niedergelegt in einer großen Reihe von Aufsätzen in der Koll. Ztschr. 1917 bis in die neueste Zeit.

¹²⁾ Dissertationen. Techn. Hochsch. Dresden 1923.

¹³⁾ Transact. of the Chem. Soc. 1914 bis in die neueste Zeit.

$$l_{\text{kat}} = A_{\infty} - l_{\text{cl}} = \frac{z}{c_k} - l_{\text{cl}}$$

die Wanderungsgeschwindigkeit des kolloiden Kations, des Mizellions, wie es *Mc Bain* genannt hat, berechnen. Stellen wir uns aber im andern Falle vor, daß der kolloide Elektrolyt nicht vollkommen dissoziiert ist, sondern daß das im Mizellion eingeschlossene Chlor bei weiterer Verdünnung nach und nach als kompensierendes Anion abdissoziieren würde, dann erhalten wir für die Äquivalentleitfähigkeit den Ausdruck $A = \frac{z}{c_a + c_k}$, d. h. spez. Leitfähigkeit dividiert durch die Konzentration des gesamten Chlors (eingeschlossenen + kompensierenden). Da der Dissoziationsgrad bei der augenblicklichen Konzentration $\gamma = \frac{A}{A_{\infty}}$, so folgt $A_{\infty} = \frac{z}{(c_a + c_k) \cdot \gamma}$. Da sich aber γ als das Verhältnis der Konzentrationen von kompensierendem zu dem Gesamtchlor der Mizelle ergibt, also $\gamma = \frac{c_k}{c_a + c_k}$, so folgt für $A_{\infty} = \frac{z}{c_k}$, also derselbe Wert wie oben.

Übrigens läßt sich die Wanderungsgeschwindigkeit des Mizellkations auch direkt durch elektrophoretische Messungen in cm/sec. für einen Spannungsabfall von 1 Volt/cm, also in mechanischem Maße messen oder durch Überführungsversuche in dem üblicheren Maße rez. Ohm ermitteln. Beide Wege hat *Wintgen* mit seinen Schülern eingeschlagen und ist zu Werten gelangt, die mit den aus den Leitfähigkeitsmessungen erhaltenen innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen. Es hat sich durch alle diese Messungen übereinstimmend eine abnorm hohe Wanderungsgeschwindigkeit des Mizellkations ergeben.

Besonderes Interesse bietet nun die Anwendung der beschriebenen Untersuchungsmethoden auf systematische Verdünnungsreihen verschiedener Stammsole, wie ich sie mit *Hübner* und *Szabó* durchgeführt habe. Es hat sich nämlich wieder ergeben, daß der Neutralteil in unseren Hydrosolen Adsorptionswirkung ausübt.

Wenn man z. B. die Konzentrationen der Chlorionen in den intermizellaren Flüssigkeiten, den Ultrafiltraten, die ja gleich den Salzsäurekonzentrationen in den Ultrafiltraten sind, als Abszissen einträgt und die Gesamtchlorkonzentrationen der Mizellen berechnet auf 1 g Eisenoxyd oder Chromoxyd, die man als die jeweils in der Mizelle enthaltene Salzsäure auffassen kann, indem ein Teil derselben als HCl im Mizellkation gebunden, von dem Rest aber die Wasserstoffionen den Mizellkationen die Ladung erteilen und die Chlorionen als kompensierende Ionen fungieren, als Ordinaten in ein Koordinatensystem einträgt, so gehorcht die Kurve der Adsorptionsformel. Das geht daraus hervor, daß die Kurve der Logarithmen dieser Werte eine Gerade ist. Aber auch die im Mizellkation eingeschlossenen Chlormengen, wieder auf die Gewichtseinheit des Neutralteils bezogen, stehen im Adsorptionsgleichgewicht zu dem gesamten in Ionenform im Hydrosol enthaltenen Chlor.

Berechnet man nun nach den oben angedeuteten Messungen die Kationenbeweglichkeit für die verschiedenen Verdünnungen eines Stammsoles, so findet man die eigenartige Tatsache, daß die ohnehin abnorm große Wanderungsgeschwindigkeit mit steigender Verdünnung noch sehr stark wächst. Dabei muß allerdings berücksichtigt werden, daß während des Verlaufs der Verdünnung das kolloide Kation ja seine Zusammensetzung, wie das Ergebnis der physikalisch-chemischen Messungen deutlich zeigt, dauernd ändert. Immerhin wird damit der abnorm hohe Wert der Beweglichkeit nicht erklärt. Eine Erklärungsmöglichkeit läge vielleicht in der freilich noch

unbewiesenen Annahme, daß das ohnehin schon stark wasserhaltige und große Kation zwar eine große Zahl von Ladungen auf sich vereinigt, diese Ladungen aber keine oder nur wenige Wasserdipole von außen heranziehen, sondern vielleicht auf die Dipole des eingeschlossenen Wassers, also hauptsächlich nach innen sich elektrostatisch betätigen.

Nun wäre noch eine andere Deutung der hier obwaltenden Verhältnisse möglich, die ich mit *Friedrich* an einem verhältnismäßig chlorreichen Sole des Aluminiumoxydes versuchte, das sich nicht ultrafiltrieren ließ, vielmehr unverändert durch das vielleicht zu durchlässige Kollodiumfilter ging. Auch von diesem Stammsol wurde eine systematische Verdünnungsreihe hergestellt. In jeder Verdünnung wurden die Gesamtaluminium-, die Gesamtchlorkonzentration, die Wasserstoff- und Chlorionenkonzentration und die spez. Leitfähigkeit bestimmt. Diese Sole kann man nun einmal rechnerisch ähnlich behandeln, wie ich bei den anderen Solen oben gezeigt habe, mit dem Unterschiede, daß man hier das gesamte Chlor, da man kein Ultrafiltrat hat, nur in Chlorionen und nichtionisiertes Chlor aufteilen kann.

Dann ergibt sich $\gamma = \frac{A}{A_{\infty}}$ als das Verhältnis der Konzentrationen der Chlorionen und des Gesamtchlors $\frac{[\text{Cl}^-]}{[\text{Cl}_{\text{ges}}]}$. Die Äquivalentleitfähigkeit bei der jeweiligen Verdünnung A errechnet sich als das Verhältnis der spezifischen Leitfähigkeit zur jeweiligen Gesamtchlorkonzentration

$$\frac{z}{[\text{Cl}_{\text{ges}}]} = A, \text{ und } A_{\infty} = \frac{z}{[\text{Cl}^-]}$$

Andererseits ist man aber auch berechtigt, da in jeder Verdünnung eine bestimmte, mit steigender Verdünnung relativ ansteigende Wasserstoffionenkonzentration besteht, das Hydrosol als einen hydrolytisch gespaltenen Elektrolyten anzusehen nach dem Schema: $\text{Kat Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Kat OH} + \text{HCl}$, worin Kat das entsprechende Kation bedeutet, und nach dem Vorgange von *A. Begg* die Hydrolysenkonstante und aus ihr die elektrolytische Dissoziationskonstante der bei der Hydrolyse entstehenden schwachen Base zu berechnen. Nimmt man an, daß aus einem Mole Salz bei der jeweiligen Verdünnung x Mole Base und natürlich ebenfalls x Mole Säure entstehen, so bleiben $(1 - x)$ Mole Salz in nichthydrolysiertem Zustande zurück, oder aus c Molen (Molkonzentration im ccm) je das c -fache. Nimmt man weiter an, daß die starke Säure und das nichthydrolysierte Salz vollkommen, die hydrolytisch abgespaltene schwache Base neben ihrem Salze aber praktisch gar nicht elektrolytisch dissoziiert sind, so erhält man, da die Hydrolysenkonstante das Verhältnis aus dem Ionenprodukten des Wassers K_w zur elektrolytischen Dissoziationskonstanten der schwachen Base K_B ist, für diese Hydrolysenkonstante

$$\frac{K_w}{K_B} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-][\text{KatOH}]}{[\text{Kat}][\text{OH}^-]} = \frac{cx \cdot cx}{c(1-x)} = \frac{cx^2}{1-x} \text{ u. } K_B = \frac{K_w(1-x)}{cx^2}$$

Bei den Messungen an den angewendeten chlorreichen Aluminiumoxydsolen zeigten sich in der Tat die gefundenen Hydrolysenkonstanten und elektrolytischen Dissoziationskonstanten der schwachen Base als unabhängig von der Verdünnung konstant. Ob nun aber diese Anschauung von der Hydrolyse der kolloiden Elektrolyte auch auf die chlorarmen Ferri- und Chromoxydhydrosole ausgedehnt werden darf, die ja auch freie Salzsäure enthalten, möchte ich zunächst dahingestellt sein lassen, bis nähere Berechnungen aus den vorhandenen Zahlen eine Entscheidung erlauben. Vorläufig scheinen sie mir nur auf chlorreiche Oxydsol anwendbar zu sein; denn diese stehen eben den molekulardispersen Lösungen sehr nahe. Im Falle der hier untersuchten Aluminiumoxydsol besaß

auch die nach der ersten Berechnungsweise ermittelte Wanderungsgeschwindigkeit des Mizellkations eine normale Größe und zeigte mit wachsender Verdünnung einen nur schwach aufsteigenden Gang. Damit im engen Zusammenhang stehen wiederum die meist sehr kleinen Werte der Konstanten $\frac{1}{p}$ der Adsorptionsisotherme, die der kleinen Äquivalentaggregation entsprechen.

Die sehr ausgedehnten Untersuchungen McBains und seiner Schüler haben die Aufklärung des vollständigen Gleichgewichts in reinen Seifenlösungen verschiedener Konstitution und bei verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit von der Konzentration erbracht.

Die Messungen erstreckten sich zuerst auf die Hydrolyse reiner Seifenlösungen durch Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration und der katalytischen Wirkung auf Nitrosotriacetamin. Es hat sich dabei gezeigt, daß die Hydrolyse meist ungemein gering ist, und selbst in sehr verdünnten Lösungen die Hydroxylionenkonzentration $\frac{n}{1000}$ nicht übersteigt, auch mit steigender Temperatur kaum zunimmt. Die zu beobachtende starke Leitfähigkeit der Seifenlösungen beruht also auf der Leitfähigkeit der Seife selbst, nicht auf der des durch die Hydrolyse abgespaltenen Alkali.

Schon früher hatte Krafft versucht, durch Bestimmung der Siedepunkterhöhung des Wassers durch Seife das Molekulargewicht der Seife in wässriger Lösung zu messen. Er fand namentlich in konzentrierteren Lösungen keine meßbare Siedepunkterhöhung und schloß deshalb auf ein sehr hohes Molekulargewicht. McBain hat nun nachweisen können, daß die Beckmannsche Siedepunktmethode in diesem Falle nicht anwendbar ist, und ermittelte die Dampfdruckerniedrigung durch die Gefrierpunktsbestimmung nach Beckmann und eine Taupunktsbestimmungsmethode, die er eigens für diesen Zweck modifiziert und präzisiert hatte. Eine Beschreibung derselben würde hier zu weit führen. Hierdurch war es möglich an Seifenlösungen verschiedenster Konzentration einen wohldefinierten osmotischen Druck zu bestimmen. Im Verein mit den Leitfähigkeitsmessungen hat sich nun ergeben, daß wenigstens in konzentrierten Seifenlösungen nur die Hälfte des osmotischen Druckes einer Lösung eines gewöhnlichen Salzes gleicher Konzentration herrscht, während die Leitfähigkeit gleich der eines gewöhnlichen Salzes ist. Hieraus muß notwendig gefolgert werden, daß die Hälfte der Leitfähigkeit von einem negativ geladenen, also Anion herrührt, welches keinen osmotischen Druck ausübt, und dieses ist das kolloide Anion der Mizelle. Mit steigender Verdünnung nimmt allerdings dann der osmotische Druck zu, weil das Mizellion nach und nach in einfache Ionen aufgespalten, desaggregiert wird, mit steigender Temperatur neigt er zur Abnahme.

Nach dem, was ich unter Bezugnahme auf die Arbeiten von Perrin und The Svedberg über den osmotischen Druck von dispersen Phasen ausgeführt habe, kann allerdings die Annahme McBains über das Fehlen eines osmotischen Druckes der kolloiden Lösungsanteile nur sehr annähernd und im Vergleiche zu dem hohen osmotischen Drucke der molekulardispersen Anteile zutreffend sein.

Unter der Voraussetzung, daß die kolloiden Bestandteile in der Lösung keinen osmotischen Druck ausüben, kann man natürlich aus dem gemessenen osmotischen Druck einer Seifenlösung die Gesamtkonzentration der kristalloiden Bestandteile in dieser Lösung berechnen. In konzentrierten Seifenlösungen kann aber nur das Natrium- oder Kaliumion der einzige kristalloide Be-

standteil sein, weil der osmotische Druck ja nur die halbe Größe des nach der Leitfähigkeit zu erwartenden hat. Man erhält also dessen Konzentration in konzentrierten Lösungen schon allein aus der Taupunktsbestimmung und der Leitfähigkeitsmessung. Ja die Leitfähigkeitsmessung allein liefert unter gewissen Voraussetzungen über die Wanderungsgeschwindigkeit des Fettsäureanions denselben Wert für die Konzentration der Alkalikationen. Wenn man nun diese Berechnungen auf verdünntere Seifenlösungen überträgt, so ergibt sich keine Übereinstimmung zwischen Gesamtkristalloidkonzentration und Konzentration der Alkalikationen mehr, ein Umstand, der nur so zu erklären ist, daß außer den Natriumionen noch andere kristalloide Bestandteile vorhanden sind. Diese bestehen dann aus einfachen Fettsäureanionen und undissoziiertem, einfachem fettsauren Salz, während alle übrigen Lösungsbestandteile aggregierte Fettsäureanionen oder die Mizellionen und das aggregierte, undissoziierte Seifenmolekül sind. Es ist also unter gewissen Voraussetzungen möglich, durch Taupunktsbestimmung und Leitfähigkeitsmessungen allein die Konzentration aller Lösungsbestandteile zu ermitteln.

McBain hat sich aber nicht auf diese Messungen allein beschränkt, sondern hat noch andere Methoden zur Kontrolle herangezogen, um auch die Richtigkeit der genannten Voraussetzungen zu prüfen. Er maß mit Hilfe von Natrium- oder Kaliumamalgamelektroden direkt die Alkalikationenkonzentration in Seifenlösungen. Ferner trennte er durch Ultrafiltration von Seifenlösungen durch Filter, welche alle kolloiden Bestandteile, einschließlich der das Mizellion kompensierenden Alkalikationen, zurückhalten, die kristalloiden von den kolloiden Bestandteilen. Er erhielt somit auch direkt die Verteilung von Alkali auf das Mizellion, das einfache Fettsäureanion, das aggregierte fettsaure Salz und das einfache, undissoziierte fettsaure Salz. Die Ultrafiltration erlaubte ihm weiter die Messung des osmotischen Druckes, da dieser gleich ist dem Minimaldruck, unter dem die Filtration überhaupt stattfinden kann.

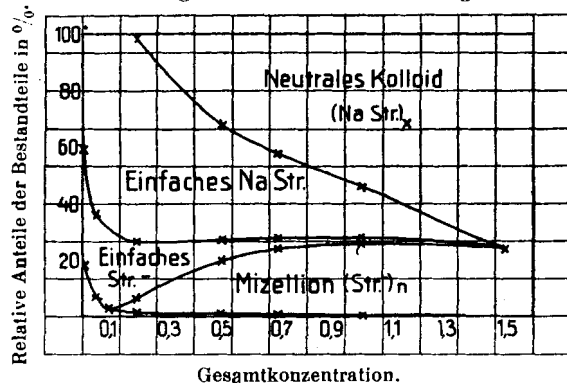
McBain übte nun aber seine Ultrafiltration nicht nur mit einem Ultrafilter aus, welches nur die kristalloiden Bestandteile durchläßt, sondern er benutzte auch Filter, welche außer diesen auch die Mizelle passieren läßt und nur das aggregierte, undissoziierte Salz zurückhält. Unter Einhaltung bestimmter Druckgrenzen konnte er somit auch durch Ultrafiltration die Seifenlösung in eine ganze Reihe von Bestandteilen zerlegen und deren Einzelkonzentrationen bestimmen. Es ist dabei bemerkenswert, wie gut die Zahlen aus diesen Kontrollbestimmungen mit den aus den direkten osmotischen und Leitfähigkeitsbestimmungen ermittelten übereinstimmen, ein Beweis für die Richtigkeit seiner Voraussetzungen und die Exaktheit seiner Messungen.

McBain konnte aber weiter mit Hilfe der Ultrafiltration die Hydratation des kolloiden Anteils ermitteln, indem er eine Bezugssubstanz z. B. zu einer Natronseife NaCl zusetzte, und die Lösung durch eine Membran filtrierte, welche nur die kristalloiden Bestandteile durchläßt. Die Größe der Zunahme der Konzentration dieser Bezugssubstanz im Filtrate über die in der ursprünglichen Lösung ist dann ein Maß für das vom Kolloid der Lösung entzogene Wasser. So fand er eine Hydratation beim Kaliumlaurat für 12–18° von 11,7 Molen Wasser auf 1 Äquivalent der Seife und beim Natriumoleat von etwa 9 Molen Wasser auf 1 Äquivalent Seife bei derselben Temperatur. Die Beweglichkeit des Mizellanions konnte aber noch durch Überführungsversuche in einem besonders für diesen Zweck konstruierten Apparate gemessen werden. Diese Messungen gaben wieder abnorm

hohe Beweglichkeitswerte, höhere, als sie sich für die einfachen Fettsäureanionen errechnen. McBain hat diesen Befund durch Anwendung des Stokes'schen Gesetzes über den Widerstand, den eine Kugel bei ihrer Bewegung durch ein Medium bestimmter Viscosität erfährt, erklären können. Es ist also auch hier wieder die Feststellung einer besonders großen Wanderungsgeschwindigkeit des kolloiden Ions möglich gewesen wie bei den Oxydsolen.

Alles in allem hat McBain Gleichgewichtsisothermen in verschiedensten Seifenlösungen aufstellen können, welche die Zusammensetzung derselben in Abhängigkeit von der Konzentration zeigen. Um Ihnen ein Bild von diesen Isothermen geben zu können, habe ich ein solches Diagramm hier skizziert. Dabei sei noch besonders

Zusammensetzung von Natriumstearatlösungen bei 90°.



darauf hingewiesen, daß diese Diagramme nicht nur die Konstitution der Seifenlösungen wiedergeben, sondern auch die der isotherm aus ihnen entstehenden Seifengallerten. Die starke Viscositätszunahme bei dem Übergange einer Seifenlösung in eine Gallerte, oder vielleicht besser gesagt, die Umwandlung einer Flüssigkeit in eine halbfeste, elastische Masse, die man gewiß treffend als Zustandsänderung auffassen darf, hat somit, wenn sie isotherm erfolgt, nicht die mindeste Änderung der physikalisch-chemischen Gleichgewichte im Systeme zur Folge. Das ist zweifellos eine äußerst wichtige Feststellung. Gewiß wird das gleiche auch beim isothermen Übergange einer Gelatinelösung in eine Gallerte der Fall sein.

McBain hat den Ausspruch getan, daß die Zahl der kolloiden Elektrolyte die der Kat- und Anionen zusammen übertreffen werde. Sicher kommen sie viel häufiger vor, als man annehmen sollte, ja vielleicht sind wir auf dem Wege, alle Hydrosole von diesem Gesichtspunkte auffassen zu müssen. Die Arbeiten Paulis und seiner Schüler und Zsigmondys über die Konstitution von Metallhydrosolen weisen zweifellos daraufhin. Aber nicht nur hochinteressante wissenschaftliche Probleme bieten diese Systeme selbst dar, sie sind auch bereits wissenschaftlich verwertet worden. Ich möchte nur in diesem Zusammenhange darauf hinweisen, daß Wintgen mit Hilfe seiner von mir beschriebenen Untersuchungen an Ferri- und Chromoxydsolen erfolgreiche Schlüsse hat ziehen können auf das Äquivalentaggregatgewicht der Gelatine, welche in Lösung mit Chromoxydsolen in ganz bestimmten Mengenverhältnissen ein Optimum der Fällung gibt. Es hat sich dabei stets die Zahl 3000 ergeben, eine Zahl, die bereits wiederholt auch auf anderem Wege gefunden wurde. Ich stehe nicht an, die Überzeugung auszusprechen, daß eine analoge Untersuchung der verschiedensten Gerblösungen, nicht zum wenigsten auch solcher organischer Stoffe sicher wichtige Aufschlüsse geben wird, und möchte nur in diesem Sinne darauf hin-

weisen, daß bekanntlich Tannin in Eisessiglösung das einfache Molekulargewicht zeigt, während es in Wasser das mehrfache Molekulargewicht zu besitzen scheint, ein Hinweis darauf, daß es in dieser Lösung aus aggregierten Molekülen besteht und zweifellos auch unter die kolloiden Elektrolyte zu rechnen ist.

Aber nicht nur die Kenntnis der Natur der Gerblösungen und die Theorie und Praxis des Gerbprozesses, auch unser Wissen von der Konstitution der Farbstofflösungen wird von derartigen Untersuchungen Nutzen ziehen, fungieren doch zum mindesten die sauren und basischen Farbstoffe in wässriger Lösung als kolloide Elektrolyte. Wenn wir aber auf diesem Wege zur Erkenntnis der Konstitution der Lösungen gelangt sind, so wird auch der Zeitpunkt nicht mehr fern sein, daß wir das theoretisch Erworbene in die Praxis umsetzen, d. h. nach rein wissenschaftlichen Gesetzen Gerbe- und Färbeprozesse und gewiß noch eine Reihe anderer Kolloide verwendender Industrien leiten und damit rationell und wirtschaftlich arbeiten lernen. Erfolgversprechende Anfänge sind z. B. von Wintgen bezüglich der schon oft versuchten, aber bisher noch nie sicher geglückten Eisen-gerbung bereits gemacht worden. [A. 242.]

Über den Mangel an technischem Denken in der Rechtspflege.

Von Prof. Dr. B. RASSOW, Leipzig.

(Eingeg. 29. Jan. 1926.)

Es ist von jeher die Klage der Führer der Industrie gewesen, daß die Gerichte kein hinreichendes Verständnis für technische, insbesondere chemische Fragen hätten, und daß daher großer Schaden in materieller und ideeller Beziehung angerichtet würde. Ich möchte nur daran erinnern, daß das Reichsgericht noch vor vierzig Jahren entschieden hat, daß die Entwendung von Leuchtgas kein Diebstahl sei, denn ein Gas sei keine „Sache“, und daß wenige Jahre später das Gleiche für die Entwendung von Elektrizität entschieden wurde! Ich sehe und höre noch die Entrüstung meines Vaters über derartige Fehlurteile; denn er war zwar auch Jurist und sogar Reichsgerichtsrat, aber er besaß das, was seinen Kollegen in den Strafsenaten fehlte: naturwissenschaftliche Bildung und wirtschaftliches Verständnis.

Da die formalistische geschulten Juristen auch den Diebstahl von Betriebsgeheimnissen nicht mit Hilfe des allgemeinen Strafgesetzes zu verfolgen vermochten, wurde im Jahre 1896 ein besonderes Gesetz zur Bekämpfung des unlauteren Wettbewerbes erlassen, das dann im Jahre 1909 durch ein verbessertes Gesetz gegen den unlauteren Wettbewerb ersetzt wurde. In § 17 dieses Gesetzes heißt es:

„Mit Gefängnis bis zu einem Jahre und mit Geldstrafe bis zu 500 Mark oder mit einer dieser Strafen wird bestraft, wer als Angestellter, Arbeiter oder Lehrling eines Geschäftsbetriebes Geschäfts- oder Betriebsgeheimnisse, die ihm vermöge des Dienstverhältnisses anvertraut oder sonst zugänglich geworden sind, während der Geltungsdauer des Dienstverhältnisses unbefugt an andere zu Zwecken des Wettbewerbes oder in der Absicht, dem Inhaber des Geschäftsbetriebes Schaden zuzufügen, mitteilt.“

„Gleiche Strafe trifft denjenigen, welcher Geschäfts- oder Betriebsgeheimnisse, deren Kenntnis er durch eine der in Absatz 1 bezeichneten Mitteilungen oder durch eine gegen das Gesetz oder die guten Sitten verstoßende eigene Handlung erlangt hat, zu Zwecken des Wettbewerbes unbefugt verwertet oder an andere mitteilt.“